

Вестник

Т. 21. № 12

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**HERALD OF TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY**



2018

ISSN 1998-7072



9 771998 707165 >

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ВЕСТНИК ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

HERALD OF TECHNOLOGICAL UNIVERSITY

Т. 21

№ 12

2018

Основан в 1998 г.

Казань
Издательство КНИТУ
2018

ISSN 1998-7072

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати 14.11.97 № 016789, размещен в открытом, бесплатном доступе в Научной электронной библиотеке (участвует в программе по формированию РИНЦ). Договор № 11-12/08а от 11.12.2008

Адрес в сети Интернет: www.elibrary.ru.

Подписной индекс № 20812. Информация размещена в каталоге «Газеты. Журналы» ОАО «Роспечать».

Журнал входит в перечень ВАК Российской Федерации для публикации научных исследований.

Главный редактор **С.В. Юшко**

Заместители главного редактора **А.Ф. Дресвянников, О.В. Михайлов**

Редакционная коллегия

А.В. Агафонов – д.х.н., Институт химии растворов РАН; **Л.А. Асланов** – д.х.н., проф., Московский государственный университет; **Д. Балкозе** – проф., Технологический Институт Измира (Турция); **Н.Ю. Башкирцева** – д.т.н., проф., КНИТУ; **А.А. Берлин** – акад. РАН, проф., Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; **А.В. Бурмистров** – д.т.н., проф., КНИТУ; **А. Валенте** – проф., Университет Коимбры (Португалия); **С.И. Вольфсон** – д.т.н., проф., КНИТУ; **Ю.Г. Галяметдинов** – д.х.н., проф., КНИТУ; **Е.А. Гудилин** – член-корр. РАН, проф., Московский государственный университет; **Ф.М. Гумеров** – д.т.н., проф., КНИТУ; **В.Г. Дебабов** – член-корр. РАН, Институт молекулярной генетики РАН; **А.Ф. Дресвянников** – д.х.н., проф., КНИТУ; **А.М. Ежкова** – д.б.н., Татарский Институт агрохимии и почвоведения РАН; **Г.О. Ежкова** – д.б.н., проф., КНИТУ; **Л.А. Зенитова** – д.т.н., проф., КНИТУ; **Н.Н. Зиятдинов** – д.т.н., проф., КНИТУ; **А.А. Ищенко** – д.х.н., проф., Московский технологический университет; **А.В. Канаев** – проф., Университет Париж-Норд (Франция); **Ч. Кетата** – проф., Университет Далхаузи (Канада); **А.П. Кирпичников** – д.ф.-м.н., проф., КНИТУ; **А.В. Клинов** – д.т.н., проф., КНИТУ; **А.В. Косточко** – д.т.н., проф., КНИТУ; **А.М. Кузнецов** – д.х.н., проф., КНИТУ; **В.З. Латыпова** – д.х.н., проф., К(П)ФУ; **О.Д. Линников** – д.х.н., Институт химии твердого тела УРО РАН; **Т.Н. Ломова** – д.х.н., проф., Институт химии растворов РАН; **О.В. Михайлов** – д.х.н., проф., КНИТУ; **А.В. Невский** – д.т.н., проф., Ивановский государственный химико-технологический университет; **С.Д. Николаев** – д.т.н., проф., Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина; **И.А. Новиков** – акад. РАН, проф., Волгоградский государственный технический университет; **А.С. Носков** – д.т.н., проф., Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск; **В.И. Панфилов** – д.т.н., проф., Российский химико-технологический университет; **В.Н. Пармон** – акад. РАН, проф., Институт катализа СО РАН; **Е.А. Петров** – д.т.н., проф., Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова; **С.И. Поникаров** – д.т.н., проф., КНИТУ; **О.Г. Синяшин** – акад. РАН, проф., Институт органической и физической химии РАН; **А.С. Сироткин** – д.т.н., проф., КНИТУ; **О.В. Стоянов** – д.т.н., проф., КНИТУ; **В.А. Сысоев** – д.т.н., проф., КНИТУ; **Ч.А. Уилки** – проф., Университет Маркетт (США); **А.К. Хаджи** – проф., Университет Гуилан (Иран); **В.В. Хамматова** – д.т.н., проф., КНИТУ; **Х.Э. Харлампиш** – д.х.н., проф., КНИТУ; **Б.А. Хауэлл** – проф., Мичиганский университет (США); **А.Р. Черкасов** – проф., Университет Британской Колумбии (Канада); **И.Н. Щербаков** – д.х.н., Южный федеральный университет.

Ответственный секретарь **С.М. Горюнова**

Зав. редакцией **Р.Г. Романова**

Editor-in-Chief: **S.V. Yushko**

Dr. Sci., Prof., Kazan National Research Technological University (KNRTU), Russia

Editor-in-Chief Deputies: **A.F. Dresvyannikov, O.V. Mikhailov**

Editorial Board:

