

Издатель

ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»
Российская Федерация, г.Петрозаводск, пр.Ленина,33

Научный электронный журнал

ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

<http://ecopri.ru>

№ 2 (40). Июнь, 2021

Главный редактор

А. В. Коросов

Редакционный совет

В. Н. Большаков
А. В. Воронин
Э. В. Ивантер
Н. Н. Немова
Г. С. Розенберг
А. Ф. Титов

Редакционная коллегия

Г. С. Антипина
В. В. Вапиров
Т. О. Волкова
Е. П. Иешко
В. А. Илюха
Н. М. Калинкина
А. М. Макаров
А. Ю. Мейгал
В. К. Шитиков
В. Н. Якимов
A. Gugolek B.
J. B. Jakovlev
R. Krasnov
J. P. Kurhinen

Службы поддержки

А. А. Зорина
А. Г. Марахтанов
Е. В. Голубев
С. Л. Смирнова
Н. Д. Чернышева
М. Л. Киреева

ISSN 2304-6465

Адрес редакции

185910, Республика Карелия, г.Петрозаводск, пр. Ленина, 33. Каб. 453

E-mail: ecopri@psu.karelia.ru

<http://ecopri.ru>





УДК УДК 557.472, 572.486:575.5

ТЕХНОЛОГИЯ БИООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ (МОТОРНЫХ) МАСЕЛ

МОРОЗОВ
Николай Васильевич

доктор биологических наук, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, morozov_nv@mail.ru

ГАНИЕВ
Ильнур Махмутович

кандидат биологических наук, ФГБОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, ilnurgm-vgora@mail.ru

Ключевые слова:

отработанные моторные масла
биodeградация
углеводородоокисляющие микроорганизмы
консорциум
распылительно-отстойный биореактор
биотехнологическая схема

Аннотация: Для очистки производственных сточных вод, загрязненных полусинтетическим (Shell Helix HX7 Diesel 10W-40) и минеральными (И-40А, соляровое) маслами, спроектирован и создан распылительно-отстойный биореактор (РОБ) колонного типа с тремя равными зонами: 1–2 – зоны распыления, иммобилизации углеводородоокисляющих микроорганизмов (УОМ) и интенсивной биодеструкции загрязнений; 3 – зона отстоя и частичного биоокисления остаточных загрязнений. Используя РОБ в качестве основного аппарата, мы разработали биотехнологическую схему очистки со следующими сооружениями: приемник-осветлитель сточной жидкости, усреднитель-смеситель, биореактор, вторичный отстойник, дозаторы подачи УОМ, биогенных элементов и индуцирующих соединений, насос подачи сточной жидкости, откачка очищенной воды в усреднитель-смеситель, а биомассы микроорганизмов в дозатор. Установлено, что при непрерывном режиме очистки сточной жидкости с отработанными смазочными маслами 25, 50, 75, 100 и 200 мг/дм³ в РОБ со скоростью 0.7–0.8 л/мин (при давлении потока до 3.0 атм.), обеспечении температуры среды от 19 до 26 °С, pH – от 6.0 до 8.0, исходного содержания растворенного кислорода 1.5–3.0 мг/дм³, биогенных элементов в пределах 20–50 мг/дм³, индуцирующих веществ до 35 × 10⁶ М, УОМ от 101 × 10⁶ до 106 × 10⁶ кл/см³ достигается очистка на 92.0–99.6 % (в зависимости от вида загрязнения). Остаточное количество масел в очищенном стоке укладывается в норму оборотного водоснабжения и отвода в открытые водные источники без ущерба их экологическому состоянию.

© Петрозаводский государственный университет

Получена: 22 апреля 2021 года

Подписана к печати: 24 июня 2021 года

Введение

Смазочные масла, как товарные, так и отработанные, представляют собой существенную экологическую опасность (Андрианова и др., 2004). Известно, что 1 литр отработанного моторного масла, вылитого в почву, делает непригодным 100–1000 тонн грунтовых вод (Евдокимов, 2005), в том же количестве она становится источником масляного пятна на поверхности воды площадью почти 1 га или приводит в непригодное состояние миллион литров питьевой воды (Экоиндустрия, 2006). Подробный анализ состояния утилизации отработанных смазочных масел в России и других странах показывает, что 15–20 % накопленных масел используется для нужд производств (Черножуков, 1957; Петров, 1984; Поташников, 2004; Касицкая и др., 2007), часть сжигается (Евдокимов, 2005; Черножуков, 1957; Петров, 1984), а основная масса отводится в природные водоемы (Поташников, 2004; Morozov, Ganiev, 2016; Ganiev et al., 2019), ухудшая качество воды и нарушая деятельность организмов водных экосистем (Поташников, 2004; Муратова, Плешакова 1996; Липунов, 2015).

Наиболее приемлемый путь в ликвидации отработанных смазочных масел в разнообразных сточных водах – метод биологической очистки, основанный на естественном процессе самоочищения с участием гетеротрофных микроорганизмов (ГМ): бактерий, актиномицетов, микроскопических грибов, дрожжей и др. (Morozov, Ganiev, 2016; Тимергазина, Переходова, 2012).

Несмотря на известность факта, работы по созданию приемлемых для этой цели установок и технологических схем очистки маслосодержащих сточных вод с использованием аборигенных или отселектированных микроорганизмов решены крайне недостаточно.

Цель настоящей работы – разработка биотехнологии очистки сточных вод промышленных предприятий, сельскохозяйственных и бытовых объектов, загрязненных отработанными моторными маслами (минеральные, полусинтетические и синтетические) до норм оборотного водоснабжения.

Для достижения поставленной цели были определены следующие конкретные задачи:

1. Спроектировать и изготовить распылительно-отстойный биореактор (РОБ) для очистки маслосодержащих сточных вод отдельного производства производительностью до 800 дм³/час.

2. Разработать биотехнологическую схему очистки сточных вод, загрязненных отработанными смазочными маслами, на основе вновь созданной блочной модули с использованием консорциума углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) в изменяющихся условиях среды.

3. Провести полупроизводственные испытания с выведением технологической схемы на режим очистки с получением основных параметров, позволяющих обезвреживание любых маслосодержащих стоков до норм оборотного водоснабжения.

Материалы

Объектом исследования служили маслосодержащие сточные воды в составе: 1) полусинтетическое дизельное топливо марки Shell Helix NX7 Diesel 10W-40 (Великобритания, Нидерланды); 2) индустриальное минеральное масло И-40А и соляровое масло (Россия).

