УДК 564.48.01

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

EFFEKTIVING WAY PEELINGS SEWAGE OIL AND GAZE INDUSTRY

Панжиев Улугбек Рустамович
старший преподаватель кафедры «Экология»,
Каршинский инженерно-экономический институт

Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович
доктор химических наук, профессор кафедры
«Строительные материалы и Химия»,
Ташкентский архитектурно-строительный институт
bjd1962@mail.ru

Panzhiyev Ulugbek Rustamovich
Senior Teacher of Ekologiya department,
Qarshi engineering and economic institute

Mukhamedgaliyev Bakhtiyor Abdukadirovich
Doctor of Chemistry, professor of Construction Materials and Chemistry department,
Tashkent architectural and construction institute
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье изучены биологическая активность грибов бурой, мягкой и белой гнили, при очистке сточных вод нефтегазовой промышленности. Установлено, что биодеградация примесей нефтепродуктов происходит в результате окислительного процесса, осуществляемого в первую очередь грибами. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что грибы бурой гнили обладают мощным комплексом гидролитических ферментов, расщепляющим фенольных группировок. Обнаружено, что до начала деполимеризации грибы окисляют низкомолекулярных фрагментов легко усваиваемых углеводородов с образованием пероксида водорода, который участвует в расщеплении фенольных соединений.

Ключевые слова: биореагент, гриб, фермент, набухание, сорбция ионов, раствор, гидратация, свободная энергия, сточная вода.

Annotation. In article studied biological activity mushroom by borax, soft and white rotted, when clearing the sewages oil and gaze industry. It Is installed that biodegradation admixtures oil products results from oxygen of the process, realized in the first place mushroom. In the course of called on experiment was revealed that mushrooms by borax rotted possess the powerful complex a gidrolitics ferment, splitting phenols of the groups. It is discovered that before begin depolymerisation mushrooms oxidize the lithe a fragment easy adopted hydrocarbon with formation peroxide hydrogen, which participates in fission phenols join.

Keywords: bioreagent, mushroom, ferment, to swamp, sorption ion, solution, gidratation, free energy, sewage.

Данными экологического мониторинга показано, что многообразие воздействия предприятий нефтяного комплекса (нефтедобычи, транспортировки, нефтепереработки) на окружающую среду не сводится к одним только мутагенным или канцерогенным действиям углеводородов на клетки живых организмов. Энергетическое и химическое воздействие нефтепереработки и нефтяных технологий на окружающую среду часто сопоставимо с последствиями крупнейших природных катаклизм, например, извержение вулканов [1].

Одним из самых серьезных источников загрязнения окружающей среды являются сточные воды нефтегазовой промышленности. В планетарном масштабе по разным оценкам ежегодно на землю и воду попадает от 3 до 45 млн т нефтепродуктов. Нефть и нефтепродукты, попадая на водную поверхность, быстро распространяются на значительные территории, образуя тончайшую пленку. Образующаяся нефтяная пленка препятствует естественному газообмену, оказывая негативное воздействие на местные биоценозы, приводя к необратимым изменениям в водной среде. Кроме того, она препятствует проникновению в толщу морской воды света, который необходим для жизнедеятельности фитопланктона, в результате чего происходит уменьшение исходного пищевого звена в акватории и снижение интенсивности кислородного снабжения атмосферы [2].

Предприятия экономического сектора страны ежемесячно потребляют тысячи тонн нефтепродуктов и смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Последние представляют собой агрегативно-устойчивые водомасляные эмульсии, используемые с целью снижения температуры и уменьшения износа инструмента в процессе обработки металлов. При эксплуатации СОЖ теряют свой технологический потенциал, что приводит к необходимости частой замены последних свежеприготовленными, а отработанные сливаются в систему обезвреживания или непосредственно в окружающую среду. В связи со сложностью многокомпонентного состава, устойчивостью к воздействию микроорганизмов, а так же необходимостью разрушения устойчивой структуры эмульсии традиционные методы очистки, такие как отстаивание, обработка реагентами и химическое окисление могут быть не достаточно эффективны [3].

Для обеспечения высокоэффективной очистки сточных вод нефтегазовой промышленности, нами на протяжении многих лет проводятся исследования по созданию селективных ионитов и биореагентов, расщепляющих примесей нефтепродуктов [4].

Общеизвестно [5], что смешанные культуры микроорганизмов разлагают целлюлозу, органические и ароматические углеводороды быстрее, чем монокультуры, что обусловлено ассимиляцией накапливаемых продуктов разложения и устранением их ингибирующего действия, а также образованием факторов роста или синергизмом ферментных систем симбионтов, например гемицеллюлаз целлюлолитического организма и систем сбраживания пентоз микроорганизма-симбионта.

В этом аспекте нами были изучены биологическая активность грибов бурой, мягкой и белой гнили, при очистке сточных вод нефтегазовой промышленности. Было установлено, что биодеградация другого примесей нефтепродуктов происходит в результате окислительного процесса, осуществляемого в первую очередь грибами вышеуказанных гнил. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что грибы бурой гнили (*Coniphora puteana, Trichoderma viride*и др.) обладают мощным комплексом гидролитических ферментов, расщепляющим фенольных группировок. Эти грибы до начала деполимеризации низкомолекулярных фрагментов окисляют легко усваиваемые углеводороды с образованием пероксида водорода, который участвует в расщеплении ароматических углеводородов. Тяжелые фракции подвергаются только деметилированию. Ферментные системы разрыва ароматических колец и усвоения образующихся продуктов окисления у грибов бурой гнили отсутствуют.

Грибы мягкой гнили (аскомицеты и дейтеромицеты *Penicillium, Aspergillus, Fusarium, Alternaria* и др.) используют в основном легких фракции углеводов и участвуют в реакциях деметоксилирования и дегидроксилирования последных.

Грибы белой гнили сначала разрушают углеводороды, образуя преимущественно белые (коррозионные) гнили. Большинство этих грибов – высшие базидиомицеты, например плоский трутовик (*Ganoderma applanatum*), отдельные виды *Fomes* (настоящие трутовики), опята (*Armillariella*), разноцветная кожистая губка (*Trametes versicolor*),*Phanerochaete chrysosporium* (*Sporotrichum pulverulentum*), вешенка устричная (*Pleurotus ostreatus*), *Polyporus versicolor, Poria subacida, Panus conchatus* и др.

Грибы белой гнили – единственная группа микроорганизмов, разлагающих все компоненты нефтепродуктов, что обусловлено синтезом ими большого набора гидролитических и окислительных ферментов, а также высокой проникающей способностью мицелия в субстрат. Вначале грибы белой гнили разрушают углеводный комплекс, а затем разлагают фенол и асфальтены (рис. 1).

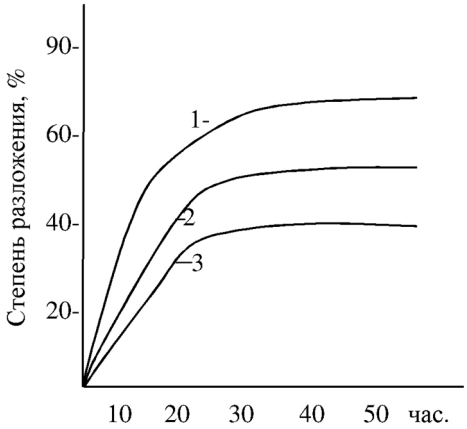

Рисунок 1 – Зависимость степени разложения различных углеводородов от времени:
1 – легкие фракции углеводородов, 2 – фенольсодержащие компоненты, 3 – асфальтены

Грибы белой гнили деполимеризуют полилиароматических углеводородов до простых углеводородов, в результате утилизации которых получают дополнительную энергию для расщепления более стойкого асфальтена. При окислении ими углеводородов может также образовываться H_2O_2, участвующий в деструкции полиолов и кубовых остатков. Всего в процессе деструкции ароматических углеводородов грибами белой гнили участвуют более десяти разных ферментов, из которых наиболее значительную роль выполняют лигниназа (липидпероксидаза, LiP), Mn-зависимая пероксидаза (марганцевая пероксидаза), лакказа (внеклеточная оксидаза), тирозиназа (фенолоксидаза). В качестве окислительных агентов они используют H_2O_2, O_2 и окисленные формы Mn. Эти ферменты непосредственно атакуют макромолекулярные структуры (олигомеры и ароматические кислоты) с образованием радикалов и реакционных частиц – посредников разрушения: H_2O_2,O·, феноксильных радикалов. При этом одна часть образующихся фрагментов непосредственно минерализуется ферментами марганец-зависимой пероксидазой. Другая часть

деполимеризуется с образованием низкомолекулярных компонентов, которые метаболизируются внутри клетки. Определение физико-химических свойств и текстуры воды, глубины водоемов, температуры, прозрачности воды проводились в полевых условиях.

Зоны с различной степенью загрязнения характеризуются разными окислительно-восстановительными условиями, поэтому для выбора метода биоремедиации, контроля и прогнозирования очистки, принятия оперативных решений важное значение имеют данные об окислительно-восстановительных условии в зоне загрязнения, которые могут определяться прямым электрохимическим измерением окислительно-восстановительного потенциала (показание Eh). Разнообразие редокс-зон обусловлено химическими и микробиологическими процессами в загрязненной воде, геохимическими условиями в почвенных горизонтах и грунтовых водах, временными и пространственными различиями условий. Установлено, что наиболее восстановленная среда обычно находится вблизи источника загрязнения, а наиболее окислительная наблюдается на фронте движения загрязнения и на границе контаминированной зоны. Для измерений Eh использовали проточную ячейку для снижения ошибок, обусловленных диффузионными ограничениями. При содержании в образцах большого количества ионов железа (в среде доминирует окислительно-восстановительная пара Fe^{2+}/Fe^{3+}) результаты определения редокс-потенциала методом прямого электрохимического измерения сильно искажаются. Дополнительные сведения об окислительно-восстановительных условиях получены из анализа состава ионов, наличия жирных кислот в сточных водах, содержания летучих соединений (CH_4, H_2, H_2S) в образующихся газах, состава осадков в водоносных горизонтах, содержания в них соединений железа, марганца и серы. Наиболее характерные стационарные концентрации водорода меняются от 0,01 мМ при протекании процесса денитрификации до 100 мМ в условиях метанообразования. На основании анализа осадков можно получить представления о ранее происходивших процессах и оценить возможность использования определенных методов ремедиации.

На основе проведенных исследовании обнаружено, что из грибов к наиболее активным деструкторам нефтепримесей иимеющим наибольшее практическое значение относится гриб белой гнили *Phanerochaete chrysosporium*. С его использованием разработан ряд технологий денитрификации нефтепродуктов и разложения вредных остатков.

Проведенные лабораторные испытания грибов белой гнили в научно-исследовательской лаборатории, кафедры «Микробиология» Ташкентской медицинской академии, показали, что они обладают повышенной ингибирующей способностью к сульфатвосстанавливающим бактериям. Кроме того, установлено, что грибы белой гнили являются эффективными дезинфицирующими средствами, таким бактериям, как Salmonel Cholerasuis, Vibroparaha emolyticus и Staphilococc (табл. 1).

Таблица 1 – Антимикробные свойства грибов различных гнил

Образец	Зона задержки роста тест микробов, мм				
	Staphilococc	E/coli	Salmonel Choler-asuis	Vibroparaha emolyticus	Сульфатосстанавливающие Бактерии (СВБ)
№ 1	8	10	16	18	86
№ 2	8	11	17	18	92
№ 3	9	10	15	19	88

Примечание: Образец № 1 – полученный на основе белой гнили, № 2 – полученный на основе бурой гнили, № 3 – полученный на основе мягкой гнили.

Немаловажно и то, что исследованные грибы могут участвовать в разложении многих ксенобиотиков. Эту способность можно использовать при переработке и обезвреживании загрязненных растительными отходами сточных вод.

Таким образом, на основе проведенных исследований очистки сточных вод ионообменными системами и биореагентами установлено, что оба подхода обычно сочетаются и все попытки истолкования явлений ионообменной селективности и биодеструкции, которые были когда-либо предложены, включают в себя в той или иной степени как эмпирические, так и теоретические элементы. Применение разработанной нами технологии может, решит многие экологические, технологические и социальные проблемы нефтегазовой отрасли.

Литература:

1. Мухамедгалиев Б.А., Маняхина О.В., Юльчибаев А.А. Ионообменная очистка сточных вод нефтегазовой промышленности // Нефть и газ Узбекистана. – 2009. – № 3. – С. 32–34.

2. Sawamoto Ito., Shiro Mitsuya. Some question by sorption properties of a new reagents // Journal Polymer science. –2014. – № 5. – С. 341–-347.

3. Зияева М.А. Исследование теории набухания Грегори для ионитов // Нефть и газ Узбекистана. – 2012. – № 3. – С. 36–39.

4. Panjiev U.R., Mukhamedgaliev B.A. Synthesis and characterization of new ionits for decision of the problems peelings sewage // Austrian Journal of technical and natural sciences. – 2016. – № 3. – P. 55–58.
5. Pento V.B. Technology and technique of drying // Journal Food industry. – M., 2005. – № 9. – P. 46–49.

References:

1. Mukhamedgaliyev B.A., Manyakhina O.V., Yulchibayev A.A. Ion-exchange sewage treatment of the oil and gas industry // Oil and gas of Uzbekistan. – 2009. – № 3. – P. 32–34.
2. Sawamoto Ito., Shiro Mitsuya. Some question by sorption properties of a new reagents // Journal Polymer science. –2014. – № 5. – C. 341–-347.
3. Ziyaeva M.A. A research of the theory of swelling of Gregory for ionites // Oil and gas of Uzbekistan. – 2012. – № 3. – P. 36–39.
4. Panjiev U.R., Mukhamedgaliev B.A. Synthesis and characterization of new ionits for decision of the problems peelings sewage // Austrian Journal of technical and natural sciences. – 2016. – № 3. – P. 55–58.
5. Pento V.B. Technology and technique of drying // Journal Food industry. – M., 2005. – № 9. – P. 46–49.