

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АММОНИЯ И ТИОЦИАНАТА ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО СТОКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

На первой стадии очистки стока предложено удаление тиоцианата с использованием аборигенного сообщества бактерий в реакторах полного смешения. На второй стадии, после проведения адаптации активного ила коммунальных очистных сооружений, показана возможность его использования для удаления остаточного аммония из образцов высокоминерализованного стока металлургического предприятия. Адаптированное сообщество активного ила было устойчиво к 0,5 М Na⁺. Нитрификация в данных условиях проходила с частичным ингибированием 2-ой фазы (в среде накапливался нитрит).

Введение

Проблема очистки сточных вод промышленных предприятий не теряет своей актуальности в настоящее время. Одним из наиболее распространенных токсикантов, содержащихся в промышленных и бытовых сточных водах, является аммиак. Его концентрации в стоках могут достигать нескольких граммов при установленном ПДК 0,5 мг/л (N/NH₄). Известно, что промышленные сточные воды помимо аммиака содержат и другие отравляющие вещества, примером которых могут служить цианид, фенол и тиоцианат [1].

Для биохимического удаления аммония из бытовых стоков, используют, как правило, активный ил (АИ), содержащий нитрифицирующее сообщество бактерий [2]. В состав сообщества входят две физиологические группы бактерий. Аммонийоксиляющие бактерии, осуществляющие первую фазу нитрификации, окисляют аммиак в нитриты. Нитритоксиляющие бактерии осуществляют вторую фазу нитрификации, окисляя нитриты в нитраты [3, 4].

К числу факторов, влияющих на нитрификацию, относятся концентрации субстрата и кислорода, температура, pH, концентрация и

природа токсичных веществ. Известно, что нитрификация ингибируется целым рядом токсичных веществ, к числу которых можно отнести тяжёлые металлы, фенолы, тиоцианат, цианид [5].

В стоках металлургических заводов, помимо выше перечисленных токсичных веществ, содержатся большие количества солей. Если фенол, цианид, тиоцианат поддаются биохимическому удалению [7-9], то высокое содержание солей может быть существенным препятствием использования биологических способов для очистки промышленных стоков.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования АИ коммунальных очистных сооружений для удаления аммония из высоко-минерализованного стока металлургического завода, содержащего тиоцианат.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования. В работе использовали образцы оборотной воды после мокрой очистки доменных газов, поступающей во вторичный отстойник (шламохранилище) металлургического завода. Образцы АИ были получены с коммунальных очистных сооружений (КОС) Московского региона.

Среды и условия культивирования. Активный ил культивировали в колбах Эрленмейера на 500 мл со 150 мл синтетического или промышленного стока на качалке «ОВЕН» (Россия) при 150 об/мин. и 28 °С. Замену среды (отлив-долив) на свежую среду проводили с отстаиванием АИ в течение 1 мин, затем жидкую фазу сливали и заменяли на новую среду того же состава.

Н.В. Григорьева*,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН

С.В. Терехова,

студентка, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: grigorevanv@bk.ru

Образцы оборотной воды металлургического завода имели следующий состав (г/л): органическое вещество (ХПК) – 0,3–0,5 (глюкозный эквивалент), аммоний – до 0,3, тиоцианат – до 1,5, хлориды – 2,0, сульфаты – 1,8, натрий – 10,0, минеральный остаток – 28,0; общая щелочность – 400 мг-экв/л. рН 8,9–9,0. Синтетический сток для адаптации АИ и изучения его нитрифицирующей активности по составу был приближен к промышленному и имел следующий состав (г/л): $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 1,4; KH_2PO_4 – 0,7; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 2,0; $CaCO_3$ – 0,5; NH_4Cl – 0,6; $NaHCO_3$ – 2,0; $NaCl$ – (2-14-17-30).

Аналитические методы. Для расчета биомассы АИ в среде использовали зависимость содержания органического углерода от концентрации АИ (по сухому веществу). Органический углерод определяли бихроматным методом [10]. Колориметрически определяли нитрит с нафтиэтилендиамином [11], нитрат – с салициловой кислотой [12], аммоний – с реактивом Несслера [12]. Концентрацию растворимого кислорода (КРК) в среде определяли на анализаторе «Марк» 302 Э (Россия).

Результаты и их обсуждение

Удаление тиоцианата в образце оборотной воды с использованием аборигенного сообщества бактерий стока.