A.V. Agafonov – Dr. Sci., Institute of Solution Chemistry (Russia); **L.A. Aslanov** – Dr. Sci., Prof., Moscow State University (Russia); **D. Balkose** – Dr., Prof., Izmir Technological Institute (Turkey); **N.Yu. Bashkirtseva** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.A. Berlin** – Dr. Sci., Prof., Institute of Chemical Physics (Russia); **A.V. Burmistrov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A. Valente** – Dr., Prof., Coimbra University (Portugal); **S.I. Volfson** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **Yu.G. Galyametdinov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **E.A. Goodilin** – Dr. Sci., Prof., Moscow State University (Russia); **F.M. Gumerov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **V.G. Debabov** – Dr. Sci., Prof., Institute of Molecular Genetics (Russia); **A.F. Dresvyannikov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.M. Ezhkova** – Dr. Sci., Tatar Institute of Agrochemistry and Agrology (Russia); **G.O. Ezhkova** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **L.A. Zenitova** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **N.N. Ziyatdinov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.A. Ischenko** – Dr. Sci., Prof., Moscow Technological University (Russia); **A.V. Kanaev** – Dr. Sci., Prof., Universite Paris-Nord (France); **C. Ketata** – Dr., Prof., Dalhousie University (Canada); **A.P. Kirpichnikov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.V. Klinov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.V. Kostochko** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **An.M. Kuznetsov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **V.Z. Latypova** – Dr. Sci., Prof., Kazan (Volga) Federal University (Russia); **O.D. Linnikov** – Dr. Sci., Institute of Solid State Chemistry (Russia); **T.N. Lomova** – Dr. Sci., Prof., Institute of Solution Chemistry (Russia); **O.V. Mikhailov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.V. Nevskii** – Dr. Sci., Prof., Ivanovo State University of Chemical Technology (Russia); **S.D. Nikolaev** – Dr. Sci., Prof., Russian State University (Russia); **I.A. Novakov** – Dr. Sci., Prof., Volgograd State Technical University (Russia); **A.S. Noskov** – Dr. Sci., Prof., Institute of Catalysis (Russia); **V.I. Panfilov** – Dr. Sci., Prof., Russian University of Chemical Technology (Russia); **V.N. Parmon** – Dr. Sci., Prof., Institute of Catalysis (Russia); **E.A. Petrov** – Dr. Sci., Prof., Altai State Technical University (Russia); **O.G. Sinyashin** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **A.S. Sirotkin** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **O.V. Stoyanov** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **V.A. Sysoev** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **C.A. Wilkie** – Dr., Prof., Marquette University (USA); **A.K. Haghi** – Dr., Prof., University of Guilan (Iran); **V.V. Khammatova** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **K.E. Khartlampidi** – Dr. Sci., Prof., KNRTU (Russia); **B.A. Howell** – Dr., Prof., University of Michigan (USA); **A.R. Cherkasov** – Dr. Sci., Prof., University of British Columbia (Canada); **I.N. Shcherbakov** – Dr. Sci., Prof., South Federal University (Russia)

Executive Secretary: **S.M. Goryunova** – Dr., Dozent, KNRTU (Russia)

Managing Editor: **R.G. Romanova** – Dr., Dozent, KNRTU (Russia)

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Гармонов С.Ю., Шитова Н.С., Жарехина А.В., Киселева Т.А.</i> Определение феназона в слюне методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	5
<i>Газизянова А.Р., Кропачева Т.Н.</i> Получение и свойства комплексообразующих сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия	10
<i>Березин Н.Б., Чевела В.В., Межевич Ж.В., Разумникова С.М.</i> Комплексообразование в системе никель(II) --2,6 - бис (диметиламинометил) нитрозофенол – 4- вода	15
<i>Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Алексеева М.С., Галяметдинов Ю.Г.</i> Влияние адсорбционно-взаимодействия поверхн.0000000000	19
<i>Маслий Е.В., Маслий А.Н., Кузнецов А.М.</i> Молекулярно-континуальная модель расчета стандартных редокс-потенциалов аква- и цианокомплексов некоторых d-металлов	24
<i>Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Алексеева М.С., Галяметдинов Ю.Г.</i> Ультразвуковое диспергирование фуллерена C ₆₀ в водных растворах смесей ионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Часть 1	28
<i>Куликова Д.И.</i> Образование полиядерных комплексов сурьмы(III) в водных растворах	33
<i>Пименова О.В., Исмаилова Р.Н., Гармонов С.Ю.</i> Оценка компонентного состава низкокипящей фракции и кубового остатка отхода производства изопрена хромато-масс-спектрометрическим методом	38

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Ахмедгараева А.Р., Закирова Л.Ю., Ефимова А.Р., Нигматуллина А.И.</i> ДСК и ТГА анализ термопластичного вулканизата на основе хлорбутилкаучука и полипропилена	42
<i>Валишина З.Т., Матухин Е.Л., Ибушева Р.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В.</i> Комплексная система аналитического контроля исходного сырья для оперативного управления производством нитратов целлюлозы	46
<i>Гадельшин Р.Н., Пономарев П.В., Бирюков А.А., Курбангалеева А.Р., Хакимуллин Ю.Н.</i> Влияние органобентонитов на свойства силоксановых резин на основе диметилфенилвинилсилоксанового каучука	52
<i>Галямов Р.Р., Кузьмин В.В., Чупаев А.В.</i> Экспериментальный газодинамический стенд с автоматизированным приемом и обработкой измерительной информации	56
<i>Денисов Д.Г., Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф.</i> Подводный высоковольтный разряд для генерации гидравлических ударов	60
<i>Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Кувшинова Л.А., Канева М.В., Удоратина Е.В., Хусаинов А.Д., Закиров И.Ф.</i> Изучение влияния Ti-содержащих лигнинных порошковых материалов на комплекс свойств резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15	63
<i>Денисов Д.Г., Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф.</i> Плазменно-гидроударная очистка отливок от формовочных масс	68
<i>Красиникова Н.М., Хозин В.Г., Иксанова З.Ф., Огурцова О.М., Кашапов Р.Р., Боровских И.В.</i> Влияние рН среды кремнезоля на прочность цементных систем	72
<i>Кузнецова И.В., Абрамова Р.Ф., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н.</i> Исследование процессов стерилизации костного матрикса с использованием сверхкритического диоксида углерода	75
<i>Морозов Н.В., Ганиев И.М., Лебедев Н.А., Алмазова Г.А., Ибрагимов Т.Р.</i> Обезвреживание отработанных смазочных масел в сточных водах производств с использованием консорциума микроорганизмов в распылительно-отстойном биореакторе	78
<i>Нелюб В.А., Чэнь Янян, Малышева Г.В.</i> Оптимизация технологических режимов отверждения композитов, изготовленных на основе углеродной ленты с медным покрытием	84
<i>Саркисов А.И., Десятов А.В., Кручинина Н.Е.</i> Исследование импульсных перфузионных режимов, снижающих концентрационную поляризацию при мембранной фильтрации плазмы	88
<i>Соловьев С.А., Соловьева О.В., Жуковская Т.В., Яфизов Р.Р.</i> Влияние размера решеток на циркуляцию частиц катализатора в реакторе псевдоожиженного слоя	94

