

UDC: 628.356;628.113;628.543

О.І. Семенова,
канд. техн. наук
Н.О. Бублієнко,
канд. техн. наук
Т.Л. Ткаченко, асист.
Т.О. Говоруха, магістрант
Національний університет
харчових технологій

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ НАФТОПРОДУКТИ

Проведено дослідження процесу очищення нафтовмісних стічних вод харчових підприємств: визначено придатність досліджуваних стоків до біологічного окиснення, вивчено інтенсивність споживання кисню муловою сумішшю, встановлена залежність швидкості споживання кисню від концентрації нафтопродуктів, визначено склад основних фракцій нафтових забруднювачів стоків.

Ключові слова: нафтовмісні стічні води, біохімічне окиснення, споживання кисню, концентрація нафтопродуктів.

Значної шкоди навколишньому природному середовищу надають стічні води, що містять нафтопродукти. Такі стічні води утворюються в мікробіологічній промисловості при виробництві кормового білка на вуглеводнях нафти; на виробництвах, що переробляють нафтопродукти; у морських та річкових портах [1]; на будь-яких підприємствах, у тому числі харчових, які мають автогосподарства тощо. Нафтовмісні стічні води харчових підприємств необхідно очищати локально, а не змішувати з виробничими та побутовими, тому гостро стоїть питання по утилізації таких стоків.

Нафтопродукти, потрапляючи у природні водойми та ґрунт, зумовлюють виникнення ряду складних проблем. Так, важкі фракції нафти покривають дно річок, забруднюють з дна на поверхню, порушуючи нормальне життя організмів водойми. Погіршуючи на поверхні водних об'єктів плівку, нафтопродукти погіршують контакт води з повітрям, унеможливаючи процес розчинення кисню. Нафтопродукти важко зв'язуються природним шляхом, тому самоочищення водойм відбувається дуже повільно та має низьку ефективність. Проникаючи в організми гідробіонтів та накопичуючись у них, нафтопродукти спричиняють часткове або повне порушення процесів метаболізму [2].

Сучасним, ефективним та екологічно безпечним способом очищення таких стічних вод, є застосування їх обробки в аеробних умовах під впливом організмів активного мулу.

На доступність вуглеводнів нафтопродуктів дії мікроорганізмів аеробного активного мулу впливають особливості будови та властивості цих сполук. У першу чергу, це залежить від довжини ланцюга вуглеводнів: важче за все окиснюються зв'язки з кількістю атомів карбону від 5 до 10. Вуглеводні з більшою довжиною ланцюга (C_{10} — C_{24}) порівняно добре піддаються окисненню багатьма бактеріями. Більш високомолекулярні речовини, ізопарафіни, циклічні сполуки дуже важко засвоюються більшістю мікроорганізмів. Також на швидкості окиснення позначається кількість відгалужених груп ланцюга: зі збільшенням відгалужених метильних груп зменшується доступність сполуки дії мікроорганізмів. Якщо між відгалуженою та кінцевою метильними групами відстань менша чотирьох атомів карбону, то такі сполуки окиснюються гірше. Заміщення водороду групою більш довгою, ніж метильна, підвищує стійкість сполуки до мікробіологічної дії.

© О.І. Семенова, Н.О. Бублієнко, Т.Л. Ткаченко, Т.О. Говоруха, 2012

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

До складу активного мулу, що використовується в аеротенках для очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод, входять різноманітні мікроорганізми-нафтодеструктори, кожен із яких відрізняється певною активністю щодо відповідних типів вуглеводнів.

Досить активними щодо утилізації алифатичних вуглеводнів є бактерії роду *Mycobacterium* та *Arthrobacter*. До засвоєння розгалужених алканів придатними є *Mycobacterium* та *Nocardia*, гірше — представники родів *Micrococcus* та *Pseudomonas* [3].

Тому, зважаючи на різноманітний склад вуглеводнів нафтопродуктів, що потрапляють у стічні води, є доцільним використовувати для їх утилізації сукупність різних видів мікроорганізмів, кожен із яких буде спеціалізований на окисненні певних компонентів забруднень.