На первой стадии очистки проводили деструкцию тиоцианата и частичное удаление аммония, используя аборигенное сообщество бактерий стока. Использовали цепь из 3 биореакторов полного смешения. В опыте скорость потока поддерживали на уровне 250 мл/час (удельная скорость роста биомассы составляла $0,125 \text{ ч}^{-1}$, возраст биомассы 8 ч) (табл. 1).

Из таблицы видно, что деструкция тиоцианата происходила в двух первых реакторах.

Таблица 1

Параметры оборотной воды в цепи проточных реакторов (при исходном ХПК 0,5 г/л), КРК 10 мг/л, скорость потока 250 мл/ч

№ биореактора	SCN ⁻ , мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	КОЕ, количество клеток в 1 мл среды	рН	КРК, мг/л
Исходный раствор	1200	240	–	8,9	–
1	280	170	$2,8 \times 10^8$	9,3	10,1
2	0	140	$2,0 \times 10^8$	9,5	10,0
3	0	125	$0,7 \times 10^8$	9,6	7,7

Ключевые слова:

адаптированное сообщество бактерий, промышленный сток, нитрификация

Утилизация аммония шла не до конца, его концентрация снижалась в 2 раза по сравнению с исходным раствором (с 240 до 120 мг/л). Для полной утилизации аммония не хватало органического субстрата, который полностью утилизировался в процессе деструкции тиоцианата бактериальным сообществом. Очевидно, что при соотношении N (SCN):C_{орг} равном 0,3:0,5, деструкция тиоцианата протекала не только за счет гетеротрофной компоненты бактериального сообщества, но и частично за счет автотрофной. При автотрофной деструкции тиоцианата происходило дополнительное поступление аммония в среду [13, 14].

Дальнейшее удаление аммония из образца стока проводили с использованием процесса нитрификации.

Нитрификация в образце оборотной воды с использованием АИ КОС при снижении рН стока до 7,0–7,5.

В образцах оборотной воды и ила из шламохранилища отсутствовали нитрифицирующие микроорганизмы, по-видимому, из-за высокого рН стока и присутствия тиоцианата. Поэтому перед дальнейшим обезвреживанием стока от аммония (после удаления тиоцианата) проводили снижение его щелочности. Сток титровали соляной кислотой в реакторе при перемешивании до устойчивого значения рН в диапазоне 7,0–7,5. Затем вносили АИ КОС (5 г/л) в образец стока. Удаление аммония проводили в биореакторе с объемом среды 1,7 л при аэрации воздухом (КРК 7,5–8,0 мг/л). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание аммония в образце оборотной воды при внесении АИ КОС (рН до 7,0–7,5). КРК 7,5–8,0 мг/л

Время, час	NH ₄ ⁺ , мг/л
0	86
1	110
2	48
3	10
4	6,5

Как видно из табл. 2, в течение первого часа происходило увеличение содержания аммония в среде, видимо, за счет частичного лизиса АИ. Затем в течение 3 ч происходило активное удаление аммония (34,5 мг/(л ч)). Однако в дальнейшем имело место отмирание АИ с потерей нитрифицирующей активности.

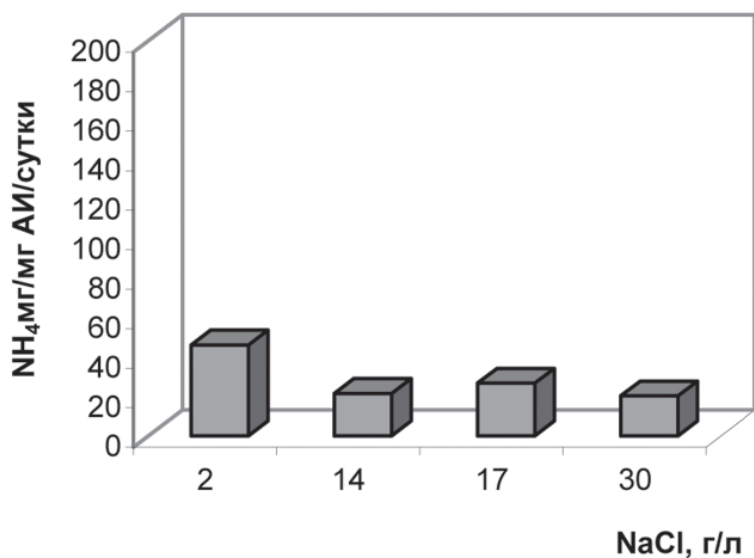


Рис. 1. Удельная активность нитрификации неадаптированного АИ на синтетическом стоке при различных концентрациях NaCl.