Углеводородокисляющие микроорганизмы (УОМ), включающие девять штаммов, принадлежат к родам: *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Clostridium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* и *Pseudomonas* (Жукова, Морозов, 2010). Бактерии выделены из сточных вод цеха нейтрализации и очистки производственных стоков АО «Казаньоргсинтез», идентифицированы до вида секвенированием последовательности ампликана генома 16S рибосомальной РНК (Определитель..., 1997; Зернов и др., 2005) (депонированы в музее штаммов Федерального центра токсикологической, радиационной и биологической безопасности (ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ»). Последние объединены в консорциум по совместимости между собой и обеспечивают биodeградацию широкого класса углеводородов: n-алканы, ароматические, полициклические углеводороды, асфальтены и амоны, включая минеральные и полусинтетические масла различных производств. Биомассу УОМ для заражения сточных вод в процессе очистки получали из чистых изолятов на жидкой среде Мюнца (Среда Мюнца, состав (г/л): (NH₄)₂HPO₄ – 2.0; K₂HPO₄ – 1.0; KNO₃ – 1.0; MgSO₄ × 7H₂O – 0.2; NaCl – 0.2; FeCl₂ – следы; вода водопроводная – 100 см³; вода дистиллированная – 900 см³; pH – 7.2) с добавлением вазелинового масла (0.5 % по объему).

Воду загрязняли маслами из расчета 25, 50, 75, 100, 200 мг/дм³ и консорциумом углеводородокисляющих микроорганизмов 10¹ × 10⁶ – 10⁶ × 10⁶ кл/см³. Количество био-

генных элементов в соотношении БПК₅:N:P или 100:20:5 составляло от 20 до 50, фосфор (суперфосфат) в пределах 5–15 мг/см³. Индуцирующие вещества: аланин, валин, мальтоза, глюкоза, α-кетоглутаровая и янтарная кислоты в соотношении 1:1:1:1:1 с общей концентрацией 35 × 10⁶ М.

Методы

Оценку очистки воды от отработанных масел по принятой схеме проводили по следующим параметрам: число микроорганизмов методом титра (разведений) и по изменению оптической плотности; остаточного количества нефтепродуктов (на КН-2М); растворенного кислорода (O₂); химического потребления кислорода (ХПК); нитрит-иона (NO₂⁻); нитрат-иона (NO₃⁻); аммонийного азота (NH₄⁺); сульфат-иона (SO₄²⁻) гостированными химическими и биологическими методами (ПНД Ф 14.1.272-2012; ПНД Ф 14.1:2.100-97; ПНД Ф 14.1:2.101-97; ПНД Ф 14.1:2.159-2000; ПНД Ф 14.1:2.4.262-10; ПНД Ф 14.1:2:4.3-95; ПНД Ф 14.1:2:4.4-95).

Повторность испытаний технологической схемы очистки составляла не менее 5 раз, анализов – 3-кратная.

Статистическую обработку полученных данных проводили в компьютерной программе Microsoft Office 2010 (Word и Excel) с использованием дополнительной функции

«анализ данных». Оценка достоверности различий полученных совокупностей результатов была выполнена с применением *t*-критерия Стьюдента с уровнем достоверности 95 %.

Результаты

Очистке подвергали смешанные сточные воды с отработанными смазочными маслами производства ООО «НПО Нефтепромхим» г. Казань со следующими химическими показателями: T° – 19-26 °С, pH – 6.0–8.5, содержание растворенного кислорода в пределах 1.5–3.0 мг/дм³, ХПК – от 460 до 1200 мг/дм³, NH₄⁺ – от 0.16 до 1.4 мг/дм³, NO₂⁻ – 4.9–32.0 мг/дм³, NO₃⁻ – 3.2–37.6 мг/дм³, SO₄²⁻ – 15–45 мг/дм³, общее количество нефтепродуктов (отработанные смазочные масла) в пределах 25–200 мг/дм³.

Для обезвреживания сточной жидкости принята технологическая схема, включающая (рис. 1): 1 – приемник-осветлитель сточных вод; 2 – усреднитель-смеситель; 3 – биореактор; 4 – дозаторы: 4а – с углеводородоокисляющими микроорганизмами; 4б – с биогенными элементами; 4в – с индуцирующими соединениями; 5 – вертикальный отстойник; 6, 7, 8 – насосы подачи и откачки сточной жидкости, очищенной воды и биомассы микроорганизмов.

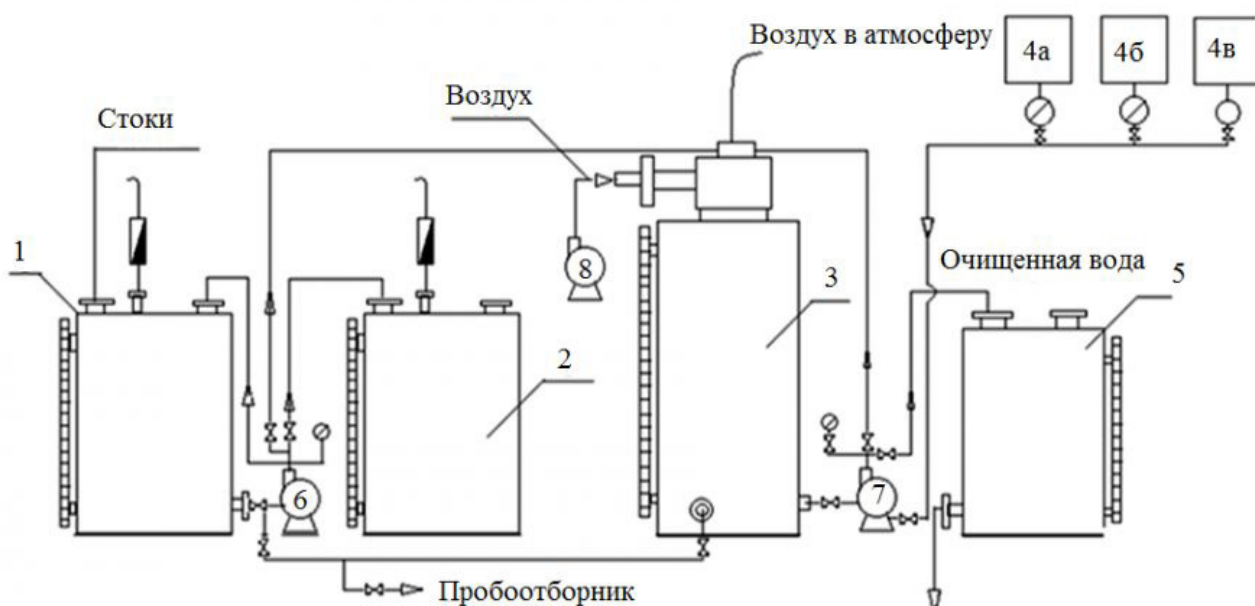


Рис. 1. Технологическая схема биологической очистки сточных вод от отработанных смазочных масел
Fig. 1. Technological scheme of biological wastewater treatment from used lubrication oils

