

M. K. Kazankapova^{1*}, M. K. Nauryzbayev², B. T. Ermagambet¹, S. A. Efremov², W. Braid³

¹LLP «Institute of coal chemistry and technology», Astana, Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh national university, The Center of Physical-Chemical methods of research and analysis,
Almaty, Kazakhstan,

³Stevens Institute of Technology, Center for Environmental Systems, Hoboken, USA.
E-mail: coaltech@bk.ru

RESEARCH OF THE ABILITY OF SHUNGYTE SORBENTS BY IMMOBILIZED MICROORGANISMS FOR DECOMPOSITION OF AROMATIC COMPOUNDS

Abstract. The ability of immobilized microorganisms on a shungite sorbent to decompose aromatic compounds of BTEK (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) was studied in the laboratory conditions. Immobilization of oil degrading bacteria cells on shungite sorbents from Kazakhstan (“Bakyrchik” field) and Russia (“Zazhogino” field) was studied. Based on the results, it was found that the biosorbents efficiently decompose such aromatic compounds as benzene, toluene, ethylbenzene, xylene.

Key words: BTEK, adsorption, immobilization, biosorbent, microorganism, shungite, oil.

ӨОЖ 34.27.39:34.27.51:70.25.17

К. Қазанқапova^{1*}, М. К. Наурызбаев², Б. Т. Ермағамбет¹, С. А. Ефремов², В. Брайда¹

¹«Көмір химиясы және технология институты» ЖШС, Астана, Қазақстан,

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау орталығы,
Алматы, Қазақстан,

³Стивенс Технологиялық институты, Экологиялық жүйелер орталығы, Хобокен қ., АҚШ

МИКРОАҒЗАЛАРМЕН ИММОБИЛИЗДЕНГЕН ШУНГИТ СОРБЕНТІНІҢ АРОМАТТЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ЫДЫРАТУ ҚАБІЛЕТТІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Зертханалық жағдайда микроағзалармен иммобилизденген шунгит сорбенттерін қолдану арқылы БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) ароматты қосылыстарды ыдырату қабілеттіліктері зерттелді. Мұнай тотықтырғыш бактерия клеткаларының Қазақстан («Бақыршық» кен орны) және Ресей («Зажогино кен орны) шунгит сорбенттеріне иммобилизациясы қаралды. Зерттеу нәтижелері бойынша биосорбенттер бензол, толуол, этилбензол, ксилол сияқты ароматты қосылыстарды белсенді түрде адсорбционды-биологиялық тұрғыдан ыдырататыны анықталды.

Түйін сөздер: БТЭК, иммобилизация, адсорбция, биосорбент, шунгит, мұнай.

Кіріспе. Гидросфераның мұнай мен мұнай өнімдерімен ластануы қазіргі таңдағы шұғыл шешімді қажет ететін экологиялық жағдай. Бүгінгі таңда көлемі кіші су қоймалар мен өзендерден бастап, ірі өзендер мен әлемдік мұхит су бассейндерінің ластану мәселесі туындап отыр. Жыл сайын мұхитқа шамамен 10 млн. т мұнай төгілуде. Өкінішке орай, қазіргі кезде су қоймасының көлемі, гидродинамикалық сипаттамасы мен биоресурстарға байланысты мұнай өнімдерінің немесе мұнайдың қандай концентрациясы су қоймасы үшін апатты екенін көрсететін ғылыми негізделген нақты мәлімет жоқ. Халықаралық норматив бойынша теңіздегі мұнай шығыны 50 т-дан

жоғары болса ғана апатты жағдай деп саналады. 1 т мұнай 12 км² теңіз бетін ластайтыны белгілі. Жыл сайын 120 млн. км² немесе әлемдік мұхиттың 1/6 бөлігі қалыпты жағдайдан шығады. Мұнай қабатының пайда болуына байланысты судың булануы 60%-ға төмендейді. Мұнаймен ластану теңіздің биологиялық тепе-теңдігіне орасан соққы береді: дақтар күн сәулесін өткізбейді, судағы оттектің жаңаруын бәсеңдетеді және биологиялық өнімділікті төмендетеді. Осылайша мұнайдың улы компоненттері балықтардың, теңіз құстарының өлімінің себепкері. Мұнай концентрациясының өсуімен улану қауіптілігі де жоғарылайды [1-4].

