

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ БИООЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОТРАБОТАННЫМИ СМАЗОЧНЫМИ МАСЛАМИ СОРБЕНТАМИ РАЗНООБРАЗНОЙ ПРИРОДЫ**

<sup>1</sup> Морозов Н.В., <sup>2</sup> Ганиев И.М.

<sup>1</sup> Казанский государственный национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ)

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет (К(П)ФУ)

### **Аннотация**

*Исследована биодegradация отработанных смазочных масел (минеральных, полусинтетических, синтетических) в природных и сточных водах консорциумов углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) под влиянием сорбентов разнообразной природы.*

*Выяснено, что эффективность действия последних на процессы биоочистки воды от масел определяется размерами частиц, концентрацией, образования ими активной поверхности контакта фаз и участия их в обезвреживании загрязнений. При прямом применении сорбентов без УОМ очистке подвергается от 7 до 19,6 % масел. Это достигается в промежутке 10-14 суток контакта. Совместном использовании с УОМ действие инертных материалов (речного песка, угольного порошка, стружка полиэтилена и др.), в те же сроки контакта, вода обезвреживается от смазочных масел от 44,9 до 63,7 %. Это равно показателю очистки, наблюдаемое под влиянием только с УОМ. В то же время с шелухой гречихи, овса, пшеницы и ячменя с тем же уровнем загрязнения очистка вод от смазочных масел достигает до 93,7 %.*

*Наблюдаемое связано с одновременным участием данных сорбентов в образовании высокоактивной поверхности для иммобилизации загрязнений и микрофлоры, и оказания стимулирующей деятельности последних, путем вовлечения продуктов, сопутствующих этим материалами в окислительные процессы.*

**Ключевые слова:** *отработанные смазочные масла, сорбенты, биодegradация, углеводородокисляющие микроорганизмы.*

### **Введение**

Среди многочисленных загрязнений, непрерывно поступающих в окружающую среду с промышленных предприятий, сельскохозяйственных объектов и других, отработанные смазочные масла по-прежнему остаются самыми глобальными [Муратова А.Ю., Плешакова Е.В., 1996].

При ежегодном мировом производстве их до 50 млн.т. [Морозов Н.В. и др., 2015] доля отработанных масел превышает 30 %. Из них 20 % используется для нужд производства [Касицкая Л.В. и др., 2007], часть сжигается [Евдокимов А.Ю., 2005], а основная масса отводится в открытые водоемы [Ganiev I.M. et al., 2019].

Многолетний опыт охраны природных водоемов от данных видов загрязнений показывает, что наиболее эффективным способом обезвреживания их является применение биосорбционных технологий. Особенно в первой фазе аварийного или иного поступления нефти, нефтепродуктов и их производных, сопровождаемое загрязнением значительных объемов вод и акваторий.

В последующий период возникает срочная необходимость биодеструкции остаточных количеств нефтепродуктов, включая смазочных масел (пленочной, эмульгированной и растворенной) в воде. Решать глобально данную задачу механической адсорбцией, используя органические и неорганические пористые материалы и вещества, экономически нецелесообразно.

Перспективным направлением является применение управляемой биотехнологии, сочетающее в одном материале сорбцию и эффективную биодеструкцию соединений гетеротрофной микрофлорой целенаправленно

применяемой для этой цели. Речь идет о совместном использовании отселектированных УОМ с широким спектром окисления различных классов углеводов и масел различной природы, структуры и сорбирующих веществ, включающихся в общий метаболизм клетки в качестве дополнительной легкоокисляемой органики.

Данное направление работ находится в ранней стадии развития и недостаточно изучено. Исходя из этого, целью настоящего исследования явилось изучение процессов деградации отработанных минеральных, полусинтетических и синтетических моторных масел отселектированными УОМ и выбор сорбентов, способствующих интенсификации процессов обезвреживания природных и сточных вод от данных видов загрязняющих веществ.

Исходя из поставленной цели задачами определены:

1. Выяснение степени и интенсивности обезвреживания природных и сточных вод от отработанных смазочных масел разного состава и свойств консорциумом углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ).