В качестве основного сооружения в схеме использовали распылительно-отстойный биореактор. Он выбран на основе модульного принципа, позволяющего формировать основное сооружение из типового оборудования химических производств. РОБ спроектирован и изготовлен в виде колонны цилиндрической формы диаметром 500 мм и высотой 3200 мм (рис. 2). По высоте колонна разделена на три равных части. Верхняя – зона распыления с входящими патрубками подачи сточной жидкости и полуконусной форсункой. Она соединена с патрубком подачи сточной жидкости и вмонтирована в верхней зоне цилиндра посередине. Средняя – зона иммобилизации и интенсивной биодеструкции загрязнений УОМ по высоте 1.0 м заполнена кольцами Рашига. Нижняя – зона отстоя и частичного окисления остаточных загрязнений в очищаемом стоке.

По принятой схеме механически очищенная вода от грубых примесей, крупных и мелкодиспергированных частиц поступает в приемник-осветлитель (1), далее в усреднитель-смеситель (2) и подвергается корректировке исходной нагрузки по химическому потреблению кислорода (ХПК). Сбалансированный по органическим веществам (нагрузке) сток далее центробежным насосом (6) подается в распылительно-отстойный биореактор (3) – через центральный патрубок в форсунку. Одновременно в этот поток из дозаторов (4а, 4б и 4в) поступает суспензия УОМ, биогенные элементы и индуцирующие соединения. Поток сточной жидкости со всеми компонентами распыляется до получения тумана, т. е. образуется мелкодиспергированные частицы с размером до 30 микрон. В зоне истечения воды из приточного патрубка, где происходят максимальные градиенты скорости и сдвиговых напряжений, вызванных распылением сточной жидкости с композиционными соединениями (биогенные, индуцирующие вещества) и микроорганизмами, через форсунку (давление до 3 атм. и скорости потока 0.7–0.8 дм³/мин), осуществляется разрыв мицеллярных оболочек на каплях эмульгированных отработанных смазочных масел, имеющих в сточной жидкости. В результате по всей длине цилиндра 1.0 м образуется зона интенсивного перемешивания, которая обеспечивает образование большой развитой поверхности контакта компонентов сточной жидкости и микроорганизмов с распыленными в потоке загрязняющими компонентами. Таким образом, благодаря созданию

оптимальной среды для УОМ (смазочные масла, биогенные, индуцирующие соединения, pH и т. д.) и активного перемешивания их со стоком в зоне распыления достигается высокая интенсивность деструкции масел и других сопутствующих веществ.

По мере выхода из 1-й зоны мелкодиспергированный туман сгущается в виде мелких капель, проходит во вторую зону биореактора. Накапливаясь постепенно в этой зоне, очищаемая вода орошает кольца Рашига и контактирует с развитой на ее поверхности биопленкой, образованной консорциумом УОМ. Последнее достигается в результате длительного орошения колец смесью сточной жидкости и углеводородокисляющих микроорганизмов. Проходя данную зону, сточная жидкость освобождается от основной нагрузки масел в процессе их ускоренной биодеградациии.

Далее сток поступает в 3-ю зону биореактора – зону отстоя и частичного доокисления остаточных загрязняющих веществ. Время пребывания сточной жидкости в зоне колеблется от 30 до 40 мин.

По завершении времени выдержки стока РОБ в 1.5 часа очищенная вода центробежным насосом откачивается вновь в РОБ и подвергается 1.5-часовой рециркуляции. С завершением времени дополнительной доочистки отводится в следующий ступень – во вторичный вертикальный отстойник и отстаивается 1.5–2.0 часа.

По достижении времени осветленная часть очищаемой воды возвращается в усреднитель-смеситель (2) для корректировки нагрузки в исходной сточной жидкости, подаваемой на очистку, а избыток поступает в обратное водоснабжение предприятия. Биомасса УОМ, выросшая в процессе обезвреживания масел и других сопутствующих веществ в стоке, собирается в приемнике вторичного отстойника. Далее она по мере накопления откачивается насосом (7) в дозатор микроорганизмов и используется в очистке новой порции сточной жидкости.

Ниже описываются результаты полупромышленных испытаний принятой схемы очистки сточных вод, загрязненных полусинтетическим и минеральным маслами.

Как отмечено выше, опыты выполнены указанными загрязнениями с исходной нагрузкой 25, 50, 75, 100 и 200 мг/дм³ (фактическое содержание отработанного смазочного масла после смешивания со сточной водой, среднее из трех определений: 65.5, 169.0 и 261.7 мг/дм³ соответственно).

