

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО РАДИАЦИОННО-МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2015 г. А. В. Сафонов*, В. Е. Трегубова*, Е. А. Подзорова**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

E-mail: alexeysafonof@gmail.com

**Обнинский центр науки и технологии
249033, Обнинск, ул. Горького, 4

Поступила в редакцию 24.03.2014 г.

В окончательном виде 26.09.2014 г.

Рассмотрена возможность использования комплексного подхода для очистки воды от нефтепродуктов на основе безреагентных методов “зеленой химии”: радиационной очистки и биодеструкции. Показана перспективность использования данных методов на примере очистки воды, содержащей дизельное топливо, моторное масло и мазут. Использование радиационного метода привело к 12-кратному снижению значений ХПК, при этом значения БПК увеличивались по мере роста дозовой нагрузки, что свидетельствует о разрушении труднорастворимых молекул до более простых, доступных для биоокисления. Установлено, что максимальный процент биодеструкции наблюдался при использовании растворов после облучения максимальными дозами, однако после облучения дозой 5 кГр эффективность биодеструкции увеличилась более чем в 2 раза за счет разрушения труднобиодеградируемых соединений. Поэтому предлагается повысить эффективность процесса очистки воды от нефтепродуктов применением комплексного радиационно-микробиологического метода: использовать ионизирующее излучение на первой стадии очистки для образования осадка и для разложения нефтепродуктов на более легкие фрагменты, затем последние удалять из воды биологическим методом.

DOI: 10.7868/S0023119715020106

Наиболее опасными и распространенными загрязнителями сточных вод являются нефтепродукты, содержащие большое количество компонентов (более 50 соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ), входящие в состав моторных (вакуумных, трансформаторных) масел, смол и мазута [1] за счет ряда токсических эффектов и изменения физико-химических свойств жидкости. При нефтяных загрязнениях значительную опасность для окружающей среды представляют высокомолекулярные соединения (смолы, полициклические молекулы и т.д.), плохо поддающиеся естественной биодegradации, формирующие нефтяные пленки или эмульсию. В таких случаях самоочищение водоемов происходит очень медленно и не всегда приводит к необходимому результату, а методы очистки воды от высокомолекулярных компонентов нефтепродуктов (механические и физико-химические) трудоемки, требуют дорогостоящих реагентов и оборудования и не всегда удовлетворяют современным экологическим требованиям по степени очистки воды вследствие гидрофобности и многокомпонентности поллютанта.

Одним из наиболее перспективных является радиационный метод очистки, основанный на разложении загрязнений под действием ионизирующего излучения до экологически менее опасных простых молекул или образования крупнозернистого осадка, легко отфильтровываемого на простых механических фильтрах. Однако для полной очистки воды от нефтепродуктов необходимые дозы облучения достаточно велики и для исходной концентрации 150 мг/л составляют ≥ 25 кГр.

Биологические методы деструкции нефтепродуктов являются более медленными, но менее энергозатратными. Они получили широкое применение, поскольку приводят к окислению органического материала в объемах, значительно больших, чем может позволить радиационная очистка.

Биологические процессы осуществляет ряд ферментов, катализирующих трансформацию различных углеводов нефти: *n*-алканов, соединений ароматического ряда и гетероатомных соединений. Кроме того, важную роль в деградации углеводов играют биосурфактанты — поверхностно-активные вещества (ПАВ), приводящие к их эмульгированию [2]. Основное ограничение биологических

методов – специфичность работы ферментных систем по отношению к субстрату. Олигомерные и мономерные молекулы обладают высокой скоростью разрушения, при этом полимерные молекулы зачастую не способны к биодegradации, поэтому при окислении смеси нефтепродуктов, таких как промышленные масла, мазут и др., степень очистки зависит от соотношения легкоокисляемых и трудноокисляемых молекул.

Цель данного исследования – разработка комплексного радиационно-биологического метода разрушения нефтепродуктов для повышения эффективности процесса очистки воды.

Суть комплексного подхода сводится к использованию радиолитических процессов для разрушения длинных углеводородных молекул и повышению их способности к биодegradации – увеличению биологического потребления кислорода (БПК). Суть биологического метода заключается в подборе подходящих культур микроорганизмов и создании оптимальных условий функционирования их ферментных систем для разрушения полимента при аэробном культивировании. Ферментативные процессы, осуществляемые различными микроорганизмами, предлагается использовать на второй стадии очистки для окисления оставшихся после радиационной обработки органических соединений до углекислого газа и воды или получения биогаза (метана или водорода).