Швидкість процесу біохімічного окиснення речовин стічної води визначається для оцінювання можливостей спроектованого апаратного оформлення процесу. Оскільки кількість забруднень стоків, яка окиснюється адаптованим активним мулом, пропорційна кількості кисню, що затрачається ним в процесі їх окиснення (метаболізму), максимальну швидкість процесу біохімічного окиснення виражали максимальною швидкістю споживання кисню, яку визначали стандартним манометричним методом за допомогою приладу Охі 330і [4].

Параметри процесу біохімічного очищення нафтовмісних стічних вод досліджували на моделі реактора-змішувача, схема якого наведена на рис. 1.

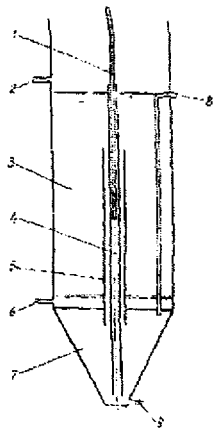


Рис. 1. Схема одноступінчатого реактора-змішувача для дослідження процесів біохімічного окислення забруднень нафтовмісних стічних вод:

1 — подача повітря для ерліфту; 2 — подача стічної води; 3 — аеротенка; 4 — ерліфт для транспортування циркуляційного мулу; 5 — труба для переливання мулової суміші у вторинний відстійник; 6 — подача повітря; 7 — вторинний відстійник; 8 — вихід очищеної води; 9 — вихід надлишкового мулу.

Модель являє собою конструктивне поєднання аеротенку-змішувача та вторинного відстійника. Циліндр 3 має конічне днище 7, який розділений з ним суцільною горизонтальною перетинкою, над нею розташовується перфорована перегородка, між ними утворюється циліндричний простір, в який надходить повітря через трубопровід 6 від компресору. Повітря виходить через отвори в перфорованій горизонтальній перегородці по всьому днищу циліндричного аеротенку 3. Оскільки практично неможливо забезпечити рівномірність витрат та однорідність розмірів повітряних пухирців по всій площі перфорованої перетинки, швидкість їх спливання в аеротенку буде різною, тобто на цей процес будуть впливати складові швидкості руху рідини, що, зазвичай, призводить до спірального руху повітряних кульок. Такий спіральний рух створює сприятливі гідродинамічні умови для режиму повного перемішування суміші в аеротенку.

Максимальна розрахункова швидкість біохімічного окиснення забруднень нафтовмісних стічних вод безпосередньо залежить від ступеня здатності цих забруднень біохімічно окиснюватися. За даними статистичної обробки результатів

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

досліджень нафтовмісних стічних вод концентрація забруднень за ХСК складала середньому $300 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, за БСК — $130 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ($E = 0,9 \%$). За цими даними відношення $\text{БСК} / \text{ХСК} = 0,43$, що свідчить про можливість характеризувати забруднення нафтовмісних стічних вод як біохімічно окиснювальні. Однак споживання нафтопродуктів мікроорганізмами відбувається менш інтенсивно, ніж хімічне окиснення.

Більш повне уявлення про ступінь здатності забруднень нафтовмісних стічних вод біохімічно окиснюватися дає вивчення кінетики ходу біохімічного споживання кисню в інкубованих розведених пробах стічної рідини (пробах на БСК).

Досліджувалися проби з різним вмістом нафтопродуктів. Інкубування цих проб виконано в різні періоди часу (до 30 діб). Результати визначення БСК в цих пробах наведені в таблиці 1 і на рис. 2.

Таблиця 1. Дані експериментального дослідження ходу БСК в інкубованих пробах нафтовмісних стічних вод

Час, доба	Величина БСК в $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ при концентрації нафтопродуктів, $\text{мг}/\text{дм}^3$					
	15	45	60	70	80	100
1	4,0	9,75	11,15	18,7	25,4	31,7
5	10,0	50,25	47,6	53,2	53,4	68,5
10	61,5	62,7	64,0	68,7	70,4	78,5
20	63,5	63,2	70,0	72,5	70,4	79,5
30	64,5	64,2	70,0	72,5	70,4	79,5

Криві на рис. 2. побудовані шляхом апроксимації даних таблиці 1 по формулі $\text{БСК} = \text{БСК}_{\text{повне}} \cdot (1 - e^{-kt})$.