Қазіргі таңда мұнай ластағыштарын жоюдың биодеструктивті және сорбциялық әдістерінің жетістіктерін біріктіретін биосорбенттерді қолдануға негізделген жаңа, жоғары эффективті технологияларға ерекше көңіл бөлінуде [5, 6]. Биодеструктивті адсорбенттер адсорбцияланған мұнай ластағыштарын биологиялық жолмен ыдыратады. Нәтижесінде ластағышты эффективті түрде тазалайды. Табиғи жағдайларда микроағзалардың көпшілігі топырақтың минералды бөліктеріне, көл, өзен, теңіздің тереңдік шөгінділеріне, өсімдіктің тамырының жерге бекіну аймақтарында тіршілік етеді, көбейеді және әртүрлі биологиялық белсенділік көрсетеді. Сондықтан ластанған сулы ортаға енгізілген микроағза – ыдыратушылардың дамуына оңтайлы жағдай жасау және олардың сол ортада ұзақ уақыт бойы тіршілік етуін қамтамасыз ету үшін алдын ала ыдырмайтын тасымалдаушыларда жасушалардың иммобилизациясы қолданады.

Бірқатар көміртекті материалдарды (микроағзаларға тасымалдағыш) алудың көзі ретінде Қазақстанда өндірістік дәрежеде пайдалануға қоры жеткілікті шунгит жыныстарын қолдануға болады. Қазақстан шикізатының жаңа көміртекті материалдарды алудың фундаменталды және технологиялық негіздерін жасаудың маңыздылығы жоғары. Көміртекті шикізаттың минералогиялық және химиялық құрамының күрделілігін ескере отырып, алдын ала қасиеттері мен құрамы белгілі заттарды алу теориялық және практикалық тұрғыдан өзекті болып табылады. Олай болса, технологияның талаптарын қанағаттандыратын және алдын ала қасиетке ие тасымалдағыш-микробты жасуша жұбын таңдау арқылы әртүрлі ластағыштардан топырақ және су объектілерін тазалау үрдістерінде қолданылатын жоғары эффективті биосорбенттерді алуға болады. Жоғарыда айтылған мәселеге сүйене отырып экожүйенің техногенді ластануын шешуге, сонымен қатар оларды тазалайтын биосорбенттерді жасауға бағытталған жұмыстың тақырыбы өзекті болып табылады.

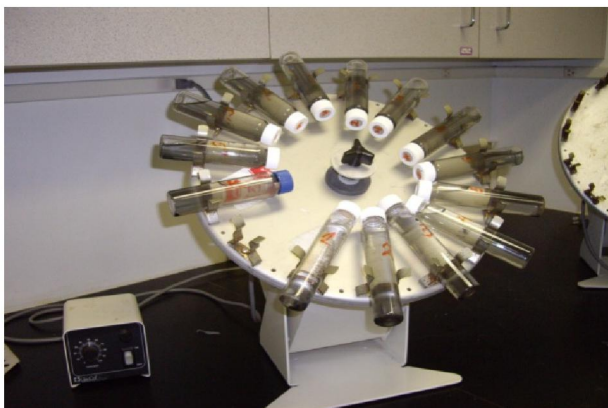
Тәжірибе. Зерттеу жұмысы Стивенс Технологиялық институтының зертханасында (АҚШ) жүргізілді. Зерттеудің нысаны ретінде «Бақыршык» (Қазақстан) және «Загогино» (Ресей) кен орындарынан алынған шунгит жыныстары; HSAAP аэробты тұнбасы, «НС ВТЕХ Міх» (мемлекеттік стандартты үлгі, $C=2000\text{mg/l}$ (ppm)), метанолдағы ерітіндісі қолданылды.

Шунгит көміртектіминералды сорбент көбікті флотация әдісімен байытылған шунгит концентратынан алынды.

Көміртекті-минерал текті шунгит сорбентінің зиянсыздығы, қолжетімділігі (жергілікті шикізаттан өндіріледі, белгілі басқа көміртекті сорбенттермен салыстырғанда құны төмен) оны табиғи объектілерді ластағыштардан тазалауға мүмкіндік беретін микроағзаларды иммобилизациялайтын тасымалдағыш ретінде қолдануға негіз болды.