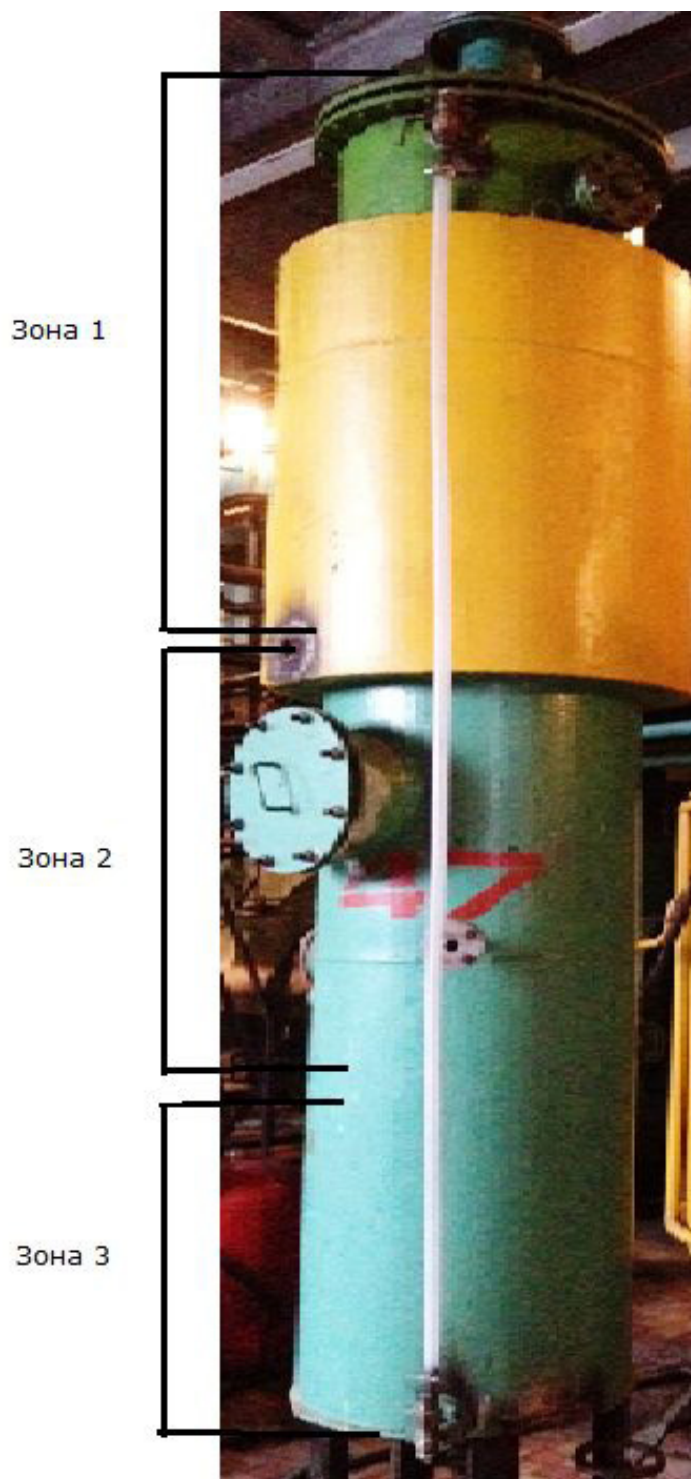


Рис. 2. Распылительно-отстойный биореактор

Fig. 2. Spray and lagoon bioreactor

Оценка работы схемы по очистке стока, загрязненного полусинтетическим дизельным топливом (ПСДТ), выявила, что степень интенсивности биодеструкции находится в промежутке 3–5 часов (в пределах данных нагрузок). Это наглядно иллюстрирует динамика снижения химического потребления кислорода в процессе биоочистки (рис. 3).

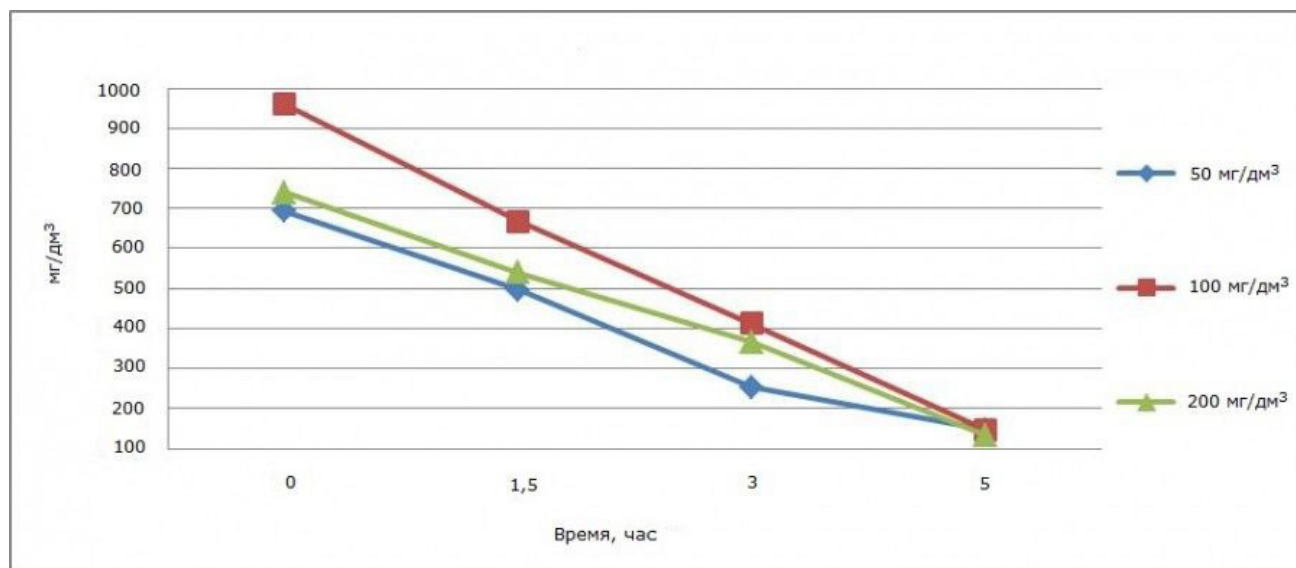


Рис. 3. Динамика химического потребления кислорода в процессе очистки сточной жидкости от отработанного полусинтетического дизельного топлива Shell Helix HX7 Diesel 10W-40: 1 – 50 мг/дм³; 2 – 100 мг/дм³, 3 – 200 мг/дм³

Fig. 3. Dynamics of chemical oxygen consumption in the process of wastewater treatment from spent semi-synthetic diesel fuel Shell Helix HX7 Diesel 10W-40: 1 – 50 mg/dm³; 2 – 100 mg/dm³, 3 – 200 mg/dm³

Как видно из рис. 3, в биореакторе за 1.5 часа контакта загрязнения с заданным количеством углеводородокисляющих микроорганизмов значение ХПК падает от 30 до 45 %. Дополнительная рециркуляция сточной жидкости с выдержкой тех же параметров (число УОМ в пределах 101 × 106 – 106 × 106 кл/см³, биогенные элементы до 30 и индуцирующие вещества в 5.0 мг/дм³), длительностью 1.5 часа позволяет снять содержание ХПК на выходе из биореактора еще на 40–45 % (загрязнения от 65.5 до 169.0 мг/дм³), 40–50 % при содержании масла в стоке 261.7 мг/дм³.

Двухчасовой отстой, предусмотренный технологией очистки и сопровождаемый биоокислением остаточных количеств масел (по вариантам), позволяет снижать ХПК до 146.7 мг/дм³.

