

**Л.С. Пан, Е.А. Комарова**

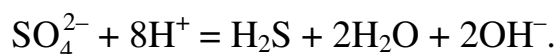
Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **БИОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БАКТЕРИЙ**

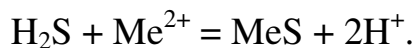
*Исследован процесс биохимической очистки сточных вод от ионов цинка и никеля в мембранном биореакторе. Подобраны оптимальные условия для роста и развития сульфатвосстанавливающих бактерий.*

Реагентные методы, применяемые в настоящее время, как правило, не обеспечивают необходимую глубину очистки сточных вод от токсичных металлов и мало способствуют снижению концентрации сульфатов в очищаемой воде. Среди других недостатков реагентных схем можно отметить высокую потребность в дорогостоящих реагентах, вторичное загрязнение стоков, большое количество труднообрабатываемого осадка. Все это оказывает вредное воздействие на окружающую природную среду.

В последние годы в России значительный интерес вызвал анаэробный метод очистки стоков с использованием сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Анаэробные процессы характеризуются низким потреблением питательных веществ и электроэнергии, так как не требуется проводить процесс аэрации. Без подпитки СВБ некоторое время могут находиться в «спящем» состоянии, а при восстановлении питания микроорганизмы в короткий срок возвращаются к нормальной работе. В ходе диссимиляторной сульфатредукции с помощью СВБ сульфат-ион действует как окисляющий агент для диссимиляции органического вещества, наподобие кислорода при анаэробном дыхании. Небольшое количество восстановленной серы ассимилируется микроорганизмами, но в основном она попадает в окружающую среду в виде иона сульфида, обычно гидролизованного до сероводорода и являющегося наиболее восстановленным соединением серы. Общая реакция сульфатредукции может быть записана следующим образом:



Образующийся биогенный сероводород химически взаимодействует с растворенными ионами металлов, образуя нерастворимые сульфиды, согласно реакции



Сульфидный остаток является ценным поликомпонентным вторичным минеральным сырьем многофункционального назначения. В технико-экономическом спектре наиболее эффективными направлениями использования осадка является: получение тяжелых и цветных металлов, производство огнеупоров, неорганических материалов.

При очистке сточных вод, для составления консорциума бактерий, целесообразно использовать чистые культуры, обладающие биологически важными свойствами: устойчивостью к высоким концентрациям металлов, психротолерантностью, устойчивостью к повышенной кислотности и др. Поэтому для повышения активности СВБ в качестве исходного материала для их выделения использовали почву р. Данилихи Пермского края, загрязненную промышленными и бытовыми стоками близлежащих предприятий.

Питательная среда для культивирования СВБ должна содержать сульфаты, углеродсодержащий субстрат (источник органического питания и донор электронов в реакциях биохимического восстановления сульфатов), а также минеральные соли – источник азота, фосфора и других микроэлементов, необходимых для роста и развития СВБ. В ходе исследования применялась питательная среда DSM 63 следующего состава (г/л): глицерин – 1,0;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1,0;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 1,0;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,1;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 2,0; дрожжевой экстракт – 0,1.

Для идентификации СВБ пробирки со стерильной средой DSM 63 заражали комочками почвы р. Данилихи и пастеризовали на кипящей водяной бане в течение 1 мин. Выращивали микроорганизмы на данной среде при температуре 30 °С в пробирках под слоем вазелинового масла в течение 7 дн. в стационарных условиях. Далее из засеянной среды брали на анализ и микроскопирование. Окраска по Граму и метод КОН показали, что исследуемая культура (грамотрицательные бактерии) принадлежит к роду *Desulfobullus*: эллипсоидные, 2 мкм, жгутиков не обнаружено (микроскопирование ( $\times 1000$ ) бактерий для выявления морфологии клеток).

Анализ биохимического удаления металлов с использованием СВБ проводился на примере ионов, которые часто присутствуют в сто-

ках горно-обогатительных, машиностроительных и металлургических комбинатов, в том числе в стоках широко используемого процесса цинкования деталей. Способность к осаждению выделенных бактерий по отношению к ионам цинка и никеля изучали сначала на чистых растворах в статических условиях при разных концентрациях никеля и цинка в растворе, объем раствора в колбе составлял 100 мл. Концентрацию ионов никеля и цинка в растворе определяли спектрофотометрическим методом с диметилглиоксимом и с сульфарсазеном соответственно. Для исследуемого материала каждой концентрации проводилось по три параллельных испытания. Полученные результаты показали, что выделенные из почвы СВБ в анаэробных условиях обладают конверсионной способностью и приводят к осаждению ионов цинка и никеля из водных растворов в виде сульфидов. Значения степени очистки растворов от ионов тяжелых металлов вычисляли по формуле

$$\alpha = C_0 - C/C_0,$$

где  $\alpha$  – степень очистки, %;  $C_0$  – исходная концентрация ионов, мг/л;  $C$  – конечная концентрация ионов, мг/л.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Зависимость степени очистки от исходной концентрации ионов никеля и цинка в растворе