Изотерма қисықтарын тұрғызу үшін шунгит үлгілеріне (0,05 г) БТЭК ерітінділерін әртүрлі қатынаста қосып, шейкерге орналастырылды (1-сурет (а)). Үш күн өткеннен кейін БТЭК концентрацияларын анықтау үшін GS-MS Varian (США) газды хроматографы (1-сурет (б)) пайдаланылды [7, 8].

Нәтижелер және оларды талқылау. Шунгит сорбенттеріне микроағзаларды иммобилизациялау арнайы түтікшелерде (колонкаларда) жүргізілді ($d=1,5$ см, $l=20$ см). Түтікшенің 75% шунгит сорбентімен толтырылды. Микроағзалардың өсуіне оптималды жағдай жасау үшін көлемі 1 л колбаға қоректік орта пайдаланылды ($K_2HPO_4 = 0,5$ г, $NH_4Cl = 1,0$ г, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O = 0,2$ г, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O = 0,01$ г, $CaCl_2 \cdot 7 H_2O = 0,01$ г, глюкоза = 10 г, су = 1000 мл, микроэлементтер ерітіндісі = 1мл). Қатынасы 5:1 қоректік орта мен микроағзалар араластырылып, 0,3 мл/мин жылдамдықта арнайы түтікшелер көмегімен жіберілді. Иммобилизация ұзақтығы 3 тәулікке созылды. Иммобилизация аяқталған соң БТЭК ерітінділерін тазалау мүмкіндігі тексерілді. Ол үшін 1-2 түтікшеге иммобилизденген микроағзалары бар шунгит сорбенті, ал 3,4,5 түтікшелерге шунгит сорбентінің өзі орналастырылды. 1-4 шунгит сорбенті бар түтікшелерге БТЭК ерітіндісі $C=80$ мг/л



а)

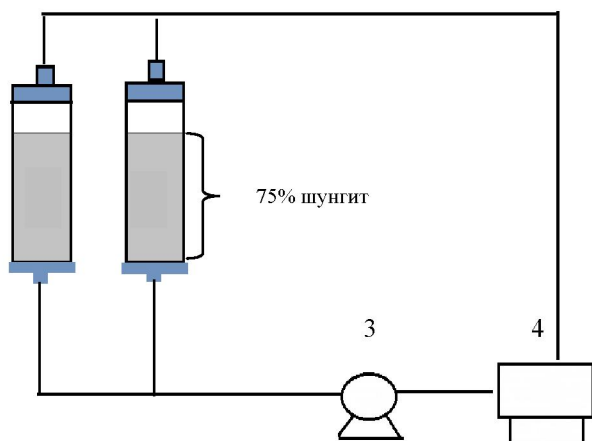


б)

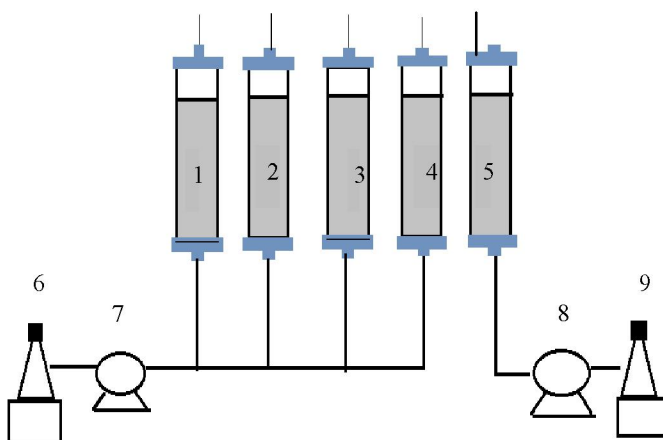
1-сурет – Шунгит үлгілерінің изотермаларын зерттеу үрдісі

көлемінде жіберілсе, ал 5 түтікшеге тек қана су жіберілді. Уақыт бойынша БТЭК концентрациясының өзгерісі жазылып отырылды.

Микроағзаларды иммобилизациялау және БТЭК ерітіндісін сорбент пен биосорбент көмегімен тазалау төменде көрсетілген (2, 3-сурет).