Суфиянов Р.Ш. Исследование химического состава выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания

98

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

Гильфанов К.Х., Шакиров Р.А., Гайнуллин Р.Н. Нейросетевое моделирование дискретно-шероховатых поверхностей теплообмена в виде лунок

102

Андреева Г.В., Воробьев Е.С., Воробьева Ф.И., Гильманов Р.З., Баранова Ю.Б., Исхакова А.М., Корнилов А.В. Оптимизация процесса получения гексанитродифенилэтилена

106

Дмитриев А.В., Зинуров В.Э., Дмитриева О.С., Семенова Ю.О. Экспериментальные исследования очистки загрязненных газовых потоков от мелкодисперсных частиц в прямоугольном сепараторе

109

Калимуллин Р.Ф., Мещанов А.С., Самышева Е.Ю., Туктаров Э.А. Программные и стабилизирующие управления причаливанием многоразового космического беспилотного летательного аппарата к международной космической станции

113

Каратаев О.Р., Сабитов Л.С., Кашапов Н.Ф. Численное моделирование совместной работы опор из тонкостенных стержней оболочек закрытого профиля со сборным железобетонным фундаментом в ПК ANSYS

120

Калимуллин Р.Ф., Мещанов А.С., Самышева Е.Ю., Туктаров Э.А. Управление причаливанием на орбите при спаде и нулевой программной тяге разгона и на пусковой и установившейся тяге торможения при возмущениях

124

Кирпичников А.П., Ризаев И.С., Сафаров Н.И., Тахавова Э.Г. Выбор места строительства мусоросжигательного завода методом анализа иерархий

131

Калимуллин Р.Ф., Мещанов А.С., Самышева Е.Ю., Туктаров Э.А. Заключительный отрезок причаливания на орбите и подходы к минимальным энергетическим затратам на управление и регулированию параметров его установившихся колебаний

135

Лаптева Т.В., Нгуен К.Т. Способ сведения задачи проектирования оптимальных работоспособных ХТС к последовательности задач нелинейного программирования

142

Приймак Е.В., Разина И.С. Использование риск-ориентированного подхода для анализа деятельности АО «Татхимфармпрепараты» в области метрологического обеспечения

148

Рахманкулова Э.М., Катасёва Д.В., Катасёв А.С., Кирпичников А.П., Хабибуллин Р.С., Хабибуллина Ю.С. Анализ и прогнозирование временных рядов на базе аналитической платформы Deductor

154

Серазутдинов М.Н. Оценка границ предельной нагрузки для тонкостенных конструкций

159

Сильвестрова А.С., Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н. Новый подход решению задач проектирования оптимальных гибких ХТС при учете вероятностных ограничений

165

Титов А.Н., Тазиева Р.Ф., Фадеева Е.П. Формирование оптимального и эффективного портфеля инвестиций на основе стохастического имитационного моделирования показателей эффективности и риска инвестиционных проектов

170

Ягьяева Л.Т., Зиятдинова А.Г., Валеев М.Ю., Горбунов А.А. Разработка автоматизированной системы измерения и учета количества пара для добычи сверхвязкой нефти методом парогравитационного дренажа

176

Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Нелинейные автономные квазиинварианты динамических систем

181

Шайхутдинов Ш.А., Кирпичников А.П., Васильев В.Д., Спиридонов Г.Д. Система генерации управляющего кода на основе распознавания конструкторско-технологических элементов

186

Якимов И.М., Кирпичников А.П., Залаяев Б.М., Васильев В.Д. Имитационное моделирование в системе Wolfram SystemModeler

192

Правила для авторов

197

УДК 574.64:597.472

Н. В. Морозов, И. М. Ганиев, Н. А. Лебедев,
Г. А. Алмазова, Т. Р. Ибрагимов**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ В СТОЧНЫХ ВОДАХ
ПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНСОРЦИУМА МИКРООРГАНИЗМОВ
В РАСПЫЛИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНОМ БИОРЕАКТОРЕ***Ключевые слова:* минеральные смазочные масла, биоочистка, биодеструкция, биореактор, технологическая схема.