2. Изучение влияния органических и неорганических сорбентов на биodeградацию смазочных масел с определением их размеров, концентраций, а так же видов, обеспечивающих интенсификацию процессов биоочистки вод.

### **Объекты и методы исследований**

Объектом исследований служили минеральные масла: трансформаторная (Лукойл ВГ, Россия), трансмиссионная (Mobil ATF 220 Premium Automatic, США), дизельная (Shell Helix Diesel 10W-40, Великобритания, Нидерланды), соляровая (Татнефть, Россия), а так же полусинтетическая (Mobil Super 2000 10W-40, США) и синтетическая масла (Castrol Magnatec A3/B4 5W-40, Великобритания). Содержание их в опытах составляло:  $90 \pm 6$ ,  $400 \pm 6$  и  $1000 \pm 6$  мг/дм<sup>3</sup> на 400 см<sup>3</sup> стока.

Углеводородокисляющие микроорганизмы (УОМ) объединенные в консорциум, включающие девять видов, принадлежащих к родам: *Alcaligenes* (1 вид), *Micrococcus* (1 вид), *Brevibacterium* (2 вида), *Bacillus* (1 вид), *Flavobacterium* (1 вид), *Clostridium* (1 вид) и *Pseudomonas* (2 вида).

Суспензионную культуру УОМ для заражения воды получали из чистых изолятов, сохраняемых в лаборатории на жидкой среде Мюнца<sup>1</sup> с добавлением вазелинового масла. На начальном этапе каждый штамм засеивали на косой МПА, выращивали в термостате в течение 2-х суток при температуре 28 °С. Удостоверившись о чистоте выросших культур на МПА далее их смывали с физиологическим раствором (0.44 % раствор NaCl), смешивали в единую ассоциацию на свежей среде с вазелиновым маслом (0.5 % по объему). Пассирование проводили при 25 °С в течение 7-10 суток. Получив численность УОМ в пределах  $340 \times 10^6$  -  $360 \times 10^6$  кл/дм<sup>3</sup> далее заражали опытные варианты стоков.

Использовали сорбирующие материалы: речной песок, угольный порошок, стружка полиэтилена, дробленый Tetra packet, опилки и торф (естественные размеры), шелуха гречихи, ячменя, пшеницы и овса с размером частиц - 0.017, 0,034, 0.07 и 0.1 мм. Концентрация их составляла, в зависимости от серии испытаний, от следы, 10, 20, 30, 40, 50 и 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Очистку воды от отработанных смазочных масел в лабораторных модельных и натуральных опытах с УОМ, сорбентами разнообразной природы и без них оценивали химическими (O<sub>2</sub>, ХПК, содержание масел) и

---

<sup>1</sup> Примечание: Среда Мюнца, состав (г/л): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 1.0; KNO<sub>3</sub> – 1.0; MgSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O – 0.2; NaCl – 0.2; FeCl<sub>2</sub> – следы; вода водопроводная – 0.1 дм<sup>3</sup>; вода дистиллированная – 0.9 дм<sup>3</sup>; pH – 7.2.

биологическими (БПК<sub>5</sub>, общее число микроорганизмов, включая углеводородокисляющие бактерии) унифицированными методами [Теппер Е.З. и др., 2004; Морозов Н.В. и др., 2013].

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований биodeградации подвергали трансформаторное, трансмиссионное, дизельное (соляровое) масла. На фоне минеральной среды (среда Мюнца) и водопроводной водой с концентрацией исходного загрязнения  $90 \pm 6$  и  $1000 \pm 6$  мг/дм<sup>3</sup>.

Опыты показывали, что при начальной численности углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) в пределах 24-75 тыс. кл/см<sup>3</sup> на 2-3-ие сутки вода с маслами стала мутнеть, возрастая к 5-6 суткам. При этом пленка масла, образованная на поверхности, стала терять окраску переходя от светло-серого до серого (трансформаторное, трансмиссионное), а дизельное в светло-розовую. Наблюдаемое сопровождалось разрушением пленки масел на отдельные куски, которые тут же стали оседать, и вода освобождалась резко от исходного загрязнения. В целом освобождение воды от пленки происходило в промежутке времени 8-14 суток, в зависимости от природы масел, и достиг до 80 % площади поверхности.