2-сурет – Микроағзаларды шунгитте иммобилизациялау:
1, 2 – шунгит; 3 – насос; 4 – қоректік орта+микроағзалар



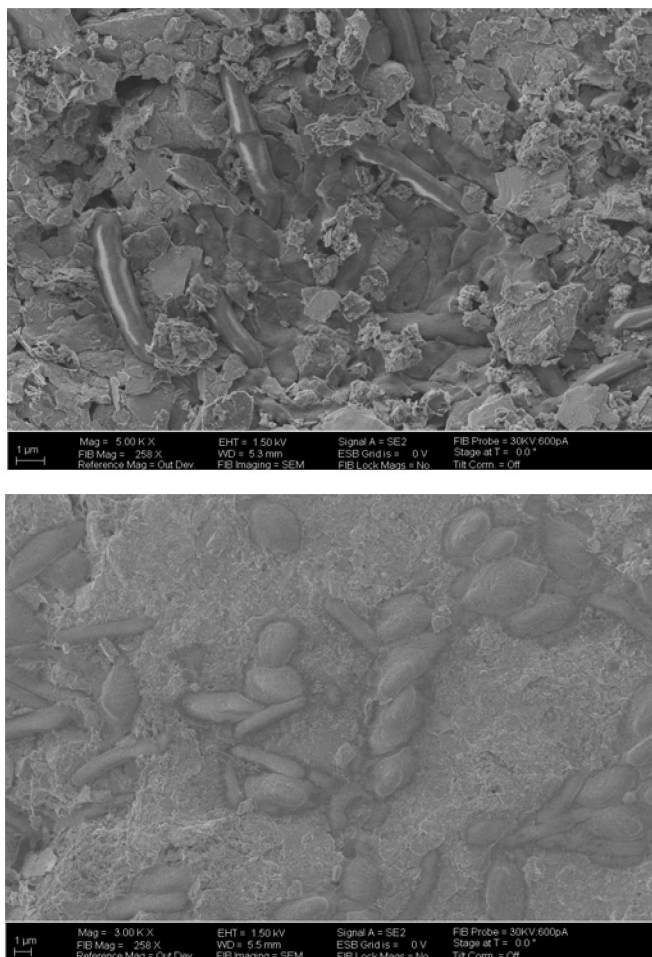
3-сурет – БТЭК ерітіндісін тазалау үдерісі:
1, 2 – шунгит + микроағзалар; 3, 4, 5 – шунгит; 6 – БТЭК; 7, 8 – насос; 9 – су

1-кестеде минералды көміртек шунгит сорбентінің [9] жұмыста көрсетілген әдістер арқылы және меншікті ауданды анықтайтын анализатор – Сорботометр аспабы арқылы анықталған физика-химиялық сипаттамалары көрсетілген.

1-кесте – Көміртекті сорбенттің физика-химиялық құрамы

Көрсеткіштің атауы	«Бақыршық» шунгит сорбенті	«Зажигоино» шунгит сорбенті
Тығыздығы, г/см ³	0,74	0,70
Ылғалдылығы, %	0,17	0,33
Күлділігі, %	6,15	10,05
Меншікті беті, м ² /г	42,83	11,671
Кеуектің меншікті көлемі, см ³ /г	0,018	0,005
Йод бойынша адсорбциялық активтілігі, %	24,43	18,31
Кеуектің орташа өлшемі, нм	1,716	1,718