Приводятся результаты исследований по выбору технологии очистки и доочистки сточных вод предприятий малой канализации и крупнотоннажных производств от отработанных смазочных масел минерального происхождения при широком изменении pH среды, обеспечении растворенным кислородом и биогенными элементами. Доказано, что высокая степень биодеструкции маслозагрязненных стоков достигается широким использованием вновь созданного консорциума углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), включающего девять штаммов, принадлежащих к родам: *Alcaligenes* (1 вид), *Bacillus* (1 вид), *Brevibacterium* (2 вида), *Clostridium* (1 вид), *Flavobacterium* (1 вид), *Micrococcus* (1 вид) и *Pseudomonas* (2 вида). Ассоциация назвала «ОН-НОВО» (оригинальные нефтеокисляющие новыми возможностями окисления) Оригинальность консорциума заключается «в работе» ассоциации в широком изменении pH (от 2.5 до 9.0), температуры среды (от 10 до 30 °C). Способностью окислять различные фракции нефти от н-алкалов до асфальтенов, в том числе минеральные, полусинтетические и синтетические масла разнообразной природы. Установлено, что для интенсификации процесса очистки воды от смазочных масел необходимо нормирование биогенных элементов. В качестве последнего в производственных опытах применяли нитроаммофос (азот, фосфор, калий по 16 %) с содержанием в очищаемой воде от 20 до 30 мг/дм³. Выяснено, что изменение нагрузки по смазочному маслу в стоке в РОБ от 25 до 100 мг/дм³ (ХПК от 450 до 650 мг/дм³) почти не влияет на степень биодеструкции исходного загрязнения. За время контакта консорциума «ОН-НОВО» с маслосодержащей сточной жидкостью в биореакторе и далее во вторичном отстойнике, с общей длительностью от 1.5 до 4.5 часов, степень очистки стока достигает до 77.4 %. С добавлением нормированного количества биогенов в количестве 20 мг/дм³ (оптимальная зона) степень обезвреживания сточной воды превышает 86 %. По остаточному содержанию недоокисленного минерального масла интенсивность очистки превышает 94 %.

N. V. Morozov, I. M. Ganiev, N. A. Lebedev,
G. A. Almazova, T. R. Ibragimov**DECONTAMINATING USED LUBRICANT OILS IN PROCESSING WASTEWATER USING
A CONSORTIUM OF MICROORGANISMS IN A SPRAY-DEWATERING BIOREACTOR***Keywords:* mineral lubricant oils, bioremediating, biodegradation, bioreactor, flowsheet.

The results of studies are presented on selecting a technology for the purification and final treatment of wastewater from small sewage plants and large-scale production through removing the used mineral lubricant oils at widely changing the medium pH and at providing with dissolved oxygen and biogenic elements. It is proven that the high biodegradation degree of oil-contaminated effluent is achieved by the extensive use of the newly created consortium of hydrocarbon-oxidizing microorganisms (HOMs), which includes nine strains of the following genera: *Alcaligenes* (1 species), *Bacillus* (1 species), *Brevibacterium* (2 species), *Clostridium* (1 species), *Flavobacterium* (1 species), *Micrococcus* (1 species), and *Pseudomonas* (2 species). The association was named ON-NOVO (the Russian abbreviation for the "original oil oxidizing with new oxidation possibilities"). The originality of the consortium consists in the "work" of the association within a wide range of pH (from 2.5 to 9.0) and of the medium temperature (from 10 to 30° C). They can oxidize various fractions of oil from n-alkalis to asphaltenes, including mineral, semi-synthetic and synthetic oils of diverse nature. It is found that, in order to intensify the process of water purification of lubricating oils, it is necessary to ration the nutrients. As the latter one, in production experiments, we used the ammonium nitrate phosphate (nitrogen, phosphorus, and potassium, 16% each) with the content in purified water from 20 to 30 mg/dm³. It is found that the change in the load on lubricating oil in the runoff from 25 to 100 mg/dm³ (COC from 450 to 650 mg/dm³) does not practically affect the biodegradation degree of the original pollution. During the contacting of the OH-NOVO consortium with oil-containing waste liquid in the bioreactor and further in the secondary settling tank, lasting from 3 to 5 hours, the drain purification degree reaches up to 77.4%. With the addition of a normalized amount of nutrients in the amount of 20 mg/dm³ (optimal zone), the wastewater neutralization degree exceeds 86%. According to the residual content of the under-oxidized mineral oil, the purification intensity exceeds 94%.

Введение

Отработанный смазочный материал – это любое технологическое масло, полученное из сырой нефти или созданное из многокомпонентных соединений в виде полусинтетической и синтетической форм и загрязненное физическими и химическими примесями.

Несмотря на явную необходимость, отработанные масла утилизируются в народном хозяйстве только 15-20 % от всего объема, произведенного в нашей стране. Остальная часть - 20 % в составе производственных сточных вод, около 40 % - в объектах урбанизации в виде жидких отходов отводится в окружающую (воду, почву)

среду. По данным зарубежных исследователей, загрязненные маслами стоки превышают по объему аварийные сбросы и потери нефти при добыче, транспортировке и переработке.

Для удаления смазочных моторных масел из сточных вод в настоящее время используют механические [1-5], физико-химические [6-10] и биологические [11-15] методы. Наиболее универсален биоинженерный метод, основанный на использовании жизнедеятельности гетеротрофных микроорганизмов способных превращать данные виды загрязнений в стоках в безвредные продукты окисления - H_2O , CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.

