

УДК 504.05:622.323+504.064.4:606

Е.С. Жданова, Л.В. Рудакова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

В последнее время для очистки воды и почвы от нефтепродуктов широкое применение получили биосорбенты – препараты для борьбы с нефтяными загрязнениями, изготовленные на основе сорбционного материала с иммобилизованными на нем клетками микроорганизмов. Эффективность использования биосорбентов, за счет активности микроорганизмов, выше обычных природных материалов. Приведены результаты первого этапа экспериментальных исследований по получению биосорбционных материалов.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, биотехнологические способы очистки, иммобилизация микроорганизмов, биосорбенты.

Нефть занимает ведущее место в мировом топливно-энергетическом потенциале: доля ее в общем потреблении энергоресурсов составляет 48 % [1]. До середины 70-х мировая добыча нефти удваивалась примерно каждое десятилетие, в дальнейшем темпы ее роста замедлились. В России добыча нефти ежегодно увеличивается и составляет более 450 000 тыс. т. Добыча нефти в России в 1998–2009 гг. представлена на рис. 1. В Пермском крае ежегодно добывается около 10 млн т нефти [1].

При разведке, добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти и нефтепродуктов неизбежно возникают потери, обусловленные аварийными ситуациями и оказывающие негативное воздействие на объекты окружающей среды.

На прилегающих территориях нефтеперегонных заводов, нефтехранилищ, нефтебаз, бензоколонок, автохозяйств и круп-

ных автостоянок ощущается запах нефтепродуктов в виде паров бензина, а также продуктов его неполного сгорания.

В атмосферном воздухе присутствие летучих углеводородов, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, оксидов азота, под действием ультрафиолетового излучения провоцирует образование смога.



Рис. 1. Добыча нефти в России в 1998–2009 гг.

Наиболее негативным воздействием нефти и нефтепродуктов на окружающую природную среду является загрязнение водных объектов. Нефть и нефтепродукты способны растекаться по поверхности воды тонким слоем, покрывая огромные поверхности. 1 т нефти способна покрыть до 12 км² поверхности моря [2].

Нефтяная пленка нарушает все физико-химические процессы: повышается температура поверхностного слоя воды, ухудшается газообмен, рыба уходит или погибает, но и осевшая на дно нефть долгое время вредит всему живому. Нарушается обмен водного объекта с атмосферой: энергией, газами, теплом и влагой, в результате перестает размножаться планктон – основной продукт питания морских обитателей.

В ряде случаев толстый слой нефтепродуктов на водной поверхности может оказаться огнеопасным. Известны случаи загорания прудов отстойников на нефтеперерабатывающих заводах.

Кроме того, нефтепродукты в воде оказывают прямое токсическое действие на рыбу, резко ухудшают ее вкусовые качества. Плавающие длительное время по воде животные и птицы

за счет такой пленки могут собрать на себе достаточное количество нефтепродуктов, чтобы это привело к серьезному загрязнению меха и перьев.

В отличие от воды, нефть, как правило, не образует больших растеканий по поверхности почвы. Определенную опасность представляет вариант загорания пропитанных нефтью и нефтепродуктами грунтов.

Основные экологические проблемы при попадании нефти на землю связаны с грунтовыми водами. После просачивания до их поверхности нефть и нефтепродукты начинают образовывать плавающие на воде линзы. Эти линзы могут мигрировать, вызывая загрязнение водозаборов, поверхностных вод.

Современные методы очистки от нефтяных загрязнений подразделяются на механические, химические, физико-химические и биологические. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется источником и характером загрязнения, площадью загрязнения, количеством нефти и т.д.

В настоящее время для очистки воды и почвы от нефтепродуктов наиболее перспективными методами являются биотехнологические, основанные на использовании углеводород-окисляющих микроорганизмов.

Углеводородокисляющие микроорганизмы (УВОМ) – микроорганизмы, способные ассимилировать углерод путем биохимической трансформации токсичных углеводородов в экологически безвредные соединения, не представляющие опасности для здоровья человека и окружающей среды.

В настоящее время известно более тысячи микроорганизмов, способных перерабатывать углеводороды различных классов. В их числе бактерии из родов *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Cytophaga*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Methanobacterium*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, мицелиальные грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Trichoderma*, дрожжи – *Candida*, *Endomyces*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Torulopsis* [3].

При использовании биотехнологических методов могут быть использованы микроорганизмы в виде суспензии клеток углеводородокисляющих микроорганизмов, биопрепараты, а также биосорбенты.

При использовании суспензии эффективность процесса биодеструкции УВОМ зависит от внешних факторов: изменение

концентрации углеводов, изменение рН, температуры, аэрации, наличия питательных веществ и т.д.

Использование биопрепаратов для очистки нефтяных загрязнений также имеет определенные недостатки. Искусственно культивированные микроорганизмы в естественных условиях ведут себя непредсказуемо. Основными недостатками являются: низкая адаптируемость искусственно культивированных микроорганизмов в естественных условиях; необходимость периодически добавлять препарат для более эффективной деструкции углеводов нефти [4].

Активность микроорганизмов значительно увеличивается при иммобилизации на твердофазном носителе. Закрепленные клетки микроорганизмов позволяют осуществлять сложные многостадийные процессы, обуславливают лучшую защищенность клеток от воздействия негативных факторов и создают высокую концентрацию клеток на поверхности носителя.

Биосорбент – препарат для борьбы с нефтяными загрязнениями, изготовленный на основе сорбционного материала и иммобилизованных на нем клеток микроорганизмов. Активность микроорганизмов, по сравнению с суспензией клеток, значительно увеличивается при иммобилизации на твердофазном носителе. Закрепление клеток микроорганизмов позволяет осуществлять сложные многостадийные процессы, обуславливает лучшую защищенность клеток от воздействия отрицательных факторов (залповые поступления загрязнений, гидравлическая нагрузка, изменение рН и температуры и т.д.), создает высокую концентрацию клеток на поверхности носителя.

Основными свойствами биосорбентов, характеризующими эффективность их работы, являются размер пор (микропоры, мезопоры, макропоры), сорбционная емкость, способность сорбировать молекулы и бактериальные клетки разного размера и массы, насыпная и истинная плотность, прочность сорбента на истирание и дробление (табл. 1).

В настоящее время использование материалов природного (сажа, уголь, торф, целлюлоза, древесная стружка) или синтетического происхождения (полиметиленовые, полиамидные, полиэфирные полимеры) в качестве носителя является довольно дорогостоящим мероприятием. Одним из решений данной проблемы является возможность модификации углеводородсодержащих отходов с целью дальнейшего использования в качестве матрицы, на которой закрепляются микроорганизмы. Матрица

должна иметь соответствующие характеристики и отвечать нижеперечисленным требованиям [6]:

- высокая химическая и биологическая стойкость;
- высокая химическая прочность;
- достаточная проницаемость для фермента и субстратов;
- пористость;
- большая удельная поверхность;
- возможность получения в виде удобных в технологическом отношении форм (гранул, мембран);
- легкая активация;
- низкая гидрофильность;
- невысокая стоимость.

Таблица 1

Основные свойства биосорбентов [5]

№ п/п	Показатель	Характеристика показателя
1	Размер пор	От размера пор зависит общая площадь, которая влияет на эффективность работы сорбента: чем больше площадь, тем выше эффективность
2	Сорбционная емкость	Количество вещества, которое может поглотить сорбент на единицу своей массы, соответственно, линейная зависимость
3	Способность сорбировать разного размера и массы молекулы и бактериальные клетки	Чем выше способность биосорбента сорбировать разного размера и массы молекулы и бактериальные клетки, тем выше его эффективность
4	Насыпная и истинная плотность	Плотность сорбента влияет на выбор корпуса для фильтрующей колонны, его объем и пр.
5	Прочность на истирание и дробление	Давление и скорость потока воды, фракционный состав сорбента оказывают сильное влияние на параметры прочности, истирания и дробления. В зависимости от показателей прочности выбирается конкретный сорбент

С целью увеличения эффективности сорбционных материалов при использовании в природоохранных технологиях на пористой поверхности углеродной матрицы закрепляют углеводород-окисляющие микроорганизмы. Существует два основных метода иммобилизации микроорганизмов: физический или химический.

При химической иммобилизации фермент связан с носителем ковалентными связями, что обеспечивает высокую прочность образующегося конъюгата. Кроме того, при широком

варьировании таких условий, как pH и температура, бактерии микроорганизмов не десорбируются со слоя носителя. Однако из-за сложности и дороговизны процесса химическая иммобилизация является менее привлекательной.

Физическая иммобилизация микроорганизмов представляет собой включение бактерий в такую среду, в которой для них доступной является лишь ограниченная часть общего объема носителя. Существует четыре типа физического взаимодействия микроорганизмов со слоем носителя:

- адсорбция на нерастворимых носителях;
- включение в поры геля;
- пространственное отделение бактерий от остального объема реакционной системы с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны);
- включение в двухфазную среду, где микроорганизмы растворимы и могут находиться только в одной из фаз.

Способы физической иммобилизации микроорганизмов представлены на рис. 2.

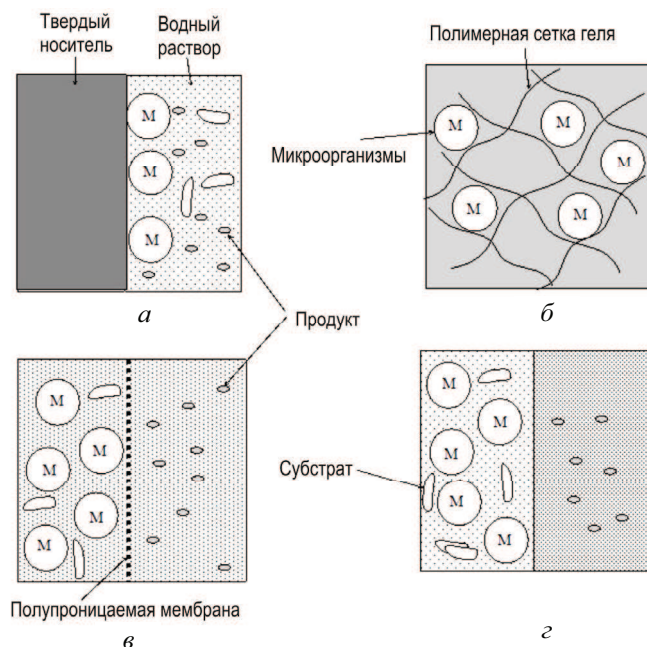


Рис. 2. Способы физической иммобилизации микроорганизмов:
 а – адсорбция на нерастворимых носителях; б – включение в поры геля;
 в – отделение фермента с помощью полупроницаемой мембраны;
 г – использование двухфазной реакционной среды [6]

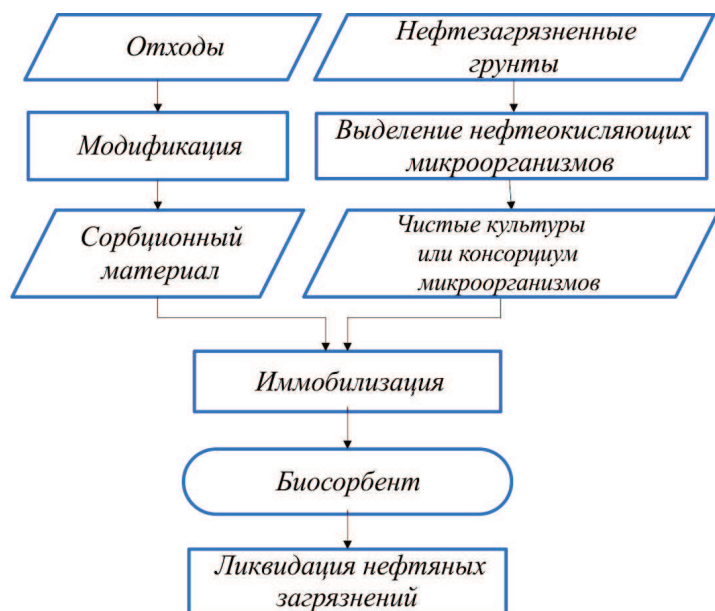


Рис. 3. Блок-схема производства биосорбентов

Блок-схема производства биосорбентов представлена на рис. 3.

В результате экспериментальных исследований, проводимых на кафедре охраны окружающей среды, в процессе комплексной переработки углеродсодержащих отходов были получены различные образцы сорбционных материалов. Полученные материалы сравнили со структуратором часто используемого в природоохранных технологиях – древесным опилом.

Образец № 1 – карбонизат, полученный в результате низкотемпературного пиролиза избыточного активного ила биохимических очистных сооружений предприятий нефтехимического комплекса [7].

Образец № 2 – пористый полиэтиленовый композит, полученный в результате смешения и термической обработки полиэтиленовых отходов, 15%-ного раствора крахмала, глицерина и небольшого количества щелочи [8].

Образец № 3 – опил, распространенный вид отходов лесоперерабатывающей промышленности.

На рис. 4 представлены полученные из углеродсодержащих отходов сорбционные материалы.

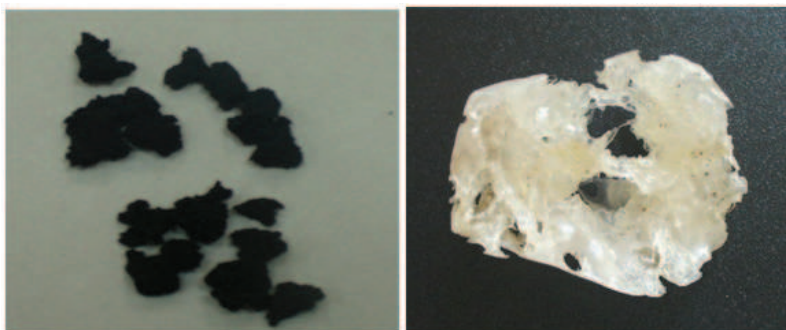


Рис. 4. Сорбционные материалы: слева – карбонизат; справа – полиэтиленовый композит

Краткая характеристика и способы получения изучаемых материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика и способы получения изучаемых материалов

Характеристика	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Исходный материал	Избыточный активный ил биохимических очистных сооружений предприятий нефтехимического комплекса	Отходы – полиэтилен низкого давления	Отходы целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности – опил
Способ переработки	Низкотемпературный пиролиз (температура 450–550 °С)	Термическое обезвреживание (температура 190 °С)	–
Полученный сорбент	Карбонизат	Полиэтиленовый композит	Опил

Физические характеристики (табл. 3) изучаемых материалов были определены согласно ГОСТ Р 51641–2000 [9].

Таблица 3

Физические характеристики изучаемых материалов

Характеристика	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Истинная плотность, г/см ³	1,17995	0,2359	0,6882
Насыпная плотность, г/см ³	0,4664	0,55	В рыхлом состоянии – 0,1249, в уплотненном состоянии – 0,2105
Пустотность, %	60,5	70	70–82
Водопоглощение материала, %	61,5	33,5	88

На основании проведенного анализа сорбционных материалов можно сделать следующие выводы. Полученные сорбционные материалы (образец № 1, 2) имеют плотность меньше 1, легче воды. Таким образом, материал будет находиться в плавающем состоянии, что позволит собрать отработанный сорбент физическими способами. Пустотность образца № 1 и 2 не уступает образцу № 3, что еще раз подтверждает пористую структуру полученных материалов.

Водопоглощающая способность образца № 2 в отличие от начальных характеристик полиэтилена низкого давления выше на 33,5 %, что подтверждает пористую структуру полученного полиэтиленового композита. Водопоглощение опила, в отличие от полученных сорбентов, составляет 88 %, что отрицательно сказывается на емкости структуратора, поскольку часть порового пространства оказывается занятой водной фазой.

Таким образом, полученные из углеродсодержащих отходов материалы по своим характеристикам не уступают опилу – природному материалу, часто используемому в природоохраных технологиях.

Для выделения УВОМ использовали грунты с технологических площадок предприятия «Природа-Пермь». Концентрация нефтепродуктов нефтезагрязненных почв составляла 20–30 вес %.

При проведении посева на плотные питательные среды были выделены УВОМ. Углеводородокисляющие микроорганизмы, выделившиеся на МПА и на питательной среде для выделения УВОМ, представлены на рис. 5.

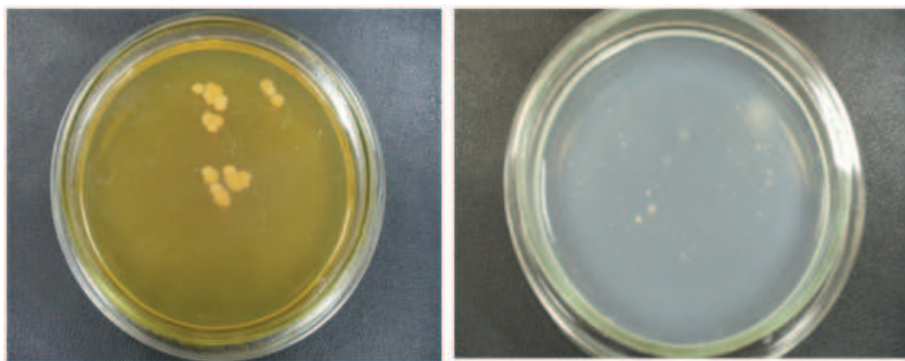


Рис. 5. Углеводородокисляющие микроорганизмы, выделившиеся на средах: слева – на МПА; справа – на питательной среде для выделения УВОМ

Характеристика микроскопических культур, выделенная на различных средах, представлена в табл. 4.

Таблица 4

**Характеристика микроскопических культур,
выделенная на различных средах [3]**

Характеристика	Среда МПА (разведение 10^7)	Питательная среда для выделения УВОМ (разведение 10^3)		
		1	2	3
Форма	Круглая	Круглая	Круглая	Круглая
Диаметр, мм	3–6	≤ 1	1–2	3
Блеск, прозрачность	Непрозрачный, блестящий	Непрозрачный	Полупрозрачный	Непрозрачный
Цвет	Оранжевый	Молочно-белый	Палево-телесный	Телесный
Поверхность	Гладкая	Гладкая	Гладкая	Бугристая
Профиль	Плоский	Плоский	Плоский	Изогнутый
Край	Гладкий	Гладкий	Гладкий	Волнистый
Структура	Однородная	Однородная	Однородная	Крупнозернистая

Дальнейшие исследования направлены на получение накопительной культуры углеводородокисляющих микроорганизмов, их физическую иммобилизацию на пористой поверхности углеродной матрицы выделенных культур, а также оценку эффективности использования полученных биосорбентов в природоохранных технологиях.

Преимущество предлагаемого способа получения биосорбентов заключается в использовании материального потенциала образующихся отходов для получения новых сорбционных материалов, а также использование полученных биосорбентов в природоохранных технологиях (очистка природных вод при разливах нефтепродуктов, биоремедиация нефтезагрязненных земель и т.д.).

Библиографический список

1. Википедия. Свободная энциклопедия. – URL: www.wikipedia.org/wiki/ (дата обращения: 27.06.2011).
2. Экологический центр [Электронный ресурс]. – URL: www.eco-systema.ru (дата обращения: 27.06.2011).

3. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
4. Компания ООО «Проекты и решения»: [сайт]. – URL: www.biokomfort74.ru (дата обращения: 08.07.2011).
5. Сорбенты для очистки воды [Электронный ресурс]. – URL: www.a-filter.ru (дата обращения: 20.04.2011).
6. Биотехнология [Электронный ресурс]. – URL: www.biotechnology.ru (дата обращения: 07.02.2011).
7. Термическая утилизация избыточного активного ила муниципальных биологических очистных сооружений на примере г. Перми / М.С. Дьяков, Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Е.В. Калинина // Экватэк–2008: сб. докл. междунар. конгр. «Вода: Экология и технология». – М., 2008.
- 8 Жданова Е.С., Рудакова Л.В. Возможность получения биополимерной композиции из крахмала и полиэтилена // Отходы: экология, технология, ресурсосбережение: материалы Шестого междунар. форума, Москва, 26–29 мая 2009 г. – М., 2009. – С. 108–110.
9. ГОСТ Р 51641–2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия.

Получено 25.07.2011