Комплексный подход к очистке воды с использованием физико-химической предобработки и последующего биоокисления использовался в ряде работ. В качестве метода, обеспечивающего высокую степень биодеструкции нефтепродуктов, использовалась предварительная УФ-обработка растворов [3] и озонирование [4]. Очистка жидкости от высокомолекулярного небиодegradуемого продукта получения каучуков некаля была реализована радиационным и биологическими методами [5].

Отправной точкой настоящей статьи послужили работы [6–8] по исследованию воздействия ионизирующего излучения на системы, содержащие нефтепродукты (смесь дизельного топлива, моторного масла и мазута) в растворенном виде и в виде гетерофазной системы. При облучении гетерофазной водо-нефтяной системы (около 300 мг/л нефтепродуктов) образовывался легко фильтруемый осадок, вес которого увеличивался с ростом дозы. Гравиметрический анализ показал, что при дозе 25 кГр 96% нефтепродуктов, присутствовавших в исходной системе, переходили в осадок. ХПК гетерофазной системы при радиоллизе уменьшалось с ростом дозы. “Очищающий” эффект осадкообразования связан с изменением состояния электрического слоя на поверхности дисперсных систем, что нарушало устойчивость коллоидных частиц, коагуляции и седиментации.

При исследовании продуктов радиационной обработки нефтепродуктов в растворенном виде (около 100 мг/л) хромато-масс-спектрометрическим методом установлено, что количество компонентов в облученной пробе (доза 10 кГр) снижалось в 1.5–2 раза. При дозе 25 кГр происходила очистка воды практически от всех присутствующих в исходной системе компонентов. Такой результат обусловлен тем, что в водных растворах радиолитические превращения углеводородов инициируются, главным образом, радикалами $\cdot\text{OH}$, которые высоко реакционноспособны относительно углеводородов.

Однако при этом ХПК исследуемого раствора при облучении сначала увеличивалось с ростом дозы, и при дозе 32–50 кГр величина ХПК достигала 130 мг/л, что существенно больше значения ХПК исходного раствора (42 мг/л). Такой результат объясняется разложением нефтепродуктов, находящихся в растворенном состоянии, на более короткие фрагменты, которые и определяют величину ХПК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучали водные растворы, содержащие 150 мг смеси нефтепродуктов, трансформаторного, машинного масел и дизельного топлива. После облучения смесь подвергали биообработке при помощи подобранных культур микроорганизмов – эффективных биодеструкторов нефтепродуктов.

Облучение проводили на ускорителе электронов “Электроника УЭЛВ-10-10-с70” 7.5 МэВ, 10 кВт в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН в закрытых пенициллиновых флаконах объемом 25 мл с жидкой фазой 15 мл дозами от 0.5 до 30 кГр. Дозиметрию проводили с помощью раствора бихромата калия 0.025 н [9]. После облучения измеряли ХПК и БПК раствора.

Химический состав исходных и опытных растворов анализировали с помощью гравиметрического и спектрофотометрических методов (УФ- и ИК-спектрометрии), а также хромато-масс-спектрометрического метода.

Культивирование микроорганизмов проводили в колбах с ватными пробками, объемом 250 мл с жидкой фазой 100 мл в аэробных условиях при 25°C в течение 7 сут с диапазоном рН 7–8 на магнитной мешалке с максимальной скоростью перемешивания.

Использовали бактериальные сообщества, обитающие как в пресноводных экосистемах, так и в нефтяных пластах, способные производить максимально полное окисление компонентов нефти [10].