Металл	$C_0$ , мг/л	$C$ , мг/л	$\alpha$ , %
Никель	5	0,001	99,98
	10	0,02	99,80
	15	0,02	99,87
	20	0,035	99,83
	25	0,04	99,84
	30	0,05	99,83
Цинк	10	0,02	99,80
	15	0,025	99,83
	20	0,03	99,85
	25	0,07	99,72
	30	0,1	99,67

Снижение эффективности процесса не наблюдалось в интервале концентраций металлов от 0 до 30 мг/л. Ионы никеля и цинка легко осаждались из растворов в виде нерастворимых сульфидов, при этом остаточная концентрация составляла 0,05 и 0,1 мг/л соответственно. Степень очистки растворов от ионов металлов достигала более 99 % за 30 сут культивирования.

С целью обеспечения оптимальных условий для жизнедеятельности бактерий и изоляции их от агрессивной среды, выращивание микроорганизмов проводили в емкостях из полупроницаемой мембраны, погруженной в очищаемую сточную воду. Мембрана пропускает растворенный сероводород и предохраняет микроорганизмы от непосредственного воздействия тяжелых металлов. В качестве полупроницаемой мембраны в данной работе использовался целлофан по ГОСТ 7730–55 № 25, толщина пленки до 30 мк. При обеспеченности органическими веществами и сульфатами культура может осуществлять свою жизнедеятельность довольно длительный срок.

В качестве биореактора использовали целлофановую емкость, которую загружали активным сульфатным илом, содержащим накопительную культуру СВБ. Иловая загрузка при этом составляла 1/3 реактора (300 г). Остальная часть емкости 2/3 заполнялась питательной средой DSM 63 (700 мл). Созданный биореактор был использован для осаждения Ni и Zn из чистых растворов с концентрацией 100 мг/л. Для этого биореактор, загруженный питательной средой и активным илом погружали в растворы солей. Полученные данные показывают, что при использовании биореактора СВБ не испытывают ингибирования при концентрации 100 мг/л.

Как видно на рис. 1, уже на 20-е сутки культивирования осаждаются свыше 90 % ионов металлов из растворов.

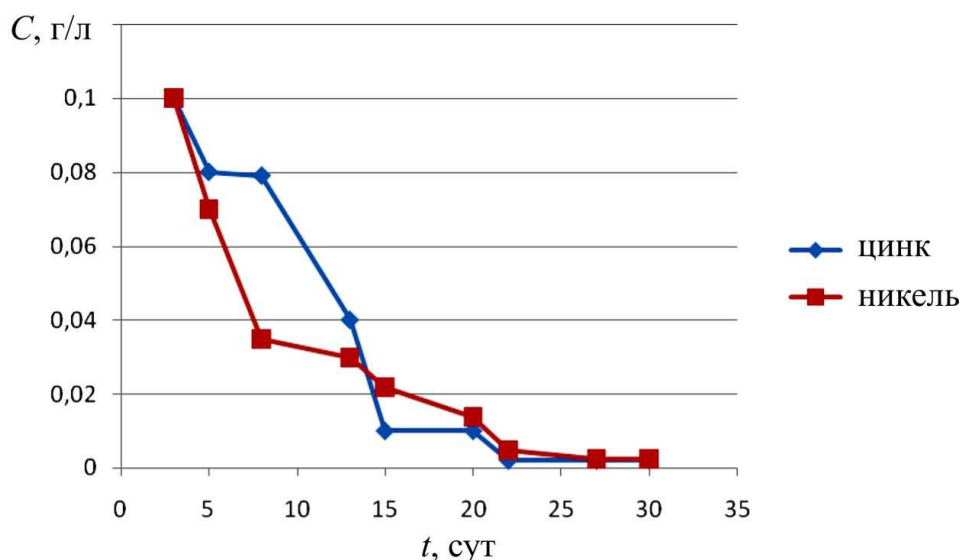


Рис. 1. Изменение концентрации ионов цинка и никеля в растворе (C) от времени культивирования СВБ (t) при начальной концентрации 100 мг/л

Параллельно контролировали изменение концентрации выделенного сероводорода в этих растворах спектрофотометрическим методом с NN-диметилпарафенилендиамином (рис. 2).

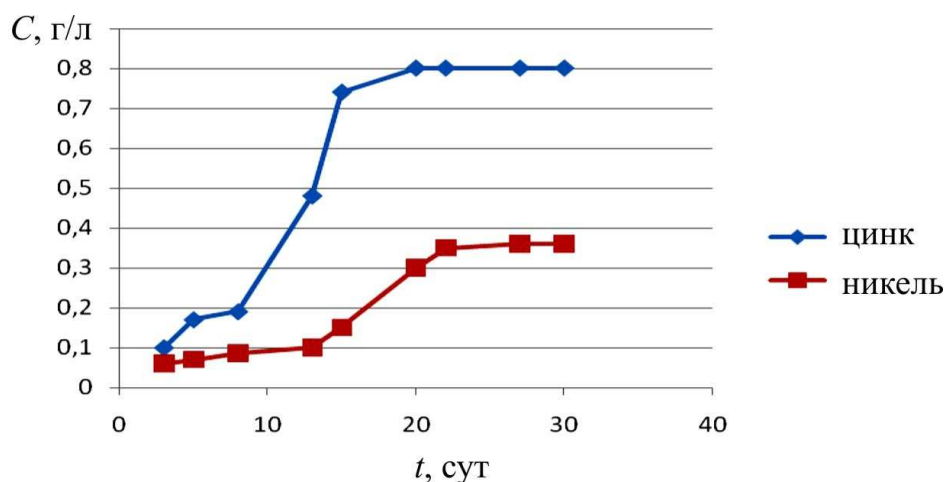


Рис. 2. Изменение концентрации сероводорода при начальной концентрации цинка и никеля 100 мг/л

На рис. 2 видно, что в растворе цинка концентрация выделенного сероводорода в 2 раза выше, чем в растворе никеля, что говорит о более высокой толерантности СВБ к ионам Zn, чем к ионам Ni. Весь образующийся остаточный сероводород может быть эффективно удален в ходе бактериального окисления с использованием сероокисляющих или фотолитотрофных бактерий. Применение последних предпочтительно, так как в этом случае  $\text{HS}^-$  выступает донором электронов, а источником энергии является солнечный свет.

Далее, мембрану с выделенными СВБ использовали повторно для очистки растворов с высокой концентрацией металлов 100 мг/л, добавив свежую питательную среду для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Как оказалась, производительность очистки сточных вод увеличилась в разы. Уже на 7-е сутки остаточная концентрация цинка и никеля в растворе составляли 0,001 и 0,0025 мг/л соответственно (рис. 3), а скорость процесса при этом возрастает в 4,5 раза.

Таким образом, использование СВБ для очистки сточных вод от ионов никеля и цинка исключает применение реагентов, не требует дополнительных площадей и специального оборудования. При этом качество очищенной воды соответствует ГОСТ 9.314–90 «Вода гальванического производства и схемы промывок», а объем получаемого осадка в 300 раз меньше объема обрабатываемой воды. Применение биореактора, содержащего заранее выращенные СВБ, позволяет существенно

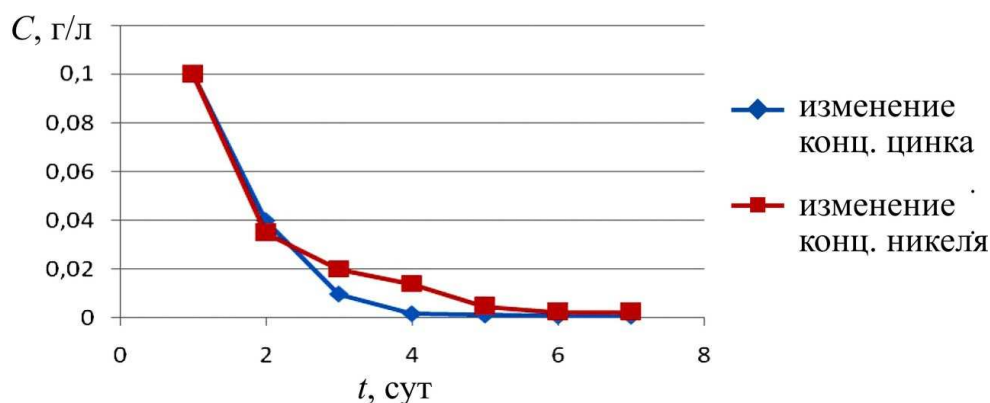


Рис. 3. Изменение концентрации ионов металлов в растворе при использовании биореактора, с заранее выращенными СВБ (при начальной концентрации ионов металлов 100 мг/л)

увеличить скорость процесса, использовать данный способ для осаждения металлов из концентрированных и агрессивных сред и делает его наиболее перспективным методом в плане все возрастающих требований к качеству очистки сточных вод.

### Список литературы

1. Peter R. Growth and Population Dynamics of Anaerobic Methane-Oxidizing Archaea and Sulfate-Reducing Bacteria in a Continuous-Flow Bioreactor // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2005. – Vol. 7, № 7. – P. 3725–3733.
2. Muyzer G.A., Stams A.J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria // *Nature Reviews Microbiology*. – 2008. – № 6. – P. 441–454.
3. Калюжный С.В. Использование СВБ для очистки сточных вод от сульфатов и тяжелых металлов // *Микробиология*. – 1997. – Т. 66. – С. 687–691.
4. Hector F., Castro A., Norris H. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria // *Microbiology Ecology*. – 2000. – № 9. – P. 1–9.
5. Франк Ю.А., Лушников С.В. Биотехнологический потенциал сульфатвосстанавливающих бактерий // *Экология и промышленность России*. – 2006. – № 1. – С. 10–12.

Получено 20.06.2012