Достоверное снижение концентрации полусинтетического дизельного топлива ($p \leq 0.05$) в сточной жидкости при ее очистке составляло с: содержанием масла в исходном принятом технологическом стоке 65.4±0.6 мг/дм³ 98.04 %, 161.7±4.8 мг/дм³ – 78.6–87.4 % и 277.4±2.23 мг/дм³ – 96.8 % соответственно.

Результаты испытаний характеризуют стабильную работу схемы по обезвреживанию загрязнения. Это согласуется с динамикой содержания растворенного кислорода (O₂) в процессе очистки воды от ПСДТ.

Количество O₂ изменяется обратно про-

порционально к изменению значения ХПК. Несколько уменьшаясь в начале эксперимента, его содержание возрастает по мере уменьшения исходного загрязнения (для 50 мг/дм³ – от 0.78 до 0.68; 100 мг/дм³ – от 0.55 до 1.01; 200 мг/дм³ – от 0.73 до 0.79 мг/дм³) (рис. 4).

Наблюдаемое указывает на то, что в первой зоне контакта биореактора, где происходит распыление сточной жидкости со всеми компонентами, растворенный в воде кислород вовлекается на биодеструкцию загрязнения более полно, а далее по мере уменьшения концентрации масла в потоке несколько возрастает и остается на стабильном уровне, обеспечивая окислительные процессы.

В целом, как видно из результатов испытаний, биотехнологическая схема очистки с включением сооружений: приемника-осветлителя стоков, усреднителя-смесителя, биореактора и вторичного отстойника и с регулируемой подачей расчетного количества ассоциации углеводородокисляющих микроорганизмов, биогенных элементов и индуцирующих веществ обеспечивает снятие исходного загрязнения до 98.04 %. Это достигается при режиме подачи сточной жидкости в установку – 0.7–0.8 дм³/мин (при давлении потока 3.0 атм.), обеспечении температуры среды – от 20 до 26 °С, pH – от 6.0 до 8.0 и исходного содержания растворенного кислорода (O₂) – от 1.5 до 3.0 мг/дм³.

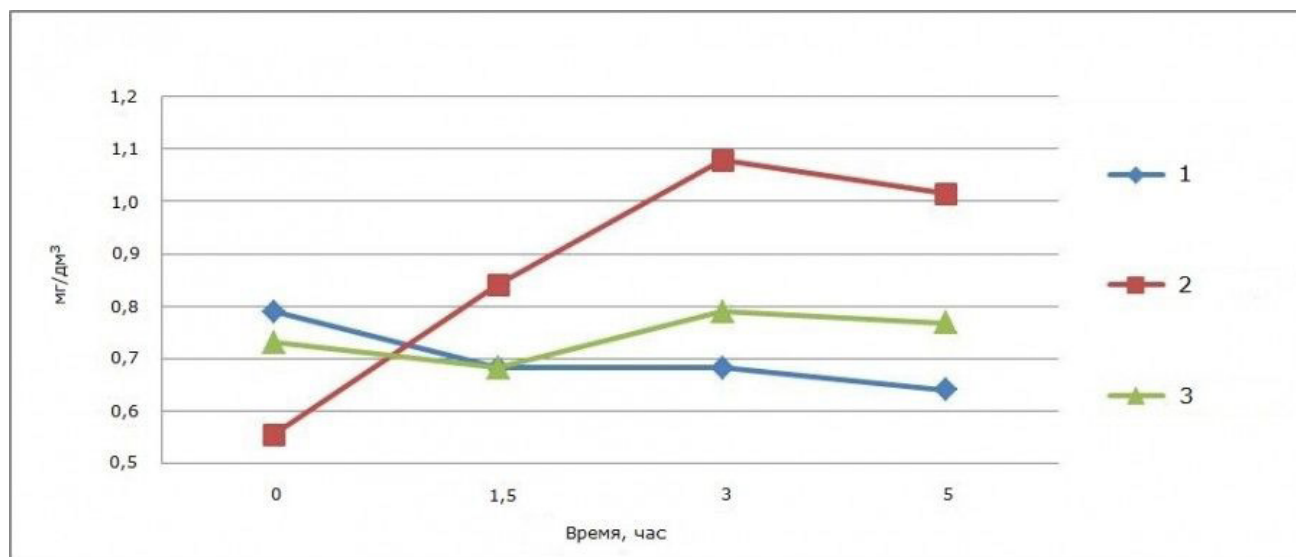


Рис. 4. Динамика растворенного кислорода в процессе очистки воды от полусинтетического масла Shell Helix HX7 Diesel 10W-40: 1 – 50 мг/дм³; 2 – 100 мг/дм³, 3 – 200 мг/дм³

Fig. 4. Dynamics of dissolved oxygen during water treatment with semi-synthetic oil Shell Helix HX7 Diesel 10W-40: 1 – 50 mg/dm³; 2 – 100 mg/dm³, 3 – 200 mg/dm³

В следующих сериях испытаний очистке подвергали сточные воды, загрязненные соляровым и минеральным маслом И-40. Применение их в различных отраслях промышленности и быта в десятки раз превышает показатели полусинтетических и синтетических масел (Морозов и др., 2019). В этой связи разработка биотехнологии очистки стоков, загрязненных минеральными маслами (локальных и других), имеет чрезвычайное значение. В этом плане наши исследования носят квалифицированный характер, т. е. завершающий с предложением внедрения разработанной нами технологии в практику очистки маслозагрязненных сточных вод повсеместно.

Очистке подвергали сточные воды, загрязненные вышеназванными маслами в количествах 25, 50, 75, 100 и 200 мг/дм³. Режим выбран прежний со следующими параметрами: рН 6.5–6.9, температура среды 19–21 °С, число углеводородных микроорганизмов 101×10^6 – 106×10^6 кл/см³, обеспеченность растворенным кислородом в пределах 1.5–3.0 мг/дм³, количество биогенных элементов (N, P, K) суммарно не выше 50 мг/дм³, индуцирующие вещества до 35×10^6 М.

В первой серии испытаний очищали сточную воду с содержанием И-40А 25 мг/дм³. Опыт показал, что биодеструкция минерального масла в биореакторе протекала в полной мере, что указывает на уменьшение ХПК в 6.5 раза (361.4 до 55.6 мг/дм³), биогенных элементов: NO₂- с 210.8 до 0.96, аммонийного азота с 33.1 до 27.6 мг/дм³.