После культивирования бактерий (культуры OD-1-3) в течение недели при температуре 30°C нефтепродукты были экстрагированы хлорофор-

мом, затем был рассчитан процент деструкции основных групп компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате облучения с различными дозовыми нагрузками смеси углеводов, содержащей трансформаторное и машинное масла, а также дизельное топливо, с общей концентрацией 150 мг/л в пенициллиновых флаконах была получена углеводородная смесь с разными характеристиками. Основной параметр результата очистки растворов органических примесей – показатель ХПК, который значительно изменялся в соответствии с полученной дозовой нагрузкой (рис. 1). Наблюдалась тенденция уменьшения значения ХПК с увеличением дозы облучения. Однако для высоких степеней очистки необходимо облучение системы высокими дозами. Так, при максимальной дозе 30 кГр происходило более чем 12-кратное снижение значений ХПК. При этом значения БПК, как характеристика органического углерода, доступного для ферментативного биологического окисления, увеличивались по мере роста дозовой нагрузки, что свидетельствует о разрушении трудно-разлагаемых молекул до более простых, доступных для биоокисления (рис. 1). Данный процесс имеет место уже при кратковременном облучении с невысокими дозовыми нагрузками.

Поскольку дозы, необходимые для очистки воды от растворенных нефтепродуктов, сравнительно высокие (не менее 25 кГр для очистки растворов с концентрацией нефтепродуктов 150 мг/л), предлагается использовать облучение только на первой стадии очистки для превращения нефтепродуктов в более легкие фрагменты, а затем последние удалять из воды биологическим методом.

Биологическая обработка полученных в результате радиолитического воздействия смесей в течение 5 дней заметно уменьшила органические соединения смеси на основе значений ХПК (табл. 1). Максимальный процент биодеструкции наблюдался при использовании растворов после облучения максимальными дозами, однако после облучения дозой 5 кГр эффективность биодеструкции увеличилась более чем в 2 раза по сравнению с чисто биологическим разложением за счет разрушения труднобиодegradуемых соединений.

В табл. 2 представлены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа растворов нефтепродуктов, облученных различными дозами ионизирующего излучения и затем подвергнутых биодеструкции. Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что при биоокислении смеси без облучения средний процент снижения органической фракции не превышал 48%.

Среди компонентов *n*-, циклоалканы и непредельные углеводороды также имели высокую сте-

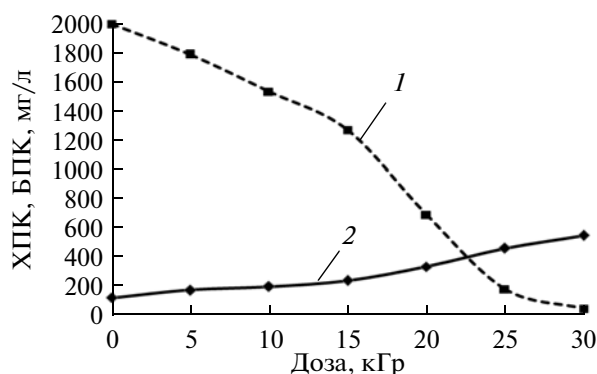


Рис. 1. Кинетика изменения ХПК (1) и БПК (2) при радиолитическом воздействии на водные смеси нефтепродуктов.

пень деструкции (80, 71 и 85% соответственно), биоразложение ароматической фракции не превышало 44%, дегградация асфальтеновой фракции и фракции полимерных смолоподобных соединений практически не происходила.

В случае микробиологической обработки растворов, подвергшихся предварительному радиолитическому воздействию, средний процент биодеструкции повысился до 75% при поглощенной дозе 10 кГр и 87% при дозе 15 кГр. Обнаружено значительное повышение эффективности биодеструкции труднодеградруемых полибензольных соединений и смолоподобных макромолекул (до 74% при дозе 15 кГр).

Таким образом, биологическая деструкция органических компонентов нефтепродуктов заметно интенсифицируется после предварительного облучения. Эффективность окончательной очистки растворов будет зависеть от параметров биологического процесса, который можно проводить в биологическом реакторе с возможностью регулирования температуры и интенсивности перемешивания. Кроме того, процесс биодеструкции можно

Таблица 1. Значения ХПК (мг $O_2/дм^3$) и коэффициент очистки водных смесей нефтепродуктов за счет биодеструкции нефтепродуктов в течение 5 сут без предварительного облучения и после облучения различными дозами

Доза, кГр	ХПК		Коэффициент очистки
	до биодегградации	после биодегградации	
0	2000	980	2.04
5	1790	375	4.77
10	1535	290	5.29
20	690	110	6.27

Таблица 2. Эффективность биодеструкции (%) основных фракций смеси нефтепродуктов в воде без предварительного облучения и после радиационного воздействия

Тип смеси	<i>n</i> -Алканы C14–C18	Циклоалканы	Непредельные	Ароматические	Полиароматические	Смолы	Общий % деструкции
Без радиолиза	80	71	85	44	11	0	48.5
Радиолиз 10 кГр	89	90	89	74	61	48	75.2
Радиолиз 15 кГр	95	95	96	85	79	74	87.3

интенсифицировать дополнительными источниками азота, фосфора или эмульгаторами.