Анализ остаточных количеств смазочных масел в толще воды к этому сроку выявил, что их содержание сократилось от 56.6 до 72.1 %. Разница между вариантами по количеству неокисленных масел составила 15-17 %. В контроле без заражения с УОМ в те же сроки числилось не более 7 %.

Параллельном опыте с сохранением тех же параметров эксперимента, на природной (речной) воде с внесением сорбентов – речного песка, торфа, угольного порошка, стружки пленки, опилки и шелух зерновых культур показали, что процесс освобождения воды от взвешенных, эмульгированных и растворенных масел (минеральных, полу- и синтетических) зависит от деятельности, участвующих в окислении УОМ и природы материалов с которыми они контактируют. Имеется прямая связь с деградацией вышеназванных минеральных масел от их свойств к интенсивному биоокислению. Так, например, в присутствии сорбентов – шелухи зерновых культур микроорганизмы, участвующие в очищении воды от трансформаторного масла, получают «эффект допинга» в промежутке от 1 до 3 суток контакта. Это отражается на быстром их росте в среде с маслом. Увеличение численности при этом достигает в 10-12 раз в варианте с шелухой гречихи и овса и до 18 раз в присутствии в воде шелухи ячменя (Рис. 1).

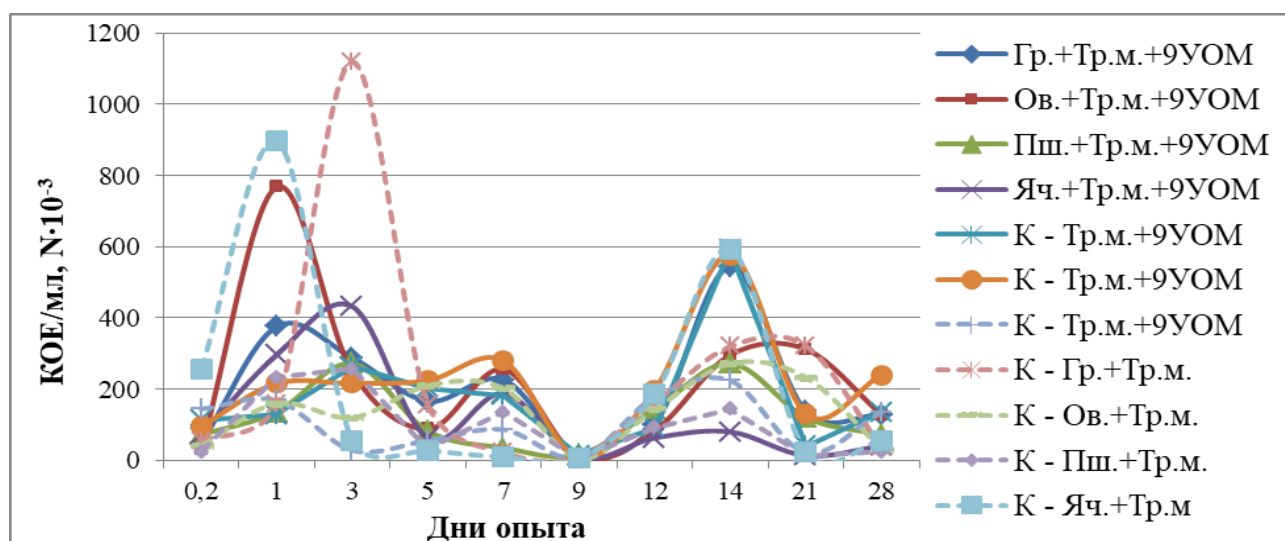


Рисунок 1. Динамика изменения УОМ в процессе очистки воды от трансформаторного масла под влиянием субстратов и без них. Тр.м. – трансформаторное масло; 9УОМ – 9 углеводородокисляющих микроорганизмов; Гр. - шелуха гречихи; Ов. - шелуха овсы; Пш. – шелуха пшеницы; Яч. – шелуха ячменя; К – контроль.

Этот период совпадает по времени со значительным освобождением поверхности воды от масляной пленки и сокращением взвешенных и растворенных продуктов в толще воды. Количество их колеблется в пределах 65.0-87.0 % соответственно.

С полусинтетическим маслом фирмы Mobil Super 2000 10W-40 в динамике УОМ в процессе очищения воды от исходного загрязнения получена иная картина (Рис. 2). Углевородородокисляющие микроорганизмы, внесенные в воду медленно адаптируясь к исходному загрязнению дают наибольший прирост к 6-9 суткам. К этому периоду общее сокращение смазочного масла на поверхности, а также в толще воды под влиянием минеральных сорбентов остается на уровне 44-50 %. В присутствии же шелухи зерновых культур с тем же загрязнением, сокращение ее в концентрации достигает 55.0-63.7 %

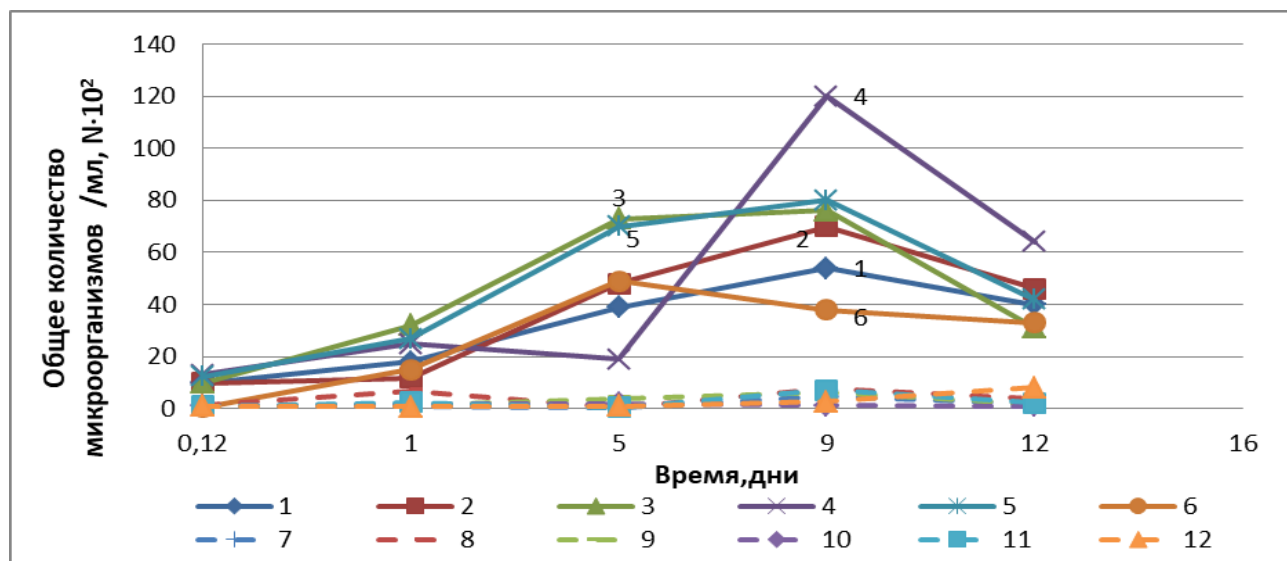


Рис. 2. Динамика роста численности УОМ (полусинтетическое масло фирмы «Mobil Super 2000 10W-40»: 1-УП-угольный порошок; 2-Т-торф; 3-РП-речной песок; 4-ПС-полиэтиленовая стружка; 5-ДО-древесные опилки; 6-ТР-труха разнотравье; 7,8-К-контроль.

При подробном рассмотрении изменения основных показателей очистки (содержание растворенного кислорода, БПК<sub>5</sub> и ХПК) воды установлено, что их динамика в вариантах с шелухой гречихи, овса, пшеницы, ячменя полностью подтверждает интенсивно текущий процесс умеренного биовосстановления качества воды под влиянием последних, как от минеральных, так и полусинтетических масел. Доля минеральных масел подверженных биодegradации УОМ, в те же сроки, превышает более 30 %. Общий очищающий эффект в вариантах с шелухой овса достигает 90.6 %, ячменя 92.2, а гречихи и пшеницы 93.7-93.8 % (Табл. 1).

Таблица 1

Биочистка вод от отработанных минеральных смазочных масел сорбирующими материалами и без них (среднее из 5-ти определений)

Варианты опытов	Размеры и концентрация сорбентов		% очистки воды от масел
	Размеры, мм	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	
Речной песок + УОМ <sup>1)</sup>	Речная мелкозернистая	до 50.0	44.9
Угольный порошок + УОМ	-	- // -	40.6
Торф + УОМ	Естественная	- // -	53.2
Стружка полиэтиленовая + УОМ	Разный - от стружки до мелкой частицы	- // -	67.3

Труха разнотравья + УОМ	0.1	- // -	45.0
Шелуха гречихи + УОМ	0.017-0.034	- // -	93.7
Шелуха овса + УОМ	0.017-0.034	- // -	90.6
Шелуха пшеницы + УОМ	0.017-0.034	- // -	93.8
Шелуха ячменя + УОМ	0.017-0.034	- // -	92.2
Вода с УОМ без сорбентов	-	- // -	56.6
Вода без УОМ и без сорбентов	-	- // -	9.0
Инертные материалы (песок, угольный порошок, стружка полиэтиленовая, торф, труха разнотравья)	Естественная	До 50.0	11.0
Шелуха зерновых культур	0.017-0.034	- // -	22.6

Примечание: <sup>1)</sup> Углеводородокисляющие микроорганизмы от 24 до 75 кл/см<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования подтвердили данный факт. Кроме того нами установлено, что интенсивность очищения вод от отработанных смазочных масел в основном определяются временем их контакта, участвующей в процессе деградации УОМ и влиянием сорбентов.

Выявлено, что между некоторыми сорбирующими материалами и микроорганизмами в процессе биодegradации имеется прямая связь. Это характерно для шелухи зерновых культур, в частности гречихи, ячменя, овса и пшеницы. По всей вероятности наблюдаемое обусловлено с наличием в их составе белков, углеводов, аминокислот, органических кислот и других веществ, стимулирующих деятельность УОМ и оказывающих индуцирующее влияние в окисление тех или иных углеводов, включая смазочные масла. Подобное действие последних на процессы биодegradации нефти и нефтепродуктов доказано экспериментально [Морозов Н.В., 2001; Морозов Н.В., 2018].

Тогда как в присутствии речного песка, стружки полиэтиленовой, трухи разнотравья, угольного порошка и даже торфа, богатого многими органическими (гумусовые, апокреновые, кислоты) и неорганическими соединениями (неорганический азот, фосфор, калия и др.). Эффективность очистки вод от отработанных смазочных масел осталось на уровне показателей или ниже, наблюдаемое под влиянием УОМ (Табл. 1, Рис. 3).