После 3-часового контакта загрязнения с УОМ эти показатели, после отстоя во вторичном отстойнике, упали: ХПК до 22.4, сумма неорганического азота (NH₄⁺, NO₂⁻ и NO₃⁻) с 50 до 0.45, а SO₄²⁻ с 45 до 13 мг/дм³. При этом количество остаточного неокисленного минерального масла в очищенном стоке не превышало санитарные нормы сброса в водоем (0.26 мг/дм³).

Опыты с соляровым маслом 50, 75, 100 и 200 мг/дм³ выявили, что принятая технология биоочистки позволяет значительно снять загрязнение в очищенном стоке. Хотя по составу оно включает трудноокисляемые соединения – ароматические, полициклические углеводороды и др. (Ganiev et al., 2019). Степень очистки, выраженная ХПК и БПК₅ (биохимическое потребление кислорода), показала, что значения эти снижаются из ступени в ступень, доходя до максимума к 5-му часу контакта (рис. 5).

Как видно из рисунка, наибольший спад значений ХПК и БПК₅, а соответственно исходного загрязнения обеспечивается в биореакторе, где окислительные процессы выражены стабильно высоко. За 3 часа контакта стока с участвующими в биодеструкции углеводородокисляющими микроорганизмами сокращение солярового масла в вариантах с исходным загрязнением 50–100 мг/дм³ варьирует между 70.0–73.6 %, а 200 мг/дм³ до 64.0 %. Дальнейший отстой во вторичном отстойнике длительностью два часа обеспечивает очистку еще на 20–25 %.

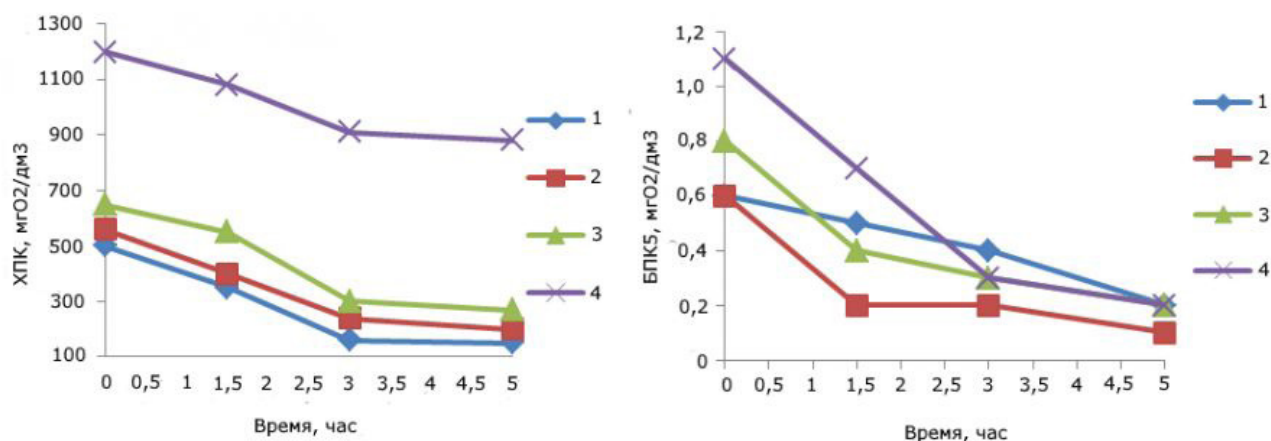


Рис. 5. Изменение значений ХПК и БПК₅ в очищаемом стоке с отработанным соляровым маслом в 50 мг/дм³ (1), 75 мг/дм³ (2), 100 мг/дм³ (3), 200 мг/дм³ (4)

Fig. 5. Change of COC and BOC₅ values in treated sewage with used solar oil in 50 mg/dm³ (1), 75 mg/dm³ (2), 100 mg/dm³ (3), 200 mg/dm³ (4)

В итоге при фактическом содержании солярового масла в очищенном стоке от 65 до 277 мг/дм³ (заданные варианты 50, 75, 100 и 200 мг/дм³) испытанная схема за 5 часов контакта с окисляющей микрофлорой обеспечивает обезвреживание локальных сточных вод до норм оборотного водоснабжения. В процентном отношении уровень достоверности очистки сточной жидкости от солярового масла в серии испытаний $p \leq 0.05$ составил от 85.6 до 96.4 %.

Обсуждение

Для традиционных схем очистки, используемых в настоящее время на предприятиях отраслей нефтепереработки и нефтехимии (Морозов и др., 2015), длительность подготовки подобных сточных вод колеблется от 16 до 20 часов. При этом сток проходит предварительное 3–5-кратное разбавление и первичный отстой 1.5–2.0 часа до подачи в сооружения биоочистки, а степень обезвреживания не превышает 75–78 %. Это достигается благодаря использованию значительных ресурсов (разбавляющей воды, активного ила, реагентов и электроэнергии). Велики здесь эксплуатационные расходы, которые требуют больших затрат по содержанию многочисленных сооружений, которые занимают большие площади для размещения. При этом еще остаются не решенными вопросы доочистки вод с доведением остаточных количеств углеводородов в очищенной воде до санитарных норм отвода в открытые водные источники. Что касается использования вод после вторичного отхода, то они непригодны в оборотном водоснабжении предприятия.

Предлагаемая нами биотехнология очистки нефте- и углеводородосодержащих сточных вод с управляемым использованием УОМ для окисления нефтяных и приравненных к ним загрязнений компактна в размещении, а следовательно занимает ограниченную площадь, даже при применении для очистки больших объемов сточных вод. Она может быть применена для широкого круга предприятий, где имеются нефтезагрязненные сточные воды.

Дешевизна в эксплуатации выделяет ее в передовые, может быть использована во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства и быта и в любой климатической зоне.

Заключение

В результате детальных исследований разработана уникальная биотехнология очистки сточных вод, загрязненных отработанными смазочными маслами разнообразной природы, работающая в изменяющихся условиях среды. Схема укомплектована вновь созданной установкой – биореактором (колонного типа высотой до 3.2 м, состоит из трех равных зон и участков, иммобилизованных углеводородокисляющими микроорганизмами, распылителя поступающего потока, доводя его до мелкодиспергированных частиц ≥ 30 микрон и образования развитой и активной поверхности контакта), которая обеспечивает интенсивную биодеструкцию масел по всей высоте установки, переводя загрязнение из малоокисленного в промежуточное и далее в конечные продукты окисления.