На рис. 2 представлены результаты опытов на основе гравиметрического анализа, описывающих эксперимент повышения процента биодеструкции органической фракции за счет добавления дополнительных ПАВ и источника азота-стимулятора роста бактерий. Для опыта была использована смесь нефтепродуктов в воде с концентрацией 150 мг/л, облученная дозой 10 кГр. При использовании синтетического моющего средства в концентрации до 200 мг/л и неионогенного поверхностно-активного смачивателя ОП-7 эффективность биодеградации всех фрагментов смол доходила до 88%.

На основании результатов можно сделать вывод о том, что макромолекулы практически не подвергаются биодеструкции без предварительных операций, приводящих к разрыву связей и образованию более легких фрагментов. Предварительная радиационная обработка системы позволяет использовать последующее биоразложение в комплексном методе очистки воды от нефтепро-

дуктов. Дальнейшее повышение эффективности биоразложения фрагментов макромолекул достигнуто добавлением эмульгаторов и источника азота.

Таким образом, предлагаемый комплексный радиационно-микробиологический метод, основанный на принципах “зеленой химии”, позволяет окислить до углекислого газа и воды доминирующую часть нефтепродуктов как низко-, так и высокомолекулярных загрязнений в гетерофазной и гомогенных системах. При этом дозу облучения можно снизить в 2–4 раза, что позволяет снизить энергозатраты и, соответственно, стоимость процесса очистки воды от нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. Химия нефти. Под ред. И. Сюняева. Л.: Химия, 1984.
2. Colby J., Stirling D.I., Dalton H. // *Biochem. J.* 1977. V. 165. P. 395.
3. Cooper E.M., Stapleton H.M. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2010. V. 11. № 29. С. 2409.
4. Цхе А.А., Хан В.А., Мышкин В.Ф. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. Краснодар: КубГАУ, 2013. № 03(087). С. 474.
5. Гоголев А.В., Кабакчи С.А., Пикаев А.К. // *Химия высоких энергий.* 1991. Т. 25. № 6.
6. Podzorova E.A., Pikaev A.A., Pikaev A.K. // *Mendeleev Commun.* 1999. № 3. P. 127.
7. Подзорова Е.А., Пикаев А.А., Буряк А.А. // *Химия высоких энергий.* 2000. Т. 35. № 2. С. 83.
8. Пикаев А.А., Подзорова Е.А. // *Химия высоких энергий.* 1999. Т. 33. № 3. С. 233.
9. Моисеев А.А., Иванов В.И. *Справочник по дозиметрии и радиационной гигиене.* 4-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1990. 252 с.
10. Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г. // *Атом. энергия.* 2012. Т. 113. № 4. С. 240.

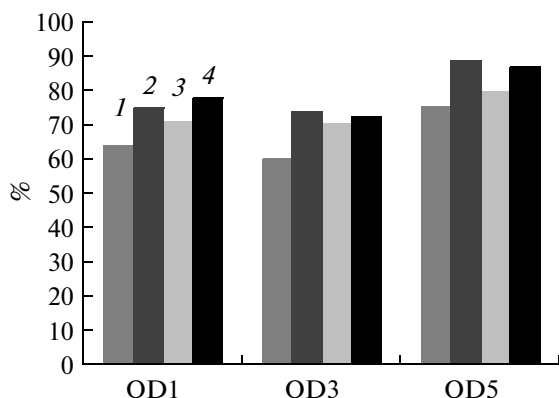


Рис. 2. Процент биодеструкции смеси нефтепродуктов в воде, облученной дозой 10 кГр, на основе данных гравиметрического анализа у сообществ бактерий OD1, 3, 5 после добавления ПАВ: 1 – ненола, 2 – ОП-7, 3 – СМС, 4 – азота в форме нитратов 1 г/л.