Величини констант швидкості ходу БСК близькі один до одного для всіх шістьох кривих, що підтверджується величиною відносної похибки середньоквадратичного відхилення від середнього значення, яке знаходиться у межах 5%-го довірчого інтервалу: для масиву значень $k = 0,173; 0,132; 0,176; 0,170; 0,145; 0,153$, $E = 4,6$ при $k = 0,158 \pm 0,0072$.

БСК, $\text{мг}/\text{л}$

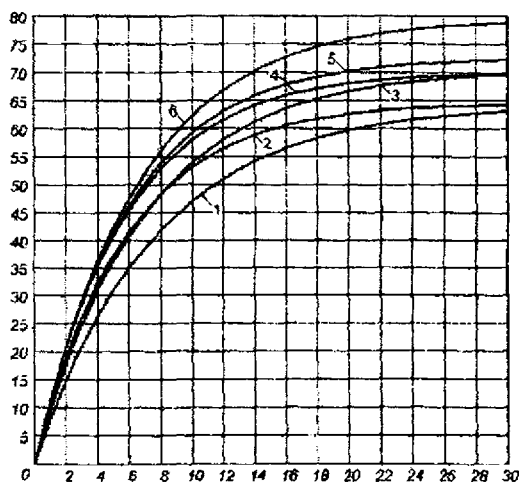


Рис. 2. Хід біохімічного споживання кисню в інкубованих пробах нафтовмісних стічних вод при концентраціях нафтопродуктів:
1 — $15 \text{ мг}/\text{дм}^3$;
2 — $45 \text{ мг}/\text{дм}^3$;
3 — $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$;
4 — $70 \text{ мг}/\text{дм}^3$;
5 — $80 \text{ мг}/\text{дм}^3$;
6 — $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$

t, доби

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Аналіз масиву значень k , отриманих шляхом обробки результатів вимірювань методом найменших квадратів, показує, що хоча k статистично не залежить від величини концентрації нафтопродуктів, в досліджуваному інтервалі концентрації нафтопродуктів (15 — 100 мг/дм³) при концентраціях нафтопродуктів більше 70 мг/дм³ значення k помітно падають ($k = 0,132$ доба⁻¹ для концентрації нафтопродуктів 45 мг/дм³ є випадковим відхиленням, що пояснюється похибкою аналізу, про що було встановлено в ході дослідження, але ця величина була прийнята в розрахунок після перевірки випадіння артефактів по стандартній методиці). Це може свідчити про те, що концентрація нафтопродуктів у стічній воді, направленої на біохімічне очищення, можливо, не повинна перевищувати 70 — 80 мг/дм³ для недопущення інгібування процесу біохімічного окиснення. Таке «концентроване інгібування» не дозволить максимально використати окиснювальні властивості активного мулу і знизить ймовірність досягнення максимальної швидкості процесу, зменшивши ефективність застосованих способів його інтенсифікації.

В таблиці 2 представлені дані експерименту по вивченню інтенсивності споживання кисню муловою сумішшю за допомогою приладу Охі 330і.

Таблиця 2. Дані експериментального дослідження динаміки споживання кисню муловою сумішшю (отримані за допомогою приладу Охі 330і)

Точка підрахунку часу, хв	Зменшення концентрації кисню в пробах в мг/л·хв за дискретний проміжок часу 20 хв при концентрації нафтопродуктів, мг/дм ³			
	без додавання нафтопродуктів	40	60	80
0	0,0435	0,064	0,244	0,151
20	0,085	0,140	0,460	0,426
40	0,125	0,225	0,730	0,675
60	0,186	0,315	0,880	0,915
80	0,205	0,360	1,070	1,102
100	0,215	0,420	1,315	1,252
120	0,250	0,515	—	—

Дані таблиці 2 апроксимовані по лінійній функції типу $y = ax + b$. Результати статистичної обробки методом найменших квадратів представлені на рис. 3. Тангенс

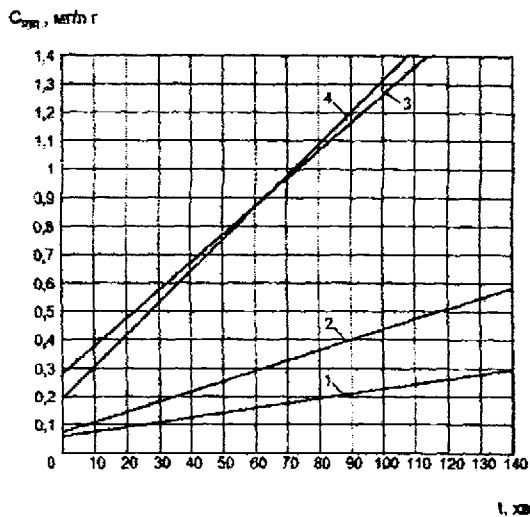


Рис. 3. Хід споживання кисню ($C_{\text{кисл}}$) муловодією сумішшю в реакторі-змішувачі за час (t):
1 — ендогенне дихання; 2 — концентрація нафтопродуктів 40 мг/дм³; 3 — концентрація нафтопродуктів 60 мг/дм³; 4 — концентрація нафтопродуктів 80 мг/дм³

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

кутів нахилу цих прямих до осі абсцис виражають швидкість зниження концентрації кисню, тобто його споживання.

Із графіка на рис. 3 можна зробити висновок, що зі збільшенням концентрації нафтопродуктів швидкість процесу росте, але при концентраціях 60...80 мг/дм³ приріст швидкості незначний.

Залежність швидкості споживання кисню від концентрації нафтопродуктів представлена на рис. 4 у вигляді прямої лінії, апроксимованої за даними, наведеними на рис. 3. Апроксимація виконана з метою використання методу знаходження максимальної швидкості процесу по Лайнуіверу-Берку, що застосовується для вимірювання концентрації субстрату. Такий прийом доцільний, оскільки на осі ординат відкладені значення зменшення концентрації кисню, яка імітує зменшення субстрату, для окиснення якого використовувався кисень, і ці значення взяті у вигляді швидкостей в дискретні інтервали часу. Це, з фізичної точки зору, відповідає рекомендаціям методу Лайнуівера-Берка відкладати в таких випадках на осі ординат частку від ділення концентрації субстрату на швидкість його зменшення [5].

Тоді у рівнянні прямої лінії на рис. 4 множник біля аргументу означає величину,

обернену до величини максимальної швидкості процесу, тобто $0,126 = \frac{1}{1000 \cdot V_{\max}}$, звідки $V_{\max} = 0,008$ мг/(л·хв). Із врахуванням швидкості ендогенного дихання в даному вимірюванні $V_e = 0,0017$ мг/(дм³·хв), загальна швидкість споживання кисню максимально може складати 0,01 мг/(дм³·хв). Ця величина отримана експериментально при концентраціях нафтопродуктів 60 — 80 мг/дм³, що підтверджує раніше передбачену межу.

За методом Лайнуівера-Берка, що базується на моделі Моно, максимальна швидкість процесу може бути також визначена, якщо графік функції, запропонований Моно,

$$V = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]}, \quad (1)$$

де $[S]$ — концентрація субстрату, яка виражається в даному випадку концентрацією нафтопродуктів, побудований в координатах $\frac{1}{V}$ (вісь ординат) і $\frac{1}{[S]}$ (вісь абсцис) [6].

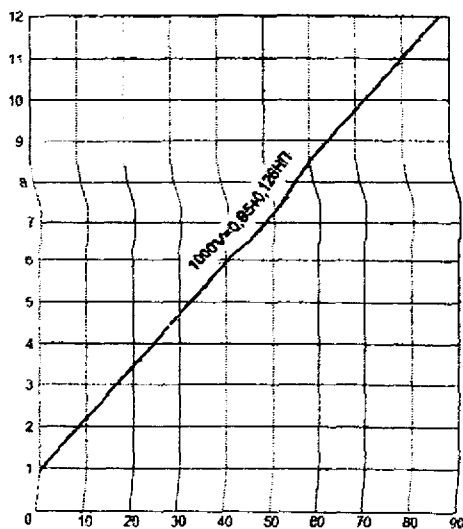
Такий графік представлений на рис. 5. Лінія функції перетинає вісь ординат в точці $\frac{1}{V_{\max}} = 121,08$, тоді $V_{\max} = 0,008$ мг/(л·хв), що відповідає величині, визначеній із функції на рис. 4.

Таким чином максимальна швидкість «субстратного дихання» складає 0,008, «ендогенного дихання» — 0,0017 і «загально дихання» — біля 0,01 мг/(дм³·хв). Відношення субстратного і ендогенного дихання становить 4,7, у той час, як для побутових стічних вод ця величина знаходиться у межах 2...4. Очевидно, для активного мулу, адаптованого до нафтовмісних стічних вод, характерна більш низька швидкість ендогенного споживання кисню, ніж для активного мулу міських очисних поруд, через бідність складу біоценозу, обумовленого недостатньою кількістю живих речовин.

Кінетичні характеристики процесу окиснення забруднень активним мулом, звичай, розраховується за БСК. Але, нормативні показники якості очищення афтовмісних стічних вод наводяться за концентрацією нафтопродуктів. Для оригування цих параметрів необхідно знати, з яких основних груп речовин складаються забруднення нафтовмісних стічних вод, які пропонується очищати охімічним методом.

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

1000·V, мл/л·хв



НП, мг/л

Рис. 4. Залежність швидкості споживання кисню активним мулом від концентрації нафтопродуктів (НП) в стічній воді

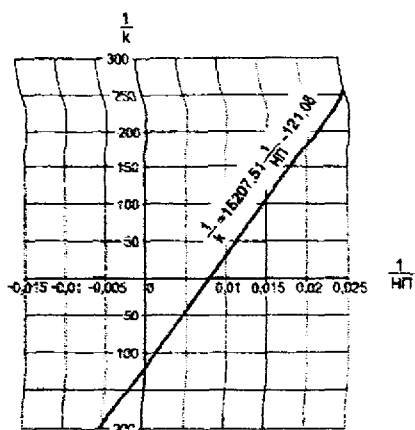


Рис. 5. Графік функції (1), побудований за методом Лайнуївера-Берка

З цією метою, через відсутність літературних даних, було проведено експериментальне вивчення складу забруднень нафтовмісних стічних вод за групами органічних речовин. Результати цього дослідження наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Результати хроматографічного розділення зразка нафтовмісної стічної води

Маса зразка, підданого розділенню, г	Вихід фракцій вуглеводнів у % по масі			
	парафіно-нафтові	ароматичні	смолисті	втрати при розділенні
0,2532	58,21	28,51	4,38	8,90
0,2498	58,21	28,58	4,04	9,17
0,2512	57,17	28,50	3,86	10,47
Середнє значення	57,86	28,53	4,09	9,51

Склад основних фракцій вуглеводнів наступний: із парафіно-нафтових парафінові становлять 62 %, нафтові — 38 % і в складі останніх моноциклічні становлять 14,7 %, біциклічні — 14,4 % і трициклічні — 8,9 %; в склад ароматичних вуглеводнів входять алкилбензоли — 23,4 %, індани і теракіни — 16,4 %, ди-нафтенбензоли — 11,7 %, нафталіни — 24,1 %, аценафтени — 9,3 %, флуорени — 4,8 %, фенатрени — 6,4 %, пірени — 2,7 %, бензтіофени — 0,4 %, нафталін-бензтіофени — 0,8 %.

Наведені результати мас-спектрального аналізу показали, що нафтопродукти в стічній воді відповідають газовій або легкій масляній фракції нафти, тобто можуть бути окиснені специфічними мікроорганізмами, які належать до родів *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Mycrococcus* і *Acinetobacter*.

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

В цілому, забруднення нафтовмісних стічних вод є концентрованими високомолекулярними сполуками із загальною концентрацією близько 100 мг/дм³, причому в колоїдній формі знаходяться близько половини цих речовин. Ефіророзчинні жири визначені в концентрації 46 мг/дм³, приблизно в 20 разів менше, ніж розчинених і колоїдних сполук. Білків і вуглеводів надзвичайно мало.