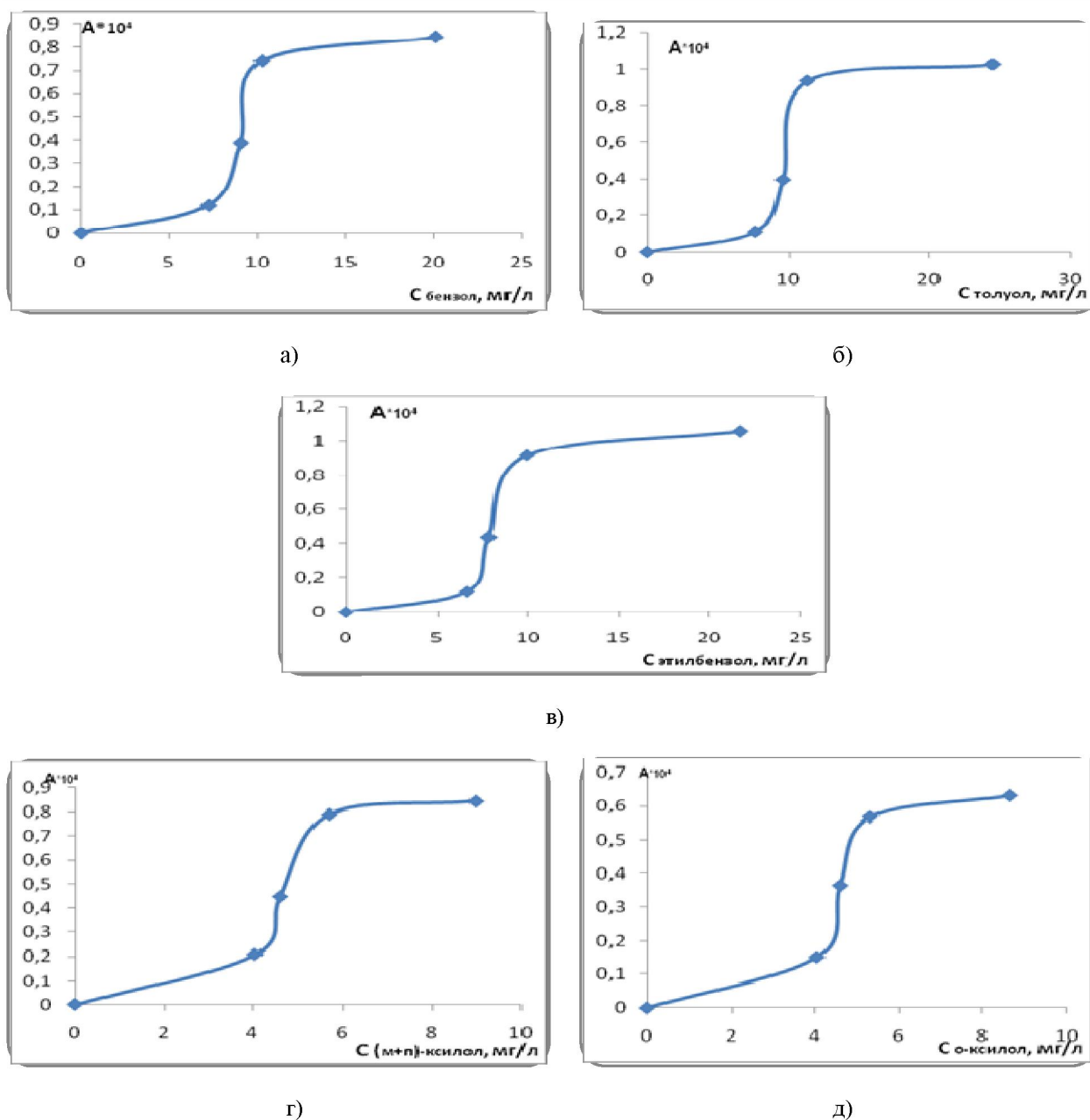
«Бақыршық» кен орнының шикізатынан дайындалған сорбенттерге иммобилизацияланған микроағзалардың СЭМ суреттері 4-суретте көрсетілген.



4-сурет – Сорбенттің бетіндегі микроағзалардың иммобилизациясы

4-суретте көрсетілгендей микроағзалар сорбент бетіне жақсы бекінген.

«Бақыршық» кен орнынан алынған шунгиттен дайындалған сорбентке БТЭК ерітінділерінің сорбциясының изотерма қисықтары 5-суретте келтірілген.

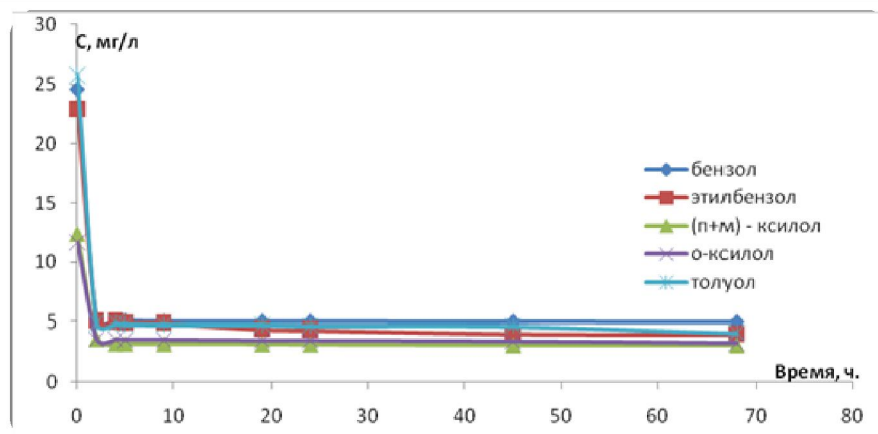


5-сурет – БТЭК адсорбция изотермалары:
а – бензол, б – толуол, в – этилбензол, г – (м+п)- ксилол, д – о-ксилол

БТЭК изотерма қисықтары V типті изотерма қисықтарына ұқсайды. Мұндай типті изотермалар сирек кездеседі. Олар мезокеуектер қатысындағы III типтің бір түрі болып табылады.

