

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ концентрированных СТОЧНЫХ ВОД с использованием биологического метода

**Статья посвящена определению условий и требуемой глубины предварительной физико-химической очистки объединенного потока концентрированных сточных вод совместного производства стирола и оксида пропилена, обеспечивающих повышение их доступности для биодegradации.**

## Введение

**Ж**идкие отходы химических и нефтехимических производств обычно представляют собой многокомпонентные и химически неоднородные смеси веществ с различными физико-химическими свойствами. Ввиду высокой токсичности их относят к особо сложной для очистки группе сточных вод (СВ) и, в большинстве случаев, подвергают обезвреживанию путем сжигания. Метод сжигания применяется и при утилизации объединенного потока высококонцентрированных СВ в технологии совместного производства стирола и оксида пропилена (СОП). В то же время, предварительные исследования показали возможность биологической деструкции ряда компонентов СВ при создании условий функционирования селекционированных микробных сообществ. В связи с этим задачей данного исследования явилось определение условий и требуемой глубины предварительной физико-химической очистки объединенного потока СВ производства СОП, обеспечивающих повышение их доступности для биодegradации.

## Материалы и методы исследования

**А**нализ СВ на химическое потребление кислорода (ХПК), сухой и прокаленный остаток проводили по методикам, изложенным в [1]. Значение pH среды определяли с помощью pH-метра-ионометра

**А.А. Гайфуллин\***,  
кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии факультета нефти и нефтехимии, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

**А.М. Петров**,  
кандидат биологических наук, заведующий лабораторией экологических биотехнологий, ГБУ Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

«Эксперт-001». Подкисление стоков проводили серной кислотой (ГОСТ 4204-77). Для извлечения органических примесей из воды использовали растворители квалификации «ч».

При исследовании влияния предобработки СВ на рост и урожайность биомассы в качестве исходного резерва микрофлоры использовали специально селекционированное микробное сообщество из лабораторных модельных установок.

В качестве источников углерода и энергии использовались реальные пробы объединенного потока СВ производства СОП или СВ, прошедшие предварительную физико-химическую обработку.

При оценке роста используемой микрофлоры и урожайности биомассы образцы исходной и обработанной воды перед экспериментами предварительно разводили до требуемых значений суммарного содержания органических веществ (примерно 16–17, 12–13, 8–9 и 6–7 г  $O_2/дм^3$  по ХПК), после чего доводили pH до 7,2–7,8 единиц и вносили биогенные элементы азот и фосфор.

Накопительную культуру бактерий выращивали на жидкой среде, основу которой составляли реальные или предварительно обработанные СВ. Азот и фосфор вносили в виде солей (г/дм<sup>3</sup>):  $(NH_4)_2SO_4$  – 1,18;  $KH_2PO_4$  – 0,46;  $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$  – 3,04;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0,25.

В экспериментах использовали 18–24 часовые микробные сообщества. Количество вносимого посевного материала составляло 0,20–0,25 единиц оптической плотности (ФЭК-56М, фильтр 590 нм, кювета 3 мм). О концентрации биомассы судили по оптической плотности, с пересчетом на массу сухих клеток по калибровочному графику. Вес сухой биомассы оценивали согласно методи-

\* Адрес для корреспонденции: [gaifullin@kstu.ru](mailto:gaifullin@kstu.ru)

ке, приведенной в [2]. Микроорганизмы культивировали на качалке (120 об/мин) в 0,5-литровых колбах, содержащих 100 мл среды при температуре 28–30 °С. В качестве тест-объекта при определении токсичности СВ использовали равноресничную инфузорию *Paramecium caudatum* [3]. Токсичность СВ выражали через смертность особей после часовой экспозиции в исследуемой пробе в процентах по отношению к контролю.

Моделирование очистки СВ проводили в аэробных условиях в лабораторных установках из органического стекла диаметром 10 см, высотой 50 см, с рабочим объемом 2,0 дм<sup>3</sup> при использовании суспендированной и иммобилизованной на капроновом волокне «вия» микрофлорой. Время очистки СВ варьировали в интервале от 5,6 до 20 ч, рН 7,2–7,5, температура составляла 28032 °С, концентрация растворенного кислорода 2–3 мг/дм<sup>3</sup>; концентрация биомассы – 4,0 ± 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

## Результаты и их обсуждение

Объединенный поток СВ производства СОП формируется из локальных химически загрязненных вод, отводимых со стадий окисления этилбензола, эпексидирования пропилена и дегидратации метилфенилкарбинола, содержание органических веществ в которых варьирует от 1,1 до 751 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК (от 0,27 до 240 г/дм<sup>3</sup> по общему органическому углероду). Средние значения суммарного содержания органических загрязнений в составе объединенного потока СВ и их рН составляют 80,9 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и 9,2, при варьировании значений в интервале от 31,1 до 130,7 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и от 6,1 до 12,4 единиц рН, соответственно (табл. 1).

Высокие значения ХПК у исследованных проб свидетельствуют о значительной концентрации органических соединений в воде. Анализ компонентного состава примесей в стоках выявил, что количественно в СВ преобладают (мас. %, средние значения): метилфенилкарбинол – 0,57; фенол – 0,24; этилбензол – 0,61. Концентрации пропиленгликоля, бензальдегида, стирола, ацетофенона, толуола, бензола и ряда других продуктов на один–два порядка ниже. Из неорганических загрязнений основным является NaOH, обуславливающий щелочную реакцию стоков и высокое значение показателя «прокаленный остаток». Кроме того, в состав примесей входят органические соединения натрия (соли бензойной, муравьиной, уксусной кислот, феноляты натрия). Исследования показали, что все проанализированные пробы объединенного потока СВ

**С.Н. Тунцева**,  
учебный мастер  
кафедры общей  
химической  
технологии  
факультета нефти и  
нефтехимии, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

**А.Т. Хайруллин**,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

**М.З. Зарифьянова**,  
кандидат технических  
наук, доцент кафедры  
общей химической  
технологии  
факультета нефти и  
нефтехимии, ФГБОУ  
ВПО Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

производства СОП высокотоксичны и вызывают 100 %-ную гибель тест-объекта *Paramecium caudatum* при контакте со стоками. Для снижения токсичности требуется их 50–100-кратное разведение.

Выбор метода предварительной очистки зависит от многих факторов и, прежде всего, от физического состояния содержащихся в стоке загрязнений. Изучаемый сток содержит растворенные органические примеси, которые находятся как в молекулярно-растворенном, так и в диссоциированном на ионы состоянии. В связи с этим для предварительной очистки могут быть использованы регенеративные методы (сорбция, экстракция) и методы, направленные на образование нерастворимых соединений с последующим их удалением из стоков [4].

Поиск способа предварительной очистки промстока производства СОП проводили путем апробации методов, широко применяемых в технологии очистки СВ от растворенных органических примесей, таких как экстракция, сорбция, окисление, нейтрализация, перегонка. Эксперимент показал, что наибольший практический интерес представляет метод извлечения органических примесей растворителями после предварительного подкисления стока серной кислотой. Сток, обработанный кислотой, проходит легкое разделение на водную и органическую фазы. В присутствии избытка NaOH отдельные примеси в СВ находятся в диссоциированной форме, а при подкислении переходят в недиссоциированную, плохо растворимую в воде форму. Например, фенол обладает слабыми кислотными свойствами, поэтому его растворимость в воде существенно зависит от рН. С изменением кислотности среды состояние фенола в растворах изменяется:



Опытами установлено, что выделяемая при подкислении стока органическая фаза плохо отделяется от воды и не поддается гравитационному разделению из-за близких значений плотностей составляющих компонентов и разных температурных коэффициентов в изменении плотностей.

Хорошая растворимость примесей в органических растворителях позволяет обеспечить полноту удаления их из подкисленного стока путем введения в воду растворителя. При выборе последнего учитывали необходимость максимального извлечения из воды фенола, относящегося к разряду высокотоксичных для микроорганизмов соедине-

ний. В связи с этим были опробованы октиловый спирт и амилацетат, используемые в процессах экстракции фенолов [5], а также этилбензол, применяемый в качестве сырья на производстве СОП.

В целях определения оптимальных условий выделения из воды органических примесей нами исследовано влияние глубины подкисления и природы растворителя на степень очистки воды, которую контролировали по изменению величины ХПК. В ходе эксперимента рН среды варьировали в пределах 10–1, доводя до нужного значения серной кислотой. Объем растворителя составлял 10% от объема стока. Исследование проводили на реальных СВ с рН 9,5 и ХПК 94,10 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> (образец № 3, табл. 1). Полученные результаты представлены на рис. 1.