Висновки. Про можливість характеризувати нафтовмісні стічні води, як біохімічно окиснювальні, свідчить співвідношення БСК та ХСК, яке в конкретному випадку (на прикладі нафтовмісних стоків молокозаводів) становить 0,43. Однак споживання нафтопродуктів мікроорганізмами активного мулу відбувається менш інтенсивно, ніж хімічне окиснення основних органічних забруднювачів стічних вод (білки, жири, вуглеводи).

У зв'язку з недостатньою кількістю поживних речовин в нафтовмісних стічних водах для забезпечення нормальних процесів метаболізму мікроорганізмів активного мулу відношення субстратного і ендогенного їх дихання складає 4,7, тоді як для побутових стічних вод ця величина становить 2 — 4. Це в свою чергу пояснює «бідність» біоценозу активного мулу очисної споруди.

В процесі проведеного хроматографічного розділення зразка нафтовмісної стічної води молокозаводу визначено, що такі забруднення відносяться до гасової та легкої масляної фракції, які можуть бути окиснені специфічними мікроорганізмами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Демина Л.А. Как отмыть «Черное золото»: О ликвидации нефтяных загрязнений. // Энергия. — 2000. — № 10. — С. 51 — 54.
2. Актуальные проблемы очистки нефтесодержащих сточных вод Анапольский В.Н., Прокопьев К.Л., Олиферук С.В., Романенко А.П. // Журнал С.О.К. (Сантехника Отопление Кондиционирование). — 2007. — № 6. — С. 15 — 17.
3. Микробная очистка сточных вод от жировых веществ Самсонова А.С., Алещенко З.М., Семочкина Н.Ф. // Масла и жиры. — 2005. — № 9. С. 14.
4. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография. — Днепропетровск: Континент, 2005. — С. 12 — 29.
5. Ленинджер А. Биохимия. — М.: Мир, 1991. — С. 125 — 133.
6. Кретович В.Л. Введение в энзимологию. — М.: Издательство «Наука», 1967. — С. 122 — 127.

*Е.И. Семенова, Н.А. Бублиенко,
Т.Л. Ткаченко, Т.А. Говоруха*

Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты

Проведено исследование процесса очистки нефтесодержащих сточных вод пищевых предприятий: установлено пригодность исследуемых стоков к биологической очистке, изучена интенсивность потребления кислорода имовой смесью, установлена зависимость скорости потребления кислорода от концентрации нефти нефтепродуктов, определен состав основных фракций нефтяных загрязнений стоков.

Ключевые слова: нефтесодержащие сточные воды, биохимическое окисление, потребление кислорода, концентрация нефтепродуктов.

*E. Semionova, N. Bublienko,
T. Tkachenko, T. Govorukha*

Purification of wastewater containing petroleum

The sources of petroleum wastewater were studied as well as the danger they may cause to the inhabitants of natural waters. The research developed the process of

ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

oil wastewater purification in food businesses. The suitability of the studied wastewater to biological oxidation was determined. The ability of activated sludge bacteria to consume oil wastewater was investigated, it was confirmed that the consumption of petroleum products by microorganisms of activated sludge is less intense than chemical oxidation of the major organic pollutants of sewage (proteins, fats, carbohydrates). The intensity of oxygen consumption with a mixture of silt and the dependence of rate of oxygen consumption of oil concentration were studied, it was determined that the concentration of oil in waste water, guided by biochemical purification, should not exceed 70 — 80 mg/dm³ to prevent the suppression of the biochemical oxidation process. The structure of petroleum basic fractions in pollutant effluent was researched. As a result of mass spectral analysis, oil in the waste can be oxidized by specific bacteria belonging to the genera Rhodococcus, Pseudomonas, Mycrococcus i Acinetobacter.

Key words: oily wastewater, biochemical oxidation, oxygen consumption, the concentration of petroleum products.

e-mail: jimp@ukr.net

Одержано редколегією 21.03.11 р.