Несмотря на важность рассматриваемой проблемы, биологическая очистка природных и сточных вод от отработанных смазочных масел далека от решения и находится в малоработанном состоянии.

Исходя из вышеназванного, целью настоящей работы явилась разработка биоинженерного способа очистки и доочистки маслосодержащих (отработанных минеральных масел) сточных вод и изучение биотехнологических основ данного процесса.

Для достижения поставленной цели определены следующие конкретные задачи:

1. Моделирование и отработка основных технологических параметров процесса очистки маслосодержащих сточных вод в специальной созданной для этой цели схеме обезвреживания.
2. Проведение полупроизводственных испытаний очистки и доочистки сточных вод от отработанных смазочных масел углеводородокисляющими микроорганизмами (УОМ), в специально созданном для этой цели распылительно-отстойном биореакторе (РОБ).

Объекты и методы исследования

Очистку производственных сточных вод, загрязненных отработанным соляровым маслом, проводили на полупроизводственной установке – РОБ, созданном ООО НПО «Биотехнология» совместно с ООО НПО «Нефтепромхим» г. Казань.

В качестве биологического агента применяли штаммы гетеротрофных УОМ, выделенных из производственных сточных вод действующих очистных сооружений ПАО «Казаньоргсинтез» и объединенных в консорциум «ОН-НОВО».

Суспензионную культуру УОМ получали из чистых изолятов, сохраняемых в лаборатории на элективной минеральной среде Мюнца с добавлением вазелинового масла (0.5 % по объему). На начальном этапе, каждый штамм засеивали на МПА, выращивали в термостате в течение 2-х суток при температуре 25 °С. Пассирование проводилось при 25 °С в течение 7-10 суток. Удостоверившись в чистоте выросших культур штаммов на МПА, далее последние смывали физиологическим раствором (0.44%-ый раствор $NaCl$), смешивали в единую ассоциацию на среде Мюнца с вазелиновым маслом в накопительных колбах объемом 1000 см³. Выращивание проводилось в статистических

условиях на качалках в течении 4 суток. Рост УОМ оценивался по оптической плотности на фотокалориметре марки «КФК-3» до значения 0.45, что соответствовала численности $104 \cdot 10^6$ – $108 \cdot 10^6$ кл/дм³.

Критериями суждения о биологическом окислении отработанных смазочных масел в сточной воде служили следующие параметры: оптическая плотность на фотоэлектрокалориметре марки «КФК-3-01», концентрация нефтепродуктов, определяемая на анализаторе марки «КН-2М», биологическое потребление кислорода (БПК₅), растворенный кислород (O_2), химическое потребление кислорода (ХПК), NO_2 , NO_3 , NH_4 , Cl^- , Fe , SO_4^{2-} ГОСТированными химическими и биологическими методами [16, 18, 20, 23-27, 30]. Содержание остаточных углеводов определялось также весовым методом, используя в качестве экстрагента CCl_4 [18, 19].

Экспериментальная часть

Разработан способ очистки маслосодержащих (отработанных минеральных) сточных вод на основе применения сформированного консорциума УОМ в РОБ непрерывного действия и работающий в изменяющихся условиях среды.

Использовался РОБ колонного типа, с вмонтированным распылительным элементом – форсункой, обеспечивающей распыление сточной жидкости до дисперсного состояния с образованием большой поверхности контакта загрязнений, поступающих со стоком. По принятой технологической схеме (рис. 1), очистке и доочистке подвергалась сточная жидкость, образующаяся на ООО НПО «Нефтепромхим» (г. Казань), загрязненная отработанным соляровым маслом. Исследуемые стоки имели следующие показатели: ХПК 500-1200 мг O /дм³, в том числе растворенный в воде O_2 в пределах 6.7-9.8 мг/дм³, сумма неорганических форм азота (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) – до 30 мг/дм³, соляровое масло – 25, 50, 75, 100, 150 и 200 мг/дм³. Средняя численность УОМ для опытов составляла от $104 \cdot 10^6$ до $108 \cdot 10^6$ кл/см³. Режим очистки принят непрерывный, длительностью биоокисления составляла 1,5, 3 и 4.5 часов.

Очистку сточной жидкости осуществляли следующим образом. Механически очищенная вода, освобожденная от грубых, крупно- и мелкодиспергированных веществ, после 1-1.5 часов отстоя в первичном отстойнике поступает в усреднитель-смеситель (поз. 3). Сбалансированный по органическим веществам сток, далее центробежным насосом подается в РОБ и через патрубок, установленный в верхней части входа, поступает в струйный элемент – форсунку. Одновременно в этот же поток, в результате создаваемого разрежения в главной магистрали подачи сточной жидкости из дозатора, отводится суспензия консорциума УОМ, биогенные элементы (N, P, K) с общей концентрацией до 30 мг/дм³.