Выяснено, что при скорости потока сточной жидкости 0.7–0.8 м/сек с сбалансированным количеством биогенных элементов (от 20 до 50 мг/дм³), индуцирующих веществ в 35×10^6 М числа, углеводородокисляющих микроорганизмов (101×10^6 – 106×10^6 кл/см³) и при времени контакта загрязнений с микрофлорой 2.5–5.0 часа степень обезвреживания исходных стоков достигается до норм оборотного водоснабжения и отвода их в открытые водные источники без ущерба их экологическому состоянию (0.29 мг/дм³).

Рекомендуемая биотехнология очистки маслосодержащих сточных вод модульного типа включает приемник сточных вод, усреднитель стоков до заданной нагрузки по химическому потреблению кислорода, биореактор с дозирующим устройством биогенов, индуцирующих соединений и УОМ, вторичный отстойник и насосы оборотного водоснабжения подачи, сточной жидкости

от одного сооружения в другое и образованной биомассы в дозатор. Легко собирается на любой площадке и может быть пущена на эксплуатацию в короткие сроки и малозатратно. Она может быть принята для очистки как локальных, так и смешанных сточных вод различных отраслей промышленности, сельского хозяйства и быта, причем на любую производительность, путем включения двухступенчатых биореакторов. При включении последнего можно исключить рециркуляцию сточной жидкости. Это позволяет сократить время контакта с окисляющей отселектированной углеводородокисляющей микрофлорой, повысить производительность очистки маслосодержащих сточных вод, а главное – добиться биодеструкции полусинтетических и минеральных масел разнообразной природы до конечных продуктов окисления.

Библиография

- Андрианова Н., Жалнина Л., Рощина Н. Количественный учет нефтепродуктов на АЗС. Расчет акцизов // Экономика и жизнь. 2004. № 37. URL: <http://base.garant.ru/4007974/#friends> (дата обращения: 15.02.2020).
- Евдокимов А. Ю. Утилизация отработанных смазочных материалов: технологии и проблемы // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 2. С. 9–11.
- Зернов Ю. П. Использование рестрикционного анализа амплифицированного гена 16S РНК для индентификации микроорганизмов на примере бактериальных продуцентов термостабильной щелочной фосфатазы // Биотехнология. 2005. №6. С. 3–11.
- Касицкая Л. В., Саркисов Ю. С., Горленко Н. П., Копаница Н. О., Кудяков А. И. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве. Томск: СТТ, 2007. 292 с.
- Липунов И. Н. Очистка сточных вод в биологических реакторах с биопленкой и активным илом (расчет биофильтров и аэротенков): Учебное пособие. Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2015. 110 с.
- Определитель бактерий Берджи : В 2 т. / Под ред. Дж. Хоулта и др.; Пер. с англ. под ред. акад. РАН Г. А. Заварзина. 9-е изд. М.: Мир, 1997. 429 с.
- Морозов Н. В., Ганиев И. М., Галлямова И. Н. Ресурсосберегающая биотехнология очистки сточных вод от отработанных смазочных масел предприятий промышленности до норм оборотного водоснабжения // Научные разработки: евразийский регион: Международная научная конференция теоретических и прикладных разработок. М.: Инфинити, 2019. С. 191–197.
- Морозов Н. В., Ганиев И. М., Зиннатов Ф. Р., Хадиева Г. Ф. Разработка биотехнологии применения органических сорбентов для активации и ускорения биодеградациии трансформаторного и дизельного масел // Биотехнология: состояние и перспективы развития: VIII Московский международный конгресс. М., 2015. Ч. 2. С. 336–338.
- Жукова О. В., Морозов Н. В. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями – сорбентами при снятии локального нефтяного загрязнения // Вестник ТГГПУ. 2010. № 3 (21). С. 99–106.
- Муратова А. Ю., Плешакова Е. В. Микробиологическая очистка в защите окружающей среды от нефтяных загрязнений // Проблемы изучения биосферы: Тезисы докладов Всероссийской конференции. Саратов, 1996. С. 107–108.
- Петров А. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
- Поташников Ю. М. Утилизация отходов производства и потребления: Учебное пособие. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2004. 107 с.
- ПНД Ф 14.1.272-2012. Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. М.: Изд-во стандартов, 2012. 22 с.
- ПНД Ф 14.1:2.100-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 1997. 16 с.

- ПНД Ф 14.1:2.101-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом . М.: Изд-во стандартов, 1997. 20 с.
- ПНД Ф 14.1:2.159-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом . М.: Изд-во стандартов, 2000. 14 с.
- ПНД Ф 14.1:2.4.262-10. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера . М.: Изд-во стандартов, 2010. 26 с.
- ПНД Ф 14.1:2:4.3-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса . М.: Изд-во стандартов, 1995. 22 с.
- ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой . М.: Изд-во стандартов, 1995. 18 с.
- Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 15.
- Черножуков Н. И. Значение химического состава масел в практике их производства и эксплуатации // Химический состав и эксплуатационные свойства смазочных масел. М., 1957. С. 5–24.
- Экоиндустрия. Моторные масла и экология // Аналитический портал химической промышленности. Новые химические технологии, 2006. . URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=329 (дата обращения: 10.02.2020).
- Ganiev I. M., Morozov N. V., Muhametzyanova A. S. Biodestruction of lubricated motor oils in sewage water with the use of pilot biological installation // J. Mater. Environ. Sci. 2019. Vol. 10. № 6. P. 526–532.
- Morozov N. V., Ganiev I. M. Microbiological removal of engine oils from natural water using plant-derived sorbents // Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences. 2016. Vol. 7. № 5. P. 1728–1735.

TECHNOLOGY OF BIOLOGICAL TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM USED LUBRICATING (MOTOR) OILS

MOROZOV
Nikolay Vasilyevich

Doctor of Biological Sciences, Kazan National Research Technological University, morozov_nv@mail.ru

GANIEV
Ilnur Mahmutovich

Ph. D., Kazan (Volga region) Federal University, ilnurgm-vgora@mail.ru

Keywords:
used motor oils
biodegradation
hydrocarbon-oxidizing
microorganisms
consortium
spray-deficient
bioreactor
biotechnology scheme