Иммобилизациядан кейін БТЭК ерітіндісінің тазарту қабілеттілігі тексерілді. Микроағзалармен иммобилизацияланған шунгит сорбентінің көмегімен тазаланған БТЭК концентрациясының уақытқа тәуелді өзгеру қисығы 6-суретте келтірілген.

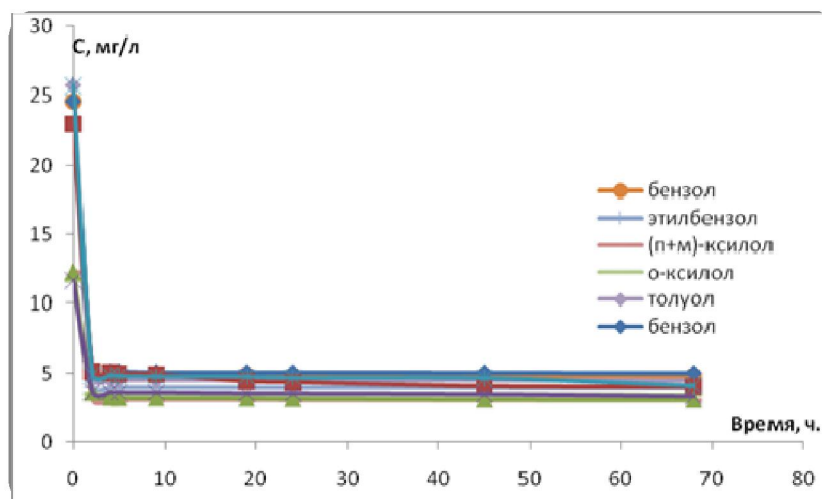
Зерттеу нәтижелерінен 2 сағаттың ішінде БТЭК концентрациясы жылдам кемитінін, ал кейін концентрация өзгерісі баяулайтынын көруге болады (6-сурет). Шунгит сорбентіне иммобилизацияланған микроағзалар көмегімен тазалау нәтижесінде БТЭК ерітіндісін тазалау дәрежесі жоғары екендігін 2-кестеден көреміз, демек аэробты микроағзалар БТЭК ерітіндісін жақсы ыдырататынын көрсетеді.



6-сурет – Биосорбент көмегімен тазаланған БТЭК концентрациясының уақытқа тәуелді өзгеру қисығы

2-кесте – Микроағзалармен иммобилизацияланған шунгит көмегімен БТЭК ерітіндісін тазалау дәрежесі

Уақыт, сағат	$C_{\text{бензол}}$, мг/л	$C_{\text{этилбензол}}$, мг/л	$C_{\text{(п+м) ксилол}}$, мг/л	$C_{\text{о-ксилол}}$, мг/л	$C_{\text{толуол}}$, мг/л
0	24,6421	22,9533	12,3372	11,6680	25,7340
2	5,1141	5,0812	3,5633	3,5830	4,8748
4	5,1097	5,0360	3,1766	3,5730	4,8628
5	5,1064	4,9232	3,1647	3,5556	4,8036
9	5,0366	4,8963	3,1534	3,5442	4,7737
19	5,0327	4,3958	3,1366	3,4861	4,7639
24	5,0248	4,3248	3,1070	3,4790	4,6788
45	5,0128	4,0334	3,0541	3,4194	4,6560
68	4,9820	3,9792	3,0327	3,2613	4,0866
Тазалау дәрежесі, %	79,78	88,66	75,42	72,05	84,12



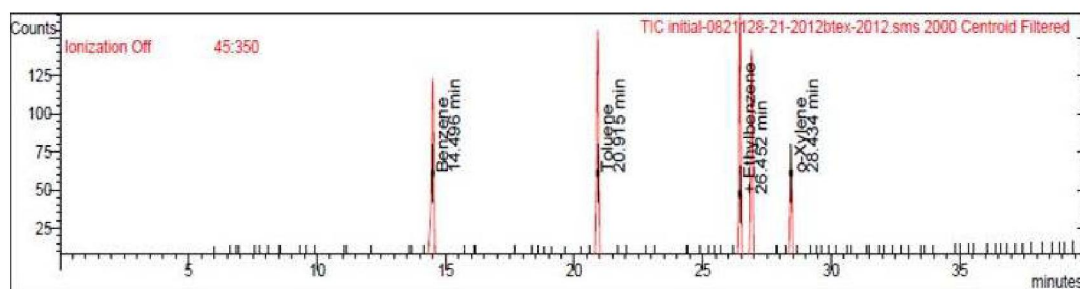
6-сурет – Шунгит сорбентінің көмегімен тазаланған БТЭК концентрациясының уақытқа тәуелді өзгеру қисығы

Биосорбентпен тазалаумен қатар БТЭК ерітіндісін шунгитті сорбентпен тазалау жүргізілді (3-кесте). Зерттеу нәтижелері көрсеткендей шунгит сорбенті БТЭК ерітіндісін жақсы адсорбциялайды.

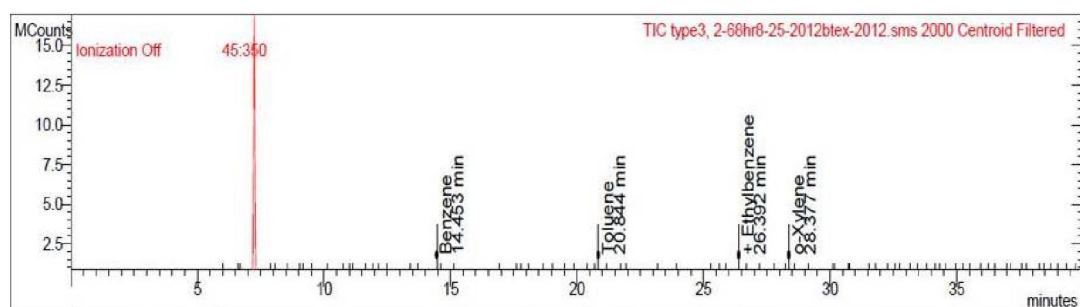
3-кесте – Шунгит сорбентінің БТЭК ерітіндісін тазалау дәрежесі

Уақыт, сағат	C _{бензол} , мг/л	C _{этилбензол} , мг/л	C _{(п+м) ксилол} , мг/л	C _{о-ксилол} , мг/л	C _{толуол} , мг/л
0	24,6421	22,9533	12,3372	11,6680	25,7340
2	5,1384	3,9866	3,0354	3,4380	4,5757
4	4,9825	3,9249	3,0269	3,4020	4,5325
5	4,8664	3,9245	3,0231	3,4002	4,5142
9	4,8564	3,9127	3,0173	3,3967	4,5055
19	4,8367	3,9097	3,0147	3,3951	4,4956
24	4,8128	3,9089	3,0141	3,3938	4,4925
45	4,7590	3,9089	3,0093	3,3935	4,4892
68	4,7564	3,9002	3,0054	3,3839	4,4736
Тазалау дәрежесі, %	80,69	83,01	75,54	70,99	82,62

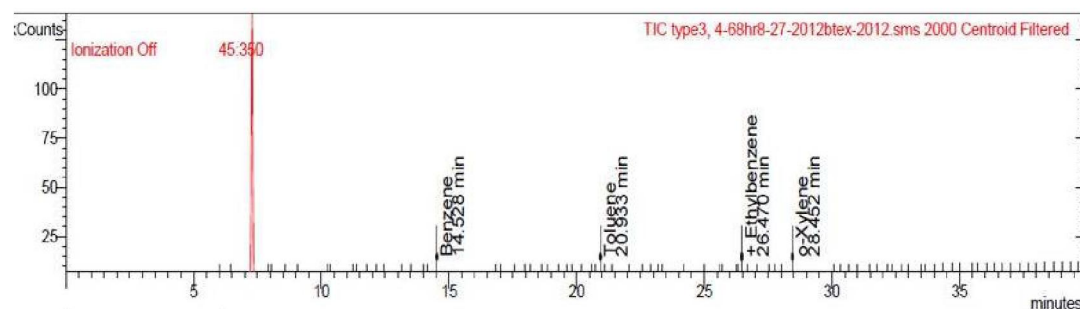
Хроматограммалардан (7-сурет) көрініп тұрғандай шыңдардың интенсивтілігі тазартудан кейін айтарлықтай төмендейді, яғни БТЭК ерітіндісінің концентрациясы кемитіндігін көрсетеді.



а) тазалауға дейін



б) микроағзалармен иммобилизацияланған шунгитпен тазалаудан кейін



в) шунгитті сорбентті қолданып тазартудан кейін

7-сурет – БТЭК ерітіндісінің хроматограммалары

Қорытынды. Нәтижелер негізінде, биосорбенттердің БТЭК ерітіндісін ыдыратуға эффективті әсері анықталды. Биопрепараттың жаңа сызбасы мұнай өнімдерінің экологияға келтіретін зардабын төмендетуге мүмкіндік береді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. – М.: Наука, 2001 – 125 с.
- [2] Wilkinson S., Nicklin S. Biotransformations: Bioremediation Technology for Health and environmental Protection // Stapleton Amsterdam. - London; New York; Oxford; Paris; Tokio, 2002. - P.69-100.
- [3] Надиров Н. К. // Нефть и газ Казахстана. – Алматы, 1995. - Ч. 1. - 400 с.
- [4] Абрахимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. -М.: Химия, 2002. - С. 33-35.
- [5] Oren A., Gurevich P., Azachi M., Henis Y. Microbial degradation of pollutants at high salt concentrations // Biodegradation. -1992. - Vol. 3. - P. 387-398.
- [6] Dubrovskaya E., Pleshakova E., Turkovskaya O. Using molasses for stimulation of the degradative and activities of the microbial community in soil contaminated with oil shale liquid fuel // Soil Contamination: New Research / Ed. A.N. Dubois. – USA: Nova Science Publishers, 2008. – P. 121-138.
- [7] Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуккая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор). Методы и объекты химического анализа. - 2010. -Т.5, №2. - С. 58-72.
- [8] Van Delft R.J., Doveren A.S.M.J., Snijders A.G. The determination of petroleum hydrocarbons in soil using a miniaturized extraction method and gas chromatography//Fresenius Journal of Analytical Chemistry.- 1994. -Vol.350, №10-11.-P. 638-641.
- [9] Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. - С. 22-24.

REFERENCES

- [1] Gol'dberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I. i dr. *M.: Nauka*, **2001**, 125 (in Russ.)
- [2] Wilkinson S., Nicklin S. *Stapleton Amsterdam*, **2002**. 69-100 (in Eng.)
- [3] Nadirov N. K.. *Neft' i gaz Kazahstana*, **1995**, Ch. 1, 400 s (in Russ.)
- [4] Abrasimov A.A. *J. M.: Himija*, **2002**, S. 33-35 (in Russ.)
- [5] Oren A., Gurevich P., Azachi M., Henis Y. *Biodegradation*, **1992**, 3, 387-398 (in Eng.)
- [6] Dubrovskaya E., Pleshakova E., Turkovskaya O. *USA: Nova Science Publishers*, **2008**, 121-138 (in Eng.)
- [7] Leonenko I.I., Antonovich V.P., Andrianov A.M., Bezluckaja I.V., Cymbaljuk K.K. *Metody i obekty himicheskogo analiza*, **2010**, 5,2, 58-72 (in Russ.)
- [8] Van Delft R.J., Doveren A.S.M.J., Snijders A.G. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1994**, 350,10-11, 638-641.
- [9] Smirnov A.D. *L.: Himija*, **1982**, 22-24.

М. К. Казанкапова^{1*}, М. К. Наурызбаев², Б. Т. Ермагамбет¹, С. А. Ефремов², В. Брайда¹

¹ТОО «Институт химии угля и технологий», Астана, Казахстан,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан,

³Технологический институт Стивенса, Центр экологических систем, г. Хобокен, США

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ШУНГИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В лабораторных условиях исследована способность иммобилизованных микроорганизмов на шунгитовом сорбенте разлагать ароматические соединения БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол). Изучена иммобилизация клеток нефтеокисляющих бактерий на шунгитовых сорбентах Казахстана (месторождение «Бакырчик») и России (месторождение «Загогино»). На основании результатов обнаружено, что биосорбенты эффективно разлагают такие ароматические соединения, как бензол, толуол, этилбензол, ксилол.

Ключевые слова: БТЭК, адсорбция, иммобилизация, биосорбент, микроорганизм, шунгит, нефть.