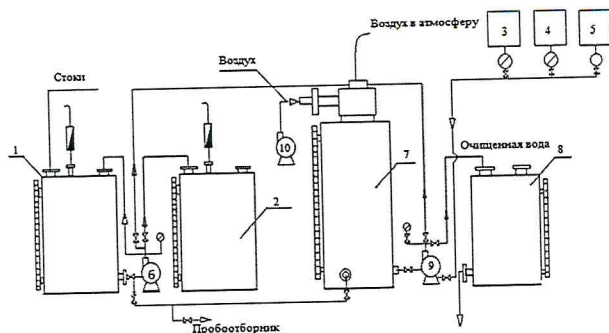


Рис. 1 - Технологическая схема очистки производственных сточных вод от отработанных смазочных масел: 1) приемник – первичный отстойник, 2) усреднитель – смеситель, 3,4,5) дозаторы – УОМ, биогенных элементов и индуцирующих соединений, соответственно, 6) насосная для подачи сточной жидкости из приемника и усредненного в биореактор, 7) биореактор с распылителем, 8) вторичный отстойник, 9) насосная оборотного водоснабжения и откачки приросшей биомассы микроорганизмов в дозатор и очищенной воды в усреднитель для оптимизации нагрузки

В зоне истечения воды из приточного патрубка, где наблюдаются максимальные градиенты скорости и сдвиговых напряжений, вызванных распылением сточной жидкости с биогенными элементами и микроорганизмами через форсунку, (давление до 3-х атм. и скорости потока 0.5-0.8 л/сек) осуществляется образование тумана с размером капель до 30 мкм, разрыв мицеллярных оболочек на каплях эмульгированных нефтепродуктов и дробление капель. В результате, по всей длине цилиндра длиной 0.5 м образуется зона интенсивного перемешивания, которая обеспечивает возникновение огромной развитой поверхности контакта компонентов сточной жидкости и микроорганизмов с распыленными в потоке загрязняющими компонентами. Таким образом, благодаря созданию оптимальной среды для УОМ, активного перемешивания в зоне форсунки, достигается высокая интенсивность деструкции исходного загрязнителя и других сопутствующих веществ.

После выхода из 1-ой зоны распыления, мелкодиспергированный туман сгущается и в виде мелких капель подается во вторую зону биореактора, загруженного на высоту 0.35-0.4 м кольцами Рашига. Накапливаясь постепенно в этой зоне, очищаемая вода орошает кольца, проходит рассредоточенно по всей ее площади. При этом скорость движения потока снижается и возникающий контакт с дополнительной поверхностью создает условия для иммобилизации УОМ, сопутствующих стоков на поверхности колец. При проходе через кольца Рашига и контакте с микроорганизмами, происходит дополнительное

микробиологическое очищение воды от масел и других сопутствующих компонентов.

Далее сток проходит в 3-ю зону биореактора – зону скапливания, где происходит частичное окисление остаточного содержания масел. Достигнув показателя завершения очистки замасленной сточной воды от основной нагрузки загрязнения, определенное по времени пребывания сточной жидкости в биореакторе, очищенный сток центробежным насосом подкачивается во вторичный отстойник (поз. 8), подвергается доочистки путем 2-х часового отстоя. По завершении очистки, очищенная вода возвращается в оборотное водоснабжение или отводится в водный объект для восполнения водных ресурсов без ущерба их экологическому состоянию.

Анализ динамики изменения биохимических и биологических показателей в процессе очистки воды по принятой схеме выявил, что интенсивность биодеструкции солярового масла в стоке находится в зависимости от величины исходной нагрузки и времени контакта со сточной жидкостью. Исходное загрязнение на входе в биореактор составляла по ХПК от 500 до 650 мг/дм³, что соответствовала концентрации масла в стоке 57.7; 86.5 и 115.4 мг/дм³.

При 1.5 часом контакте с УОМ в биореакторе, значение ХПК снизилось в среднем: в первом опыте - в 1.45, во втором - 1.25 и в третьем - в 1.1 раза. Увеличение времени контакта стока в 2 раза путем рециркуляции предварительно очищенной воды сопровождалось значительным изменением показателя ХПК. В среднем по вариантам опыта составило в 3.3; 3.2 и 2.1 раза соответственно (табл. 1). Наблюдаемое, по-видимому, связано продолжением «работы» штаммов УОМ, содержащихся в сточной жидкости по обезвреживанию остаточных количеств солярового масла в потоке. Этим фактом еще раз можно подтвердить, что даже при создании оптимальных условий среды, необходимо обеспечить время контакта загрязнения с участвующей в окислении микрофлорой.

Далее 1.5 часовой отстой во вторичном отстойнике, выполнивший определенную функцию сокращения остаточного количества загрязнения, по величине остается еще высокой. В зависимости от вариантов испытаний концентрация масла колеблется от 150 до 270 мг/дм³.

В целом, как видно из данных, приведенных в таблице 1, принятая технологическая схема обеспечивает хорошую очистку сточной воды не только от органических загрязнений (солярового масла), а так же от отдельных биогенов и минеральных солей. Так, например, по амонийному, нитратному и нитридным формам азота спад составил более чем в два раза. При этом содержание общего железа сократилось с 5.2 до 1.6 мг/дм³, хлорид-иона - с 30.6 до 17.8 мг/дм³, а сульфат-иона - с 1160 до 398-531 мг/дм³.

