

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

## биорегенерации АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, НАСЫЩЕННЫХ ФЕНОЛОМ, после проведения СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Представлены результаты исследований биохимической регенерации промышленных активных углей (АУ), насыщенных фенолом, консорциумом микроорганизмов, выделенным из поверхностных вод. Приведены характеристики образцов регенерированного АУ. Показано, что время проведения процесса биорегенерации зависит от степени загрязненности АУ фенолом и варьирует от 6 до 13 сут; сорбционная емкость восстанавливается на 90-98 %.**

### Введение

**З**агрязнение поверхностных вод органическими соединениями наблюдается во многих промышленных регионах. Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. В сточных водах (СВ) этих предприятий содержание фенолов может превосходить 10–20 г/л, в то время как ПДК фенола в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,001 мг/л [1].

В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Они могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями играют весьма незначительную роль [2].

**Е.А. Фарберова\***,  
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

**А.В. Виноградова**,  
кандидат биологических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Методы глубокой очистки СВ от фенола условно можно разделить на две группы – регенеративные и деструктивные.

Применение регенеративных методов при очистке СВ на химических производствах позволяет извлекать фенолы с их последующим применением. Существуют следующие регенеративные методы извлечения фенолов: экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, перевод фенолов в малорастворимые соединения и др.

К основным деструктивным методам обезвреживания СВ от растворенного фенола относятся химические методы (термоокислительные, окислительные методы, электрохимическое окисление, гидролиз), а также методы биологической очистки. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из СВ [3].

Среди существующих методов очистки воды от фенола наиболее часто применяется адсорбционный метод, реализуемый в локальных установках с использованием промышленных АУ в качестве адсорбентов. Экономичность такой очистки может быть обеспечена лишь при многократном использовании АУ, а также при условии, что восстановление их сорбционных свойств происходит достаточно эффективно. В связи с этим ведется поиск методов регенерации отработанных угольных сорбентов.

Известно, что фенолы – соединения нестойкие и подвергаются биохимическому окисле-

\* Адрес для корреспонденции: [elenafarb@gmail.com](mailto:elenafarb@gmail.com)

нию. Поэтому одним из эффективных методов регенерации может стать биохимическое окисление фенолсодержащих сорбентов, поскольку процесс проводится при нормальных условиях, к тому же использование микроорганизмов позволяет решить проблему вторичных загрязнений.

На сегодняшний день единой точки зрения на механизм биорегенерации не существует. Сущность метода заключается в том, что микроорганизмы, адаптированные к органическому субстрату, адсорбированному на поверхности АУ, используют его в качестве источника питания и энергии [4]. В литературе обсуждаются две не отрицающие друг друга гипотезы о механизме биорегенерации. Предложена гипотеза об осуществлении экзоэнзиматической реакции [5], в основе которой лежит тот факт, что размеры клеток бактерий велики для проникновения их в микропоры угля ( $< 2$  нм), но при этом некоторые экзоферменты могут легко диффундировать в микропоры, проводя окисление адсорбированного в них субстрата. Из-за ослабления адсорбционного сродства продуктов распада субстрата они становятся доступными для клеточной биодеградации. В этом случае субстрат постепенно диффундирует из пор и подвергается деградации микроорганизмами на поверхности сорбента. Однако отсутствуют доказательства того, что оксигеназы, осуществляющие расщепление ароматического кольца, являются экзоферментами. К тому же для прохождения ферментативной реакции необходимо пространство и свободное перемещение молекул субстрата и фермента относительно друг

**О.А. Никирова,**  
магистр, Пермский  
национальный  
исследовательский  
политехнический  
университет

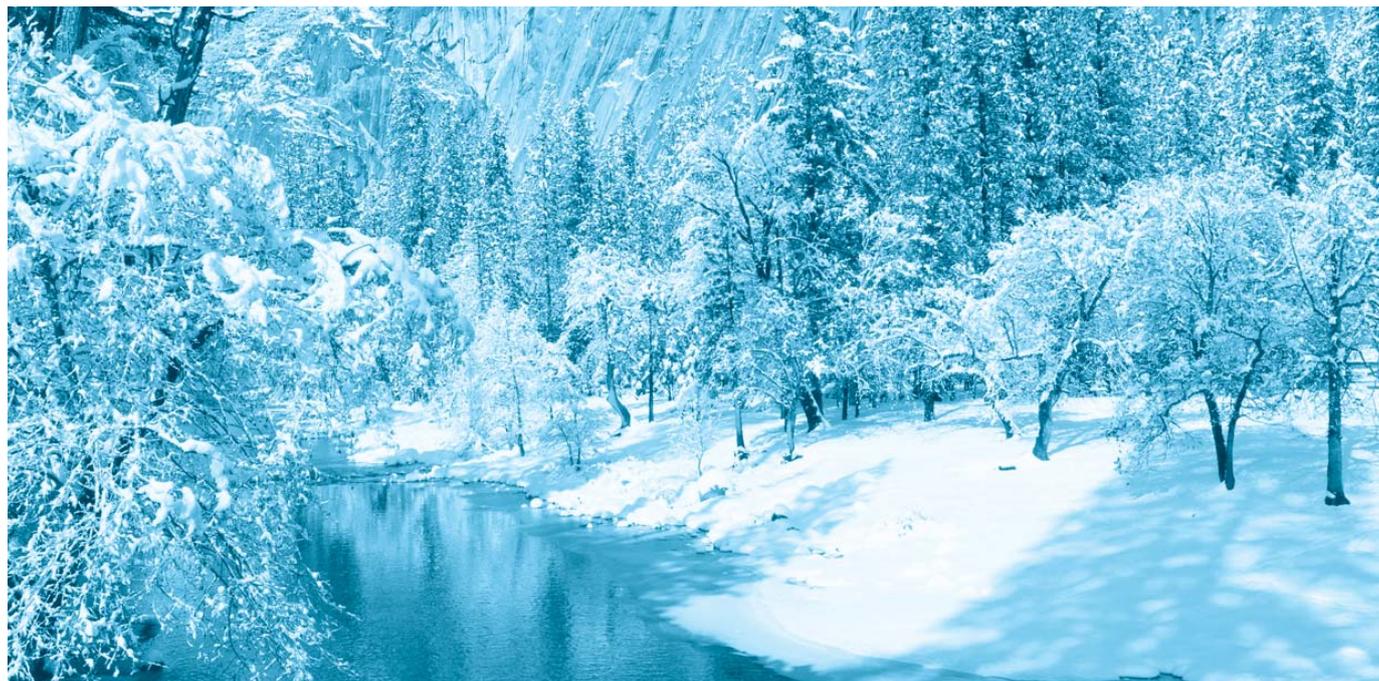
друга, что невозможно в микропорах, следовательно, фермент может проявлять свою активность только в порах, больших его собственного диаметра, по крайней мере, в три раза (мезопорах и макропорах).

Согласно теории [6] регенерация АУ происходит в результате протекания биологических процессов на его поверхности в сочетании с процессами адсорбции, десорбции и диффузии в порах. С достижением некоторой критической скорости биоокисления в биопленке и жидкости возникает обратный адсорбции концентрационный градиент. Органическое вещество утилизируется. Кроме того, экспериментально было установлено, что адсорбция фенола носит физический характер и не приводит к образованию прочных связей с адсорбентом [7].

Таким образом, можно предположить, что освобождение мезопористой и внешней (макропористой) поверхности угля от адсорбированного вещества (фенола) при биорегенерации может осуществляться как под действием экзоферментов, так и при непосредственном контакте с микробными клетками, а транспорт субстрата и продуктов деградации из микропор в объем жидкости обеспечивается обратным концентрационным градиентом.

## Материалы и методы исследования

**В** качестве объекта исследований был выбран промышленный АУ марки БАУ, поскольку известно, что он обладает высокой адсорбционной емкостью по отно-



шению к фенолу. Кроме того, объем макропор, в которых происходит адгезия микроорганизмов, для БАУ составляет 80–82 % от общего объема пор ( $2,004 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

В ходе экспериментов из поверхностных вод методом накопительных культур выделен консорциум микроорганизмов-деструкторов фенола на среде следующего состава (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,001;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 5;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,05;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,005;  $\text{ZnSO}_4$  – 0,08; фенол – 0,1 г/дм<sup>3</sup>; рН среды 6,8–7,0.

Для изучения окислительных способностей выделенных микроорганизмов по отношению к фенолу инокулят в количестве 0,1 мл вводили в колбы с питательной средой (объем среды 100 мл) и проводили культивирование в стационарных условиях (30 °С, 120 об/мин). Прирост биомассы определяли по изменению оптической плотности на приборе ФЭК-3 при  $\lambda = 460 \text{ нм}$  (синий светофильтр).

С целью проведения экспериментов по биорегенерации АУ образцы исходного угля предварительно обеспыливали, подсушивали при 110 °С, фракционировали и стерилизовали при температуре 160 °С. Пробы стерилизованного АУ насыщали фенолом из раствора до определенного содержания его в пробе, затем помещали в суспензию микроорганизмов. Через разные промежутки времени пробы АУ, обработанные микроорганизмами, отмывали от клеток и анализировали по таким показателям, как остаточное содержание фенола в порах АУ

#### Ключевые слова:

биорегенерация,  
микроорганизмы,  
активные угли,  
фенол

(фенол экстрагировали из пор АУ хлороформом и далее определяли по стандартной методике с 4-аминоантипирином [8]) и восстановление адсорбционной активности АУ (метод с метиленовым голубым [9]). Наряду с этим, в отработанной культуральной жидкости фотоколориметрическим методом определяли остаточное количество клеток микроорганизмов.

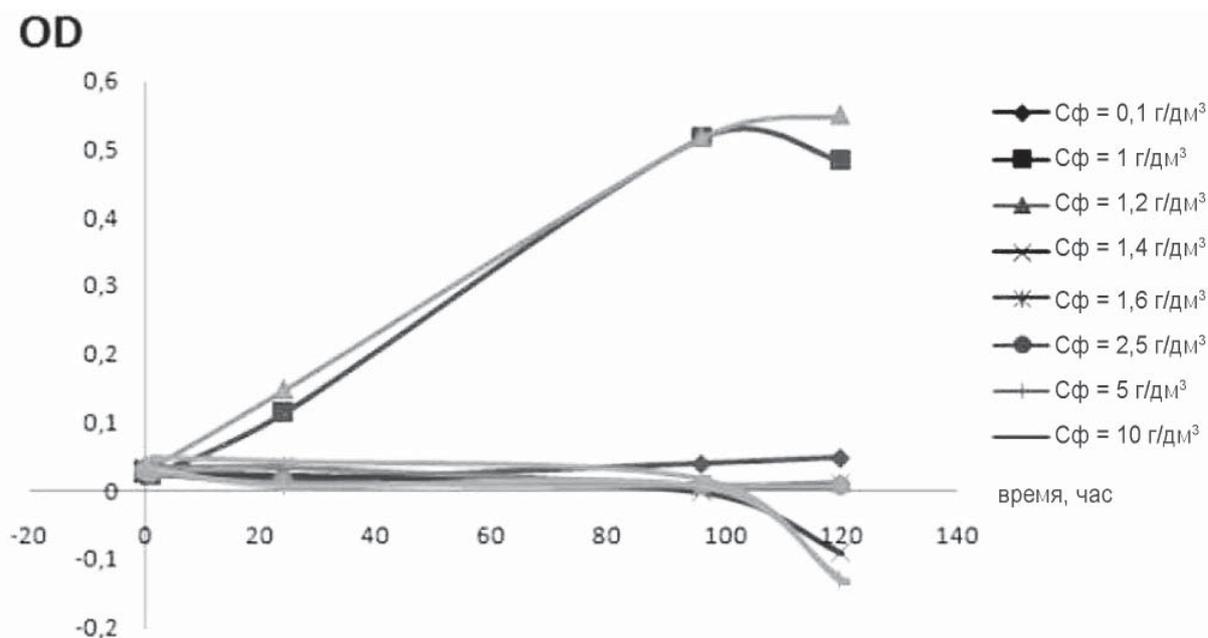
Очистку модельных растворов от фенола осуществляли путем встряхивания проб на шейкере с навесками АУ в течение часа до установления равновесия в системе, остаточное содержание фенола определяли по методике с 4-аминоантипирином [8].

## Результаты и их обсуждение

**Ф**енол обладает бактерицидными свойствами и при определенных концентрациях его в среде может вызывать резкое торможение роста и развития клеток микроорганизмов, окисляющих фенол. В связи с этим был установлен рабочий диапазон концентраций фенола, оптимальный для роста и развития выделенного консорциума аэробных микроорганизмов. С этой целью питательную среду с различной концентрацией фенола (0,1; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 2,5; 5,0; 10,0 г/л) инокулировали консорциумом микроорганизмов, способных использовать фенол в качестве единственного источника углерода, и проводили культивирование в стационарных условиях (рис. 1).

Как видно из рис. 1, угнетение роста микроорганизмов наблюдалось при концентрациях фенола в среде 1,4 г/л и выше. Активный прирост биомассы происходил в течение

**Рис. 1.** Кривые роста микроорганизмов на среде с разными исходными концентрациями фенола.



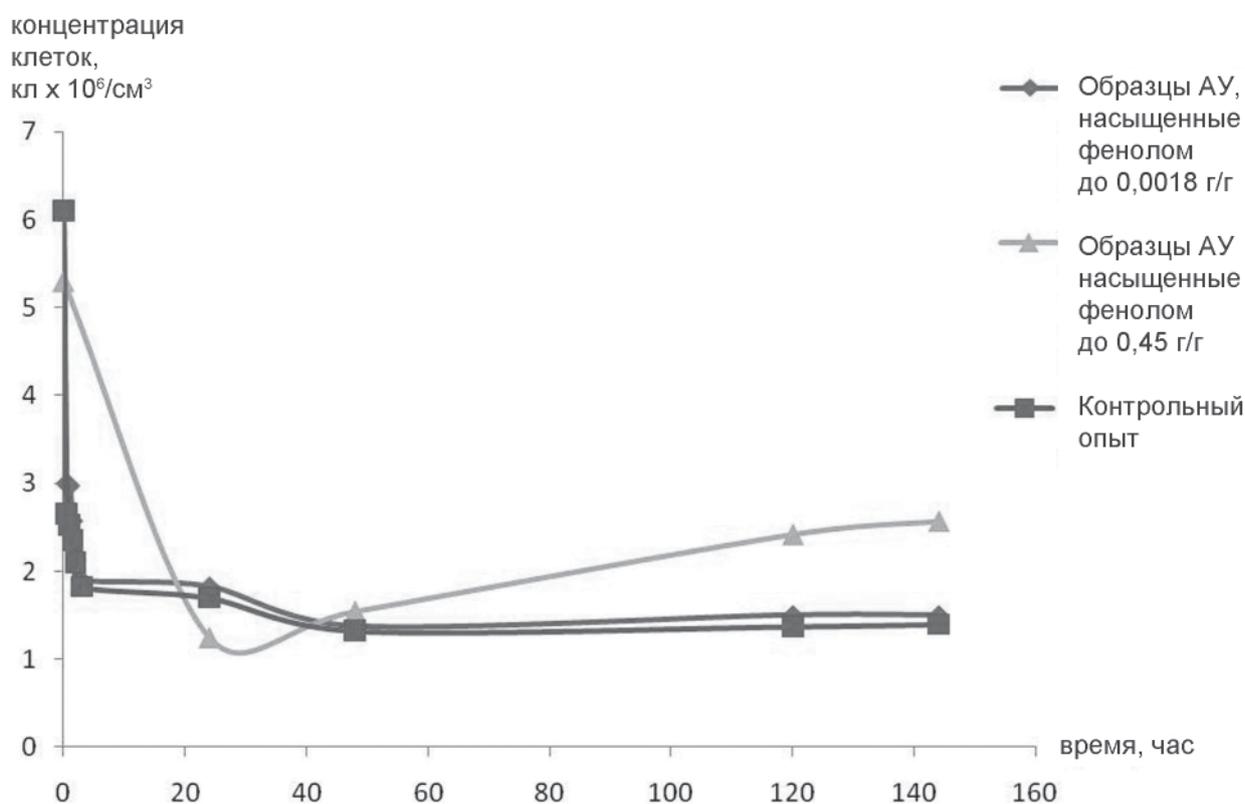
**Таблица 1**

Характеристики образцов АУ, прошедших биорегенерацию, при исходном содержании фенола в порых АУ 0,0018 и 0,45 г/г угля

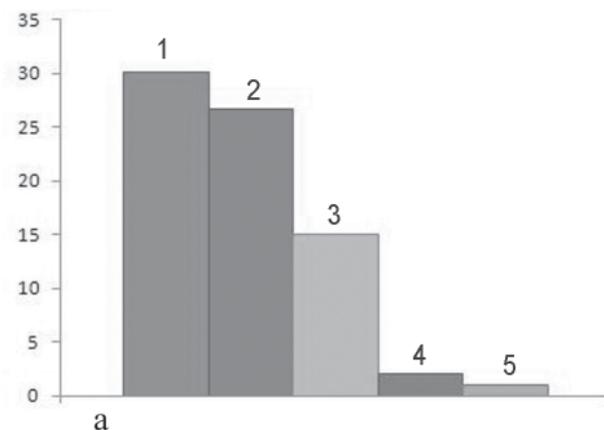
Время биорегенерации, час	Исходное содержание фенола в порых АУ – 0,0018 г/г угля			Исходное содержание фенола в порых АУ – 0,45 г/г угля		
	Остаточное содержание фенола в порых АУ, мг/г угля	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Степень регенерации, %	Остаточное содержание фенола в порых АУ, мг/г угля	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Степень регенерации, %
0	1,823	12,50	6,2	422,80	12,50	6,2
0,5	1,800	57,50	28,6	420,50	42,50	21,2
1,0	1,420	74,75	37,2	342,50	113,75	56,7
1,5	1,350	98,25	49,0	310,56	121,25	60,4
2,0	1,214	111,25	55,4	292,70	136,25	68,0
3,0	1,105	128,50	64,0	200,10	138,56	69,0
24	0,960	156,58	78,0	189,40	170,30	84,8
48	0,890	167,60	83,5	167,20	177,40	88,4
120	0,764	180,34	90,0	144,23	182,50	91,0
144	0,751	184,10	91,7	110,10	188,00	93,6
168	–	–	–	70,50	190,00	94,6
312	–	–	–	50,45	197,30	98,3

\* «–» исследования не проводились

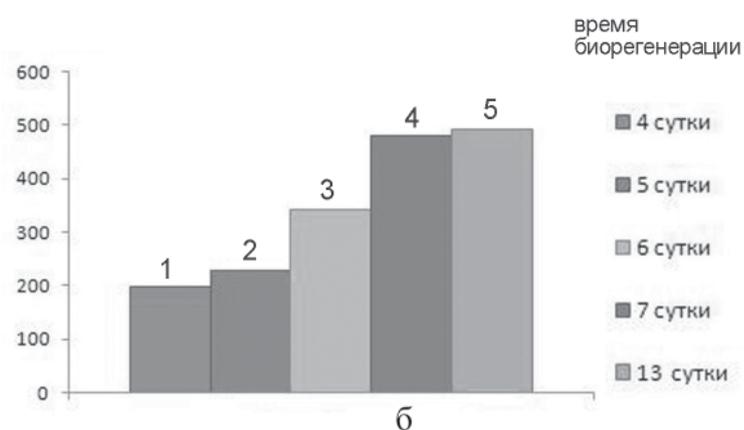
**Рис. 2.** Изменение концентрации клеток микроорганизмов в культуральной жидкости в процессе биорегенерации образцов АУ, насыщенных фенолом, до его содержания 0,0018 и 0,45 г/г угля.



остаточная  
концентрация  
фенола в растворе  
г/дм<sup>3</sup>



количество фенола,  
адсорбированного на АУ  
мг/г



**Рис. 3.** Характеристики образцов АУ, прошедших стадию сорбция-биорегенерация; а – остаточная концентрация фенола в растворе; б – количество фенола, адсорбированного на АУ.

4 сут при исходной концентрации фенола 1,0-1,2 г/л, т.е. подтвердилась способность выделенных микроорганизмов утилизировать фенол среды.

Для проведения экспериментов по биорегенерации АУ образцы исходного угля предварительно были подготовлены и насыщены фенолом из водного раствора до содержания его в пробе 0,0018 г/г и 0,45 г/г угля, а затем обработаны суспензией микроорганизмов с концентрацией клеток  $6,1 \times 10^6$  кл/мл. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при проведении биорегенерации на протяжении 6 сут образцы АУ, насыщенные фенолом до содержания его в порах 0,0018 г/г угля, восстановили свои свойства примерно на 90 %. При этом содержание фенола в порах сократилось в 2,5 раза. Адсорбционная емкость по метиленовому голубому биорегенерированного АУ снизилась незначительно (до 184,1 мг/г) по сравнению с исходным АУ (200,8 мг/г).

Образцы АУ, содержащие 0,45 г фенола/г угля, восстанавливали сорбционную ёмкость более чем на 98 % при проведении эксперимента в течение 13 сут, и эта величина составила 197,3 мг/г. Содержание фенола в порах снизилось примерно в 8 раз.

Наблюдение за изменением концентрации клеток микроорганизмов в процессе биорегенерации сорбента с различной степенью насыщения его фенолом (рис. 2) показало, что в течение первых суток эксперимента основное количество клеток закрепляется на поверхности АУ. Аналогичное явление наблюдается и при обработке инокулятом исходного АУ (контрольный опыт). С тече-

нием времени для образцов АУ исходного и содержащего 0,0018 г фенола/г угля концентрация клеток в жидкой фазе практически не меняется. В случае же биорегенерации сорбента, насыщенного фенолом до 0,45 г/г угля, количество клеток микроорганизмов в среде в течение последующих 6 сут проведения процесса постепенно увеличивается. Это может указывать на более активный прирост биомассы за счет достаточного количества источника углерода.

Сорбционные свойства биорегенерированных образцов АУ исследовались в процессе очистки модельного раствора с исходной концентрацией фенола 50 г/л (рис. 3 а, б).

Наилучшие результаты, обеспечивающие остаточную концентрацию токсиканта в растворе 2,124 и 1,013 г/л получены при проведении процесса биорегенерации фенол содержащего АУ в течение 7 и 13 сут, соответственно. Емкость АУ по фенолу при повторном его использовании в цикле сорбции-десорбции в течение 13 сут составила 491,5 мг/г или 98 % от исходной емкости АУ (500 мг/г).



## Заклучение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность биорегенерации АУ, отработанного по фенолу. Восстановление сорбционной емкости АУ происходит за счет жизнедеятельности адаптированных к фенолу микроорганизмов. Преимуществами биохимического метода регенерации являются низкие температуры процесса, небольшие объемы образующихся стоков, а также возможность многократного использования биомассы микроорганизмов.

## Литература

1. СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М: Мин. здравоохранения СССР, 1988. 36 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 354 с.
3. Хайдин П.И. Современные методы очистки нефтесодержащих сточных вод / П.И.

Хайдин, Г.А. Роев, Е.И. Яковлев. М.: Химия, 1990. 245 с.

4. Nath K. Bioregeneration of spent activated carbon: effect of physico-chemical parameters / K. Nath, M. S Bhakhar, S. Panchani // J. Sci. Industr. Res.. 2011. V. 70. P. 487-492.
5. Xiaojuan Z. Simple combination of biodegradation and adsorption – the mechanism of the biological activated carbon process / Z. Xiaojuan, W. Zhansheng, G. Xiasheng // Water Res.. 1991. V. 25. P. 165-172.
6. Akta O. Bioregeneration of activated carbon in the treatment of phenolic compounds // Environ. Technol.. 2006. P. 195.
7. Тимошук И.В. Изучение состояния поверхности активных углей после адсорбции фенола и формальдегида // Экология и промышленность России. 2010. № 9. С.58-59
8. Вековщина С.И. Руководство по анализу шахтных вод. 3-е изд. дополненное. М: МГУ, 1980. 455 с.
9. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1984. 10 с.

Е.А. Farberova, A.V. Vinogradova, O.A. Nikirova

## INVESTIGATION OF BIOREGENERATION PROCESS OF PHENOL-SATURATED ACTIVATED CARBONS AFTER SORPTION PURIFICATION OF WASTE-WATER

Results of a study on biochemical regeneration of commercial phenol-saturated activated carbons (AC) by microorganism community isolated from surface water are presented. Characteristics of regenerated AC samples are identified. It is shown that the regeneration time depends on level of phenol pollution of AC and varies from 6 till 13 days. Sorptive capacity regenerates up to 90-98%.

**Key words:** bioregeneration, microorganisms, activated carbons, phenol