Анализ опытных данных показал, что степень очистки СВ сильно зависит от кислотности среды. Максимальный эффект 35–38% достигается в области значений рН от 1 до 3. Природа органического растворителя не оказывает существенного влияния на глубину очистки стока. Вероятно, роль растворителя в процессе выделения органических

примесей из воды сводится, главным образом, к растворению последних и созданию условий для четкого разделения органической фазы, включающей растворитель и примеси, от водной фазы при отстаивании. Возможно, что экстракция как процесс массопередачи из водной фазы в органическую здесь также имеет место, но ее доля незначительна.

Следующий этап работы был посвящен определению влияния предварительной обработки стоков на изменение их токсичности и биоразлагаемости. Все образцы, прошедшие физико-химическую обработку, исследовались параллельно.

Испытаны следующие варианты предварительной очистки стоков:

1. исходная СВ;
2. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей амилацетатом;
3. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей октиловым спиртом;
4. СВ после подкисления до значений рН≈5, рН≈2, рН≈1 и извлечения органических примесей этилбензолом.

Оценка допустимых границ варьирования ключевых параметров биологического разложения продемонстрировала, что микробная ассоциация на исходной СВ (вариант 1) растет в диапазоне рН среды от 6,2 до 8,2. В интервале рН 7,2–7,8 урожай биомассы был наибольшим. Активный рост микробной ассоциации (после продолжительной лаг-фазы) был зафиксирован при начальном ХПК 6,3 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Прирост биомассы в данном случае составлял 0,93 г/дм<sup>3</sup>. Концентрации загрязнений в среде выше 6,5 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> несовместимы с ростом микробной ассоциации в периодических условиях (рис. 2).

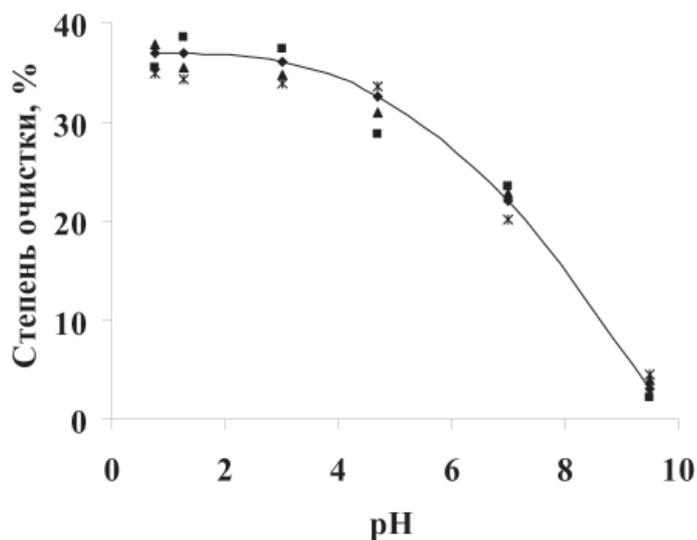
Изучение влияния рН предварительной обработки стока и начальной суммарной концентрации субстрата на урожайность биомассы при использовании в качестве растворителя амилацетата показало, что во всех вариантах рост биомассы начинался после продолжительной лаг-фазы (≈40 ч).

При подкислении СВ до рН 4,99 микробная ассоциация растет при всех испытанных начальных концентрациях субстрата. Максимальный выход биомассы (1,31 г/дм<sup>3</sup>) зафиксирован при начальном ХПК 8,6 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. ХПК начальные 12,7 и 16,4 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> требовали дополнительной 18-20 часовой адаптации микроорганизмов, урожайность биомассы в данных вариантах была существенно ниже (0,4 и 0,36 г/дм<sup>3</sup>). Более глубокое подкисление СВ (до рН 2,0 и 0,86) при физико-химической обработке приводило к увеличению

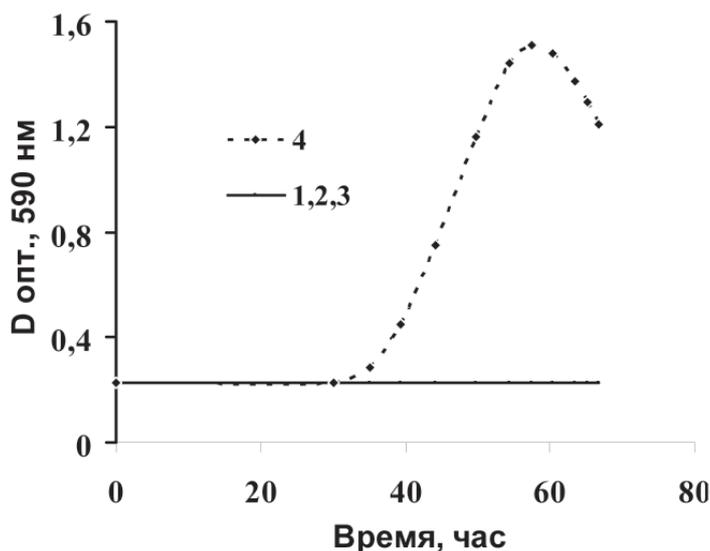
**Таблица 1**

Характеристика объединенного потока СВ производства СОП

Показатели	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
рН	9,02	9,02	9,50	6,10	9,35	12,2	12,4
ХПК, г/дм <sup>3</sup>	93,30	74,24	94,10	31,13	57,81	125,6	130,7
Сухой остаток, г/дм <sup>3</sup>	49,1	32,4	44,7	13,1	24,6	59,8	62,1
Прокаленный остаток, г/дм <sup>3</sup>	16,9	11,7	13,2	5,7	7,5	15,5	17,0



**Рис. 1.** Зависимость степени очистки стока от рН и природы растворителя: амилацетат (■); октиловый спирт (▲); этилбензол (◆).



**Рис. 2.** Влияние концентрации загрязняющих соединений на рост микробного сообщества в исходной СВ. Начальная концентрация (ХПК, гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>): 1 – 16,4; 2 – 12,7; 3 – 8,6; 4 – 6,3.

продолжительности лаг-фазы и 4–5 кратному снижению урожайности биомассы.

При использовании октилового спирта наблюдалось наиболее эффективное снижение токсического действия компонентов СВ. В варианте с подкислением до pH 2,05 при суммарных концентрациях загрязнений по ХПК 13,0 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и 16,9 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> зафиксирован максимальный выход биомассы 1,68 г/дм<sup>3</sup> и 1,59 г/дм<sup>3</sup>, соответственно (табл. 2), а продолжительность лаг-фазы составляла 40 ч. С точки зрения поддержания испытываемой микрофлоры в наиболее активном состоянии данный растворитель более перспективен, чем амилацетат.

Сопоставление результатов испытания этилбензола и амилацетата показывает преимущество использования последнего. В то же время в сравнении с октиловым спиртом этилбензол, при прочих равных условиях, несколько уступает по показателю «выход биомассы» (табл. 3). Тем не менее, как и при использовании октилового спирта, этилбензол обеспечивает активный рост микрофлоры в условиях максимальной из испытанных концентраций загрязнений (по ХПК, 16,4 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>).

Проведенные исследования показали, что СВ производства СОП наиболее доступны для биодеградации после их подкисления до pH 2 и извлечения примесей октиловым спиртом или этилбензолом. В вышеперечисленных вариантах при периодическом культивировании был зафиксирован рост микрофлоры при ХПКисх. СВ до 17 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Учитывая, что эксперименты, выполненные в периодических условиях, не всегда подтверждаются результатами, полученными в

условиях непрерывного культивирования, нами были проведены испытания процесса биологической очистки в режиме непрерывной подачи СВ, прошедших предварительную физико-химическую обработку, при исходной суммарной концентрации органических веществ 14, 17 и 25 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК и варьировании времени очистки от 5,6 до 20 ч. В качестве растворителя в этих испытаниях использовали этилбензол как более доступный и дешевый.

При моделировании процесса очистки и детоксикации концентрированных СВ производства СОП был использован вариант лабораторной модельной установки, представляющей собой биотенк с иммобилизованным микробным комплексом.

Проведенные испытания показали, что при исходном ХПК СВ 14 и 17 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> снижение суммарной концентрации органических веществ, при времени очистки 5,6, 15 и 20 ч составляет 58 и 57,2 %; 76,6 и 76,2 %; 86,2 и 86,5 %, соответственно. Токсичность воды после 5,6 ч биологической очистки снижается со 100 до 50 % (тест-объект *Paramecium caudatum*), а при времени обработки 15–20 ч – до 20 %.

При повышении начальной концентрации органических веществ до 25 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по

**Таблица 2**

Урожайность биомассы микробного сообщества при варьировании pH и суммарной концентрации загрязняющих веществ (растворитель октиловый спирт)

pH предварительной обработки стока	Суммарная концентрация загрязнений по ХПК, гО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>			
	5,3	8,6	13,0	16,9
	Урожайность биомассы, г/дм <sup>3</sup>			
5,21	1,13	1,13	1,28	0,66
2,05	1,13	1,39	1,68	1,59
0,91	1,02	1,1	1,19	1,39

**Таблица 3**

Урожайность биомассы микробного сообщества при варьировании pH и суммарной концентрации загрязняющих веществ (растворитель этилбензол)

pH предварительной обработки стока	Суммарная концентрация загрязнений по ХПК, гО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>			
	5,7	8,9	12,4	16,4
	Урожайность биомассы, г/дм <sup>3</sup>			
5,21	1,24	1,02	0,99	0,99
2,05	0,48	0,48	0,99	1,13
0,91	0,66	0,66	0,73	0,55

ХПК в первые дни наблюдалось увеличение эффективности очистки до 60,8, 88,0, и 92 %, соответственно, при времени аэрации 5,6, 15 и 20 ч. В дальнейшем она составляла 58,5 %, 77,1-79,5 % при времени аэрации 5,6, 15-20 ч, соответственно, и средней токсичности обработанной воды 37,5 и 12,5 %. Процесс очистки СВ при времени аэрации 15-20 ч сопровождался появлением в составе биоценозов модельных очистных сооружений представителей микрофауны – жгутиконосцев и равноресничных инфузорий.

Таким образом, результаты испытания показали, что после предварительной физико-химической очистки происходит снижение общего уровня загрязненности СВ, способствующее интенсификации процесса очистки, снижению токсичности обработанных СВ. Использование иммобилизованной микрофлоры позволяет не только повысить устойчивость микробных ассоциаций к токсикантам, но и повысить глубину деструкции органических загрязнений.

При этом установлено, что после физико-химической обработки СВ их очистка в локальной биологической установке становится возможной при более высоких начальных суммарных концентрациях органических веществ – до 25,0 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> по ХПК.

## Заключение

**П**роведенные исследования продемонстрировали возможность снижения токсичности, повышения глубины очистки высококонцентрированных СВ производства СОП путем их последовательной физико-химической (подкисление СВ и извлечение органических примесей этилбен-

## Ключевые слова:

сточные воды,  
предварительная  
очистка,  
биологическое  
исследование

золом) и биологической (окисление иммобилизованным аэробным микробным сообществом) обработки.

Предлагаемая схема предварительной обработки высокотоксичных СВ обеспечивает изъятие и возврат в процесс до 38 % органических примесей стока, является экономически и экологически более эффективной альтернативой используемому методу огневого обезвреживания жидких отходов.

Наличие в составе производства СОП мало-загрязненных и нетоксичных потоков жидкости (например, со стадии дегидратации метилфенилкарбинола) при их смешении со СВ, прошедшими физико-химическую очистку, позволяет снизить нагрузку на микробное сообщество локальных очистных сооружений, повысить интенсивность биodeградации неприродных органических соединений.

## Литература

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
2. Методы общей бактериологии: Пер. с англ. / Под ред. Ф. Герхардта. М.: Мир, 1983. Т. 1. 536 с.
3. Методические указания по биотестированию природных и сточных вод. Казань: Табигат, 1997. 33 с.
4. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. Л.: Химия, 1977. 464 с.
5. Коренман Я. И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд., 1973. 216 с.

A.A.Gayfullin, A.M.Petrov, S.N.Tuntseva, A.T.Khayrullin, M.Z. Zarifyanova

## EFFICIENCY ASSESSMENT OF PRE-TREATMENT PURIFICATION OF SEWAGES BY BIOLOGICAL METHOD

**C**onditions for preliminary physical-chemical treatment of concentrated sewages of combined styrene and propylene oxide productions have been studied. It enhances their availability for biodegradation.

**Key words:** sewage, pre-treatment, biological research