Таблица 1 - Очистка сточной жидкости от солярового масла по принятой технологической схеме обезвреживания консорциумом «ОН-НОВА»

Показатели, мг/дм ³	Содержание, мл/дм ³											
	50				75				100			
Время	0 ч	1.5 ч	3 ч	4.5 ч	0 ч	1.5 ч	3 ч	4.5 ч	0 ч	1.5 ч	3 ч	4.5 ч
ХПК	500	350	160	140	560	400	240	200	650	550	300	270
Содержание O ₂	9.80	9.6	9.4	9.2	9.2	9.0	8.8	8.7	8.7	8.6	8.3	8.0
pH	7.23	7.52	7.50	7.41	7.43	7.45	7.54	7.52	7.33	7.58	7.51	7.50
NH ₄ ⁺	-	165	87	79	-	209	195	69	-	194	150	59
NO ₂ ⁻	-	8.40	5.00	4.66	-	7.65	3.60	3.14	-	9.80	3.40	3.00
NO ₃ ⁻	-	32.00	17.40	13.40	-	30.00	17.20	14.80	-	29.00	17.10	13.40
Cl ⁻	30.60	21.90	20.00	17.80	29.90	24.50	22.50	22.50	30.50	26.70	24.80	24.50
SO ₄ ²⁻	1160	659	558	531	1050	625	412	412	1112	605	411	398
Fe ³⁺	5.20	3.41	2.71	2.07	4.34	3.86	2.01	1.81	4.00	3.76	2.50	1.60
Нефте-продукты	57.70	-	-	2.40	86.50	-	-	4.08	115.40	-	-	5.76

Что касается интенсивности окисления солярового масла в стоке, то его содержание на выходе из вторичного отстойника снизилось по сериям опытов: в первом - на 95.84 %; во втором - на 95.3 % и в третьем - на 95.0 %.

В последующем этапе работы нами было выявлено, что оптимальное время пребывания стоков в РОБ приближается к 4.5 ч.

Испытание технологической схемы очистки сточных вод от солярового масла в разных концентрациях (25; 50; 75; 100; 150 и 200 мг/дм³) вышеуказанными ассоциациями бактерий имеет на начальном этапе одинаковую динамику обезвреживания загрязнения. В последующем по

мере повышения нагрузки - концентрация солярового масла до 200 мг/дм³, интенсивность очистки воды несколько снижалась, но по величине остается высокой.

Последнее обстоятельство связано с участием в процессе обезвреживания поликультур, т.е. смешанных ассоциаций УОМ, представленных в нашем консорциуме и обладающих различной ферментной системой и способной очищать высококонцентрированные маслосодержащие стоки. Вышеназванное обстоятельство отмечено нами в проведенном нашем опыте, констатировано неоднократно в предыдущих исследованиях и отмечено так же и другими авторами [14, 15].

Таблица 2 - Изменение химических показателей сточной жидкости в процессе очистки ее от отработанного солярового масла с УОМ (200 мг/дм³)

Показатели очистки стока, мл/дм ³	ХПК	pH	Растворен ный O ₂	Нитраты (NO ₃)	Нитриты (NO ₂)	Хлорид (Cl ⁻)	Железо (Fe)	Сульфаты (SO ₄)
Сток исходный	1200	-	-	-	-	-	-	-
Сток после усреднения	720	7.5	9.4	-	-	38.85	4.04	752
Биореактор, 1.5 часа	580	7.5	9.2	4.45	10.6	26.20	2.06	515
Циркуляция в биореакторе, 1.5 часа	350	7.5	9.8	2.45	3.2	23.50	0.90	461
Отстаивание, 1.5 часа	310	7.5	9.6	2.00	3.0	23.50	0.50	455

При времени пребывания сточной жидкости в течение 4.5 часов при температуре среды 20 °С, она освобождается от исходного загрязнения (200 мг/дм³), более чем на 70 %, азота нитратов - на 71.7 %, общего железа - на 87.6 %, хлорид- и сульфат-ионов - до 40 % (табл. 2).

Подобное достигнуто в процессе очистки стоков с температурой среды 10 °С. При этом значение ХПК снизилось с 720 до 320 мгО/дм³, содержание азота нитратов - с 12.2 до 3.84 мг/дм³, хлорид-ионов - с 36.9 до 25.5 мг/дм³, общего железа - с 3.04 до 0.2 мг/дм³ и сульфат-ионов - с 666 до 427 мг/дм³.

В целом, как исходит из результатов испытаний технологическая схема очистки, включающий усреднитель, биореактор и вторичный отстойник в непрерывном режиме за 3.0-4.5 часа, обеспечивается обезвреживание локальных сточных вод с повышенной концентрацией солярового масла в стоке до норм отвода в биологические очистные сооружения.

С дозой минеральных масел (дизельного, компрессорного, трансмиссионного и индустриального) в сточной жидкости до 25 мг/дм³ консорциум «ОН-НОВА» обезвреживал сток до санитарных норм (0.16 мг/дм³). Это достигнуто в технологической схеме со струйно-отстойным реакторе при сохранении тех же режимов очистки (скорость потока, обеспеченность кислородом и численности УОМ до $108 \cdot 10^6$ кл/дм³) [21, 22].

Заключение

Выполненные исследования показали, что технологическая схема очистки, с включением вновь созданного биореактора, где очищаемая сточная вода смешивается в потоке с заданным количеством УОМ, необходимым количеством биогенных элементов (распыленная в виде тумана), обеспечивает высокую степень контакта фаз – загрязнения с участвующей миклофлорой и ускоренную биодеградацию нефтезагрязнений. Отмечено, что даже при колебании исходного загрязнения – содержании солярового масла в стоке 50, 75, 100 мл/дм³ под влиянием консорциума «ОН-НОВО» за 4.5 часа контакта достигается 95-96 %-ый эффект очистки. При концентрации загрязнения в очищенном стоке до 25 мл/дм³, предложенная схема позволяет очистить сточную воду до санитарных норм. Этим открывается путь широкого применения оригинальной схемы очистки в утилизации маслозагрязненных производственных сточных вод предприятий малой канализации и крупнотонажных производств во многих отраслях промышленности, включая объекты сельского хозяйства и быта. Она может быть применена как самостоятельное очистное или локальное для обезвреживания высококонцентрированных маслозагрязненных стоков перед подачей их в традиционное аэробное сооружения биоочистки.