Summary: For the treatment of industrial wastewater contaminated with semi-synthetic (Shell Helix HX7 Diesel 10W-40) and mineral (I-40A, solar) oils, a column-type spray-resistant bioreactor (SRB) with three equal zones was designed and developed: 1–2 – zones of spraying, immobilization of hydrocarbon-oxidizing microorganisms (HOM) and intensive biodestruction of contaminants; 3 – zone of sedimentation and partial biooxidation of residual contaminants. Using SRB as the main apparatus developed biotechnology scheme of treatment with the following facilities: receiver clarifier waste liquid, medium-mixer, bioreactor, secondary settling tank, dispensers HOM, biogenic elements and inducing compounds, wastewater pump, pumping treated water into the medium-mixer, and the biomass of microorganisms in the dispenser. It was found that in the mode of continuous stage wastewater with used lubricants 25, 50, 75, 100 and 200 mg/dm³ in the SRB at a rate of 0.7–0.8 dm³/min (at a flow pressure up to 3.0 atm.), providing a medium temperature of 19 to 26 °C, pH – from 6.0 to 8.0, the initial content of dissolved oxygen 1.5–3.0 mg/dm³, nutrients within 20–50 mg/dm³, inducing substances up to 35×10⁶ M, HOM from 101×10⁶ to 106×10⁶ kl/dm³ and achieved purification at 92.0–98.6 % (depending on the type of contamination). The remaining amount of oils in the treated effluent is stacked in the norm of water recycling and diversion to open water sources without damaging their ecological condition.

Received on: 22 April 2020

Published on: 21 June 2021

References

- Andrianova N. Zhalnina L. Roschina N. ZS. Quantitative accounting of petroleum products at gas stations. Excise taxes calculation of Russia, *Ekonomika i zhizn'*. 2004. No. 37. URL: <http://base.garant.ru/4007974/#friends> (data obrascheniya: 15.02.2020).
- Chernozhukov N. I. Value of chemical composition of oils in practice of their production and operation// *Himicheskiy sostav i ekspluatatsionnye svoystva smazochnyh masel*. M., 1957. P. 5–24.
- Determinant of Bergie bacteria: V 2 t., Pod red. Dzh. Houlta i dr.; Per. s angl. pod red. akad. RAN G. A. Zavarzina. 9-e izd. M.: Mir, 1997. 429 p.
- Evdokimov A. Yu. Used lubricants utilization: technologies and problems, *Zaschita okruzhayushey sredy v neftegazovom komplekse*. 2005. No. 2. P. 9–11.
- Ganiev I. M., Morozov N. V., Muhametzyanova A. S. Biodestruction of lubricated motor oils in sewage water with the use of pilot biological installation, *J. Mater. Environ. Sci.* 2019. Vol. 10. No. 6. P. 526–532.
- Kasickaya L. V. Sarkisov Yu. S. Gorlenko N. P. Kopanica N. O. Kudyakov A. I. Peat resources of the Tomsk region and ways of their use in construction. Tomsk: STT, 2007. 292 p.
- Lipunov I. N. Wastewater treatment in biological reactors with biofilm and activated sludge (calculation of biofilters and aerotanks): Training manual. Ekaterinburg: Ural'skiy gosudarstvennyy lesotekhnicheskii universitet, 2015. 110 p.
- Morozov N. V. Ganiev I. M. Gallyamova I. N. Resource-saving biotechnology of wastewater treatment from used lubricating oils of industrial enterprises to the norms of recycling water supply, *Nauchnye razrabotki: evraziyskiy region: Mezhdunarodnaya nauchnaya konferenciya teoreticheskikh i prikladnykh razrabotok*. M.: Infiniti, 2019. P. 191–197.
- Morozov N. V. Ganiev I. M. Zinnatov F. R. Hadieva G. F. Development of biotechnology for the use of organic sorbents to activate and accelerate the biodegradation of transformer and diesel oils, *Biotehnologiya: sostoyanie i perspektivy razvitiya: VIII Moskovskiy mezhdunarodnyy kongress*. M.,

2015. Ch. 2. P. 336–338.

- Morozov N. V., Ganiev I. M. Microbiological removal of engine oils from natural water using plant-derived sorbents, Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences. 2016. Vol. 7. No. 5. P. 1728–1735.
- Motor oils and ecology, Analeticheskiy portal himicheskoy promyshlennosti. Novye himicheskie tehnologii, 2006. . URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=329 (data obrascheniya: 10.02.2020).
- Muratova A. Yu. Pleshakova E. V. Microbiological purification in environmental protection from oil pollution, Problemy izucheniya biosfery: Tezisy dokladov Vserossiyskoy konferencii. Saratov, 1996. P. 107–108.
- Petrov A. A. Hydrocarbons of oil. M.: Nauka, 1984. 263 p.
- Potashnikov Yu. M. Utilization of production and consumption wastes (textbook). Tver': Izd-vo TGTU, 2004. 107 p.
- Quantitative chemical analysis of water. The technique of measuring the chemical oxygen consumption in samples of natural and treated wastewater by the titrimetric method. M.: Izd-vo standartov, 1997. 16 p.
- Quantitative chemical analysis of water. The technique of measuring the mass concentration of sulfate ions in samples of natural and waste water by turbidimetric method. M.: Izd-vo standartov, 2000. 14 p.
- Quantitative chemical analysis of waters. Method (method) of measuring the mass concentration of petroleum products in wastewater samples by infrared spectrophotometry with the use of concentrators series KN. M.: Izd-vo standartov, 2012. 22 p.
- Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of ammonium ions in drinking, surface (including marine) and waste water by photometric method with Nessler reagent. M.: Izd-vo standartov, 2010. 26 p.
- Quantitative chemical analysis of waters. Methods of measuring the mass concentration of nitrates ions in drinking, surface and waste water by the photometric method with salicylic acid. M.: Izd-vo standartov, 1995. 18 p.
- Quantitative chemical analysis of waters. Methods of measuring the mass concentration of nitrite ions in drinking, surface and waste water by the photometric method with Grisse reagent. M.: Izd-vo standartov, 1995. 22 p.
- The technique of mass concentration measurements of dissolved oxygen in samples of natural and treated wastewater by iodometric method. M.: Izd-vo standartov, 1997. 20 p.
- Timergazina I. F. Perehodova L. S. To the problem of biological oxidation of oil and oil products by hydrocarbon-oxidizing microorganisms (in Russian), Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika. 2012. T. 7. No. 1. P. 15.
- Zernov Yu. P. Use of restriction analysis of the amplified gene 16S RNA for the indexation of microorganisms on the example of bacterial producers of thermolabile alkaline fucosidase, Biotekhnologiya. 2005. No.6. P. 3–11.
- Zhukova O. V. Morozov N. V. Interaction of microorganisms with solid surfaces - sorbents during removal of local oil pollution, Vestnik TGGPU. 2010. No. 3 (21). P. 99–106.