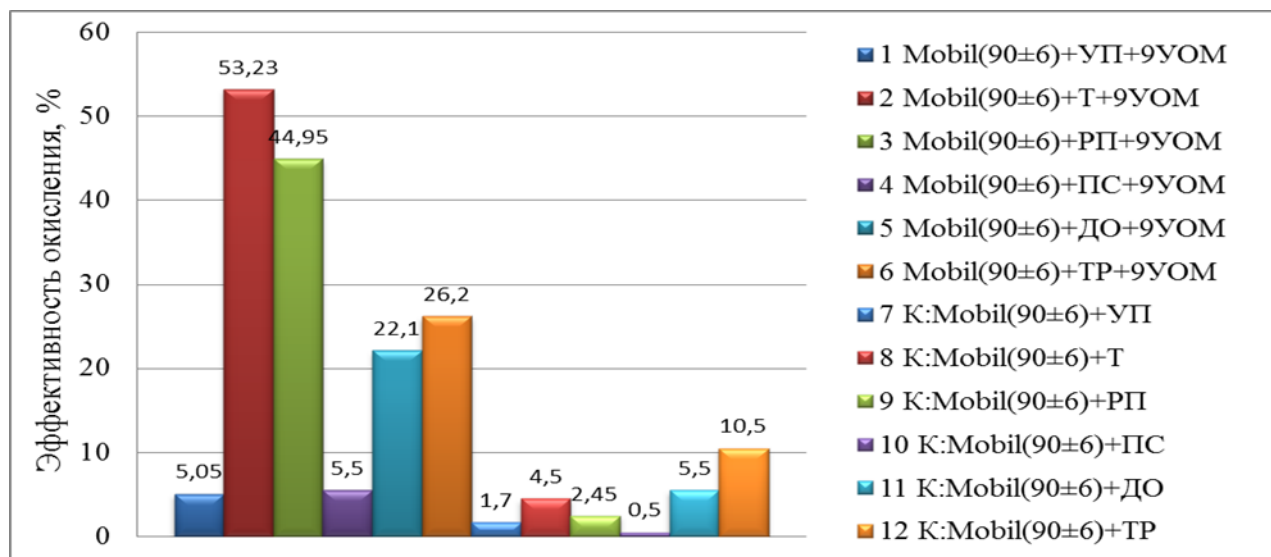


Рис. 3. Эффективность биоокисления полусинтетического масла Mobil Super 2000 10W-40 с использованием сорбентов и без них: 1-УП-угольный порошок; 2 - Т-торф; 3 - РП-речной песок; 4 - ПС-полиэтиленовая стружка; 5 - ДО-древесная опилка; 6 - ТР-труха разнотравья; 7, 8, 9, 10, 11, 12 – К-контроль; 9УОМ – 9-ть углеводородокисляющих микроорганизмов.

Подобно отмечено и при окислении синтетического масла Castrol Magnatec A3/B4 5W-40. Под влиянием УОМ максимальное снижение загрязнения произошло лишь на 12-14-ый день контакта и составило от 24.2

(угольный порошок) до 65.1 % (торф). В контроле без сорбентов и без УОМ изменение содержания масла Castrol колебались от 10.1-11.9 (речной песок, угольный порошок) до 19.4 % (торф).

### **Заключение**

Итак, из результатов детальных исследований следует, что инертные сорбенты, любой природы в борьбе с нефтяными загрязнениями, включая отработанные смазочные масла, поступающие в водоемы аварийными или иными, необходима рассматривать как предварительную ступень подготовки природных и сточных вод.

Повышение обезвреживания воды от подобных загрязнений этими сорбентами можно путем интенсификации совместном применением их с углеводородокисляющими микроорганизмами (УОМ) для максимальной очистки воды от нефтепродуктов, отработанных смазочных масел и природных или загрязнений (открытых водоемов, производственных стоков) рекомендуется управляемое применение сорбентов зерновых культур – шелухи овса, пшеницы, ячменя и гречихи (размером частиц 0.017-0.034 мм с концентрацией от 50 мг/дм<sup>3</sup>) совместно с УОМ (до 350•10<sup>6</sup> кл/см<sup>3</sup>). Образуемый комплекс – сорбенты и микроорганизмы, включаясь в окислительные процессы, совместно обеспечивают восстановления вод от этих видов загрязняющих веществ до естественных качеств.

### **Библиографический список**

1. 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.
2. Морозов Н. В., Ганиев И. М., Зиннатов Ф. Р., Хадиева Г. Ф. Разработка биотехнологии применения органических сорбентов для активации и ускорения биодеградации трансформаторного и дизельного масел // Биотехнология: состояние и перспективы развития: VIII Московский международный конгресс. М.: 2015. Ч. 2. С. 336-338.
3. 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 // STT. Томск. 2007. 292 с.
4. Евдокимов А. Ю. Утилизация отработанных смазочных материалов: технологии и проблемы // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. М.: 2005. № 2. С. 9-11.
5. 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.
6. Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии: учебное пособие для вузов // М.: Дрофа. 2004. 256 с.
7. Морозов Н. В., Иванов А. В., Ганиев И. М., Туйматова Е. Л. Полусинтетические и синтетические масла и их утилизация отселектированными нефтеокисляющими // Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы VII Московского международного конгресса. М.: 2013. Т. 2. С. 248-250.
8. Морозов Н.В. Экологическая биотехнология: очистка природных и сточных вод макрофитами // КГУ. Казань. 2001. 345 с.
9. Морозов Н.В. Инновационная биотехнология очистки углеводородсодержащих сточных вод предприятий малой канализации / Вестник технологического университета. Казань. 2018. Т. 21, №2. С. 180-186.