Литература

1. V.O. Dryakhlov, M.Y. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **51**, 4, 406-411 (2015).
2. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш., Абдуллин Б.С. Бонев, А.В. Федотова, *Вода: химия и экология*, 2 (80), 25-30 (2015).
3. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 3, 148-150 (2013).
4. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, А.В. Федотова, *Экспозиция Нефть Газ*, 2(41), 62-65 (2015).
5. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, И.Р. Низамеев, *Мембраны и мембранные технологии*, **8**, 1, 51-58 (2018).
6. A.I. Zouboulis, A. Avranas, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **172**, 1-3, 153-161 (2000).
7. P. Cañizares, F. Martínez, C. Jiménez, C. Sáez, M.A. Rodrigo, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 1, 44-51 (2008).
8. Á. Cambiella, E. Ortea, G. Ríos, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, *Journal of Hazardous Materials*, **131**, 1-3, 195-199 (2006).
9. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 2, 304-306 (2010).
10. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Химия и технология топлив и масел*, **5** (591), 49-51 (2015).
11. F. Ahmadun, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 530-551 (2009).
12. N. Wei, X.H. Wang, F.K. Li, Y.J. Zhang, Y. Guo, *Urban Environment and Urban Ecology*, **16**, 10-12 (2003).
13. Q. Li, C. Kang, C. Zhang, *Process Biochemistry*, **40**, 873-877 (2005).
14. X. Zhao, Y. Wang, Z. Ye, A.G.L. Borthwick, J. Ni, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483 (2006).
15. R.K. Hommel, *Biodegradation*, **1**, 107-119 (1990).
16. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов, Изд-во стандартов, Москва, 1972. 8 с.
17. А. Литвинова, *Что такое переработка отработанного масла?* / Сайт экологической грамотности «Nature Time». Переработка отходов. – 2014. 12 с.
18. Ю.Ю. Лурье, *Унифицированные методы анализа воды*, / Издание 2-е исправленное, Химия, М., 1973. 376 с.
19. Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова, *Химический анализ производственных сточных вод*, Химия, М., 1984. 336 с.
20. Н.В. Морозов, *Методические указания к лабораторным занятиям по микробиологии*, Изд-во КПУ, Казань, 2004. 48 с.
21. N.V. Morozov, I.M. Ganiev, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical sciences*, **7**, 5, 1728-1735 (2016).
22. N.V. Morozov, S.N. Savdur, I.M. Ganiev, *International Journal of Pharmacy and Technology*, **8**, 4, 24212- 24221 (2016).
23. ПНД Ф 14.1:2.4.3-95 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса, Изд-во стандартов, Москва, 2010. 22 с.
24. ПНД Ф 14.1:2.4-95 Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой, Изд-во стандартов, Москва, 1995. 18 с.
25. ПНД Ф 14.1:2.159-2000 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом, Изд-во стандартов, Москва, 2000. 14 с.
26. ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, Изд-во стандартов, Москва, 1995. 22 с.

27. ПНД Ф 14.1.272–2012 *Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН*, Изд-во стандартов, Москва, 2012. – 29 с.
28. М.К. Серебренникова, *Прикладная биохимия и микробиология*, **50**, 3, 295-303 (2014).
29. Г.Г. Ягафарова, *Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности: учебное пособие*, УГНТУ, Уфа, 2001. 213 с.
30. Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Перевезерова, *Практикум по микробиологии*, Дрофа, М., 2004. 256 с.

© **Н. В. Морозов** – д.б.н., профессор каф. биохимии и биотехнологии Института фундаментальной медицины и биологии К(П)ФУ, Казань, Республика Татарстан, Россия, morozov_nv@mail.ru; **И. М. Ганиев** – канд. биол. наук, научный сотрудник отдела доклинических исследований НОЦ Фармацевтики К(П)ФУ, Казань, Республика Татарстан, Россия, ilnurgm-vgora@mail.ru; **Н. А. Лебедев** – канд. техн. наук, директор ООО НПО «Нефтепромхим», Казань, Республика Татарстан, Россия; **Г. А. Алмазова** – канд. техн. наук, доцент кафедры инженерной экологии КНИТУ, Казань, Республика Татарстан, Россия; **Т. Р. Ибрагимов** – магистрант кафедры инженерной экологии КНИТУ, Казань, Республика Татарстан, Россия.

© **N. V. Morozov** – Ph.D., professor. Biochemistry and Biotechnology, Institute of Fundamental Medicine and Biology. KFU, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia, morozov_nv@mail.ru; **I. M. Ganiev** – cand. biol. sci., research associate of department of preclinical researches of SEC of Pharmaceutics KFU, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia, ilnurgm-vgora@mail.ru; **N. A. Lebedev** – cand. tech. sci., director ООО. NPO "Neftepromkhim", Kazan, Republic of Tatarstan, Russia; **G. A. Almazova** – cand. tech. sci., associate professor of department of engineering ecology of KNITU, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia; **T.R. Ibragimov** – master student of department of engineering ecology of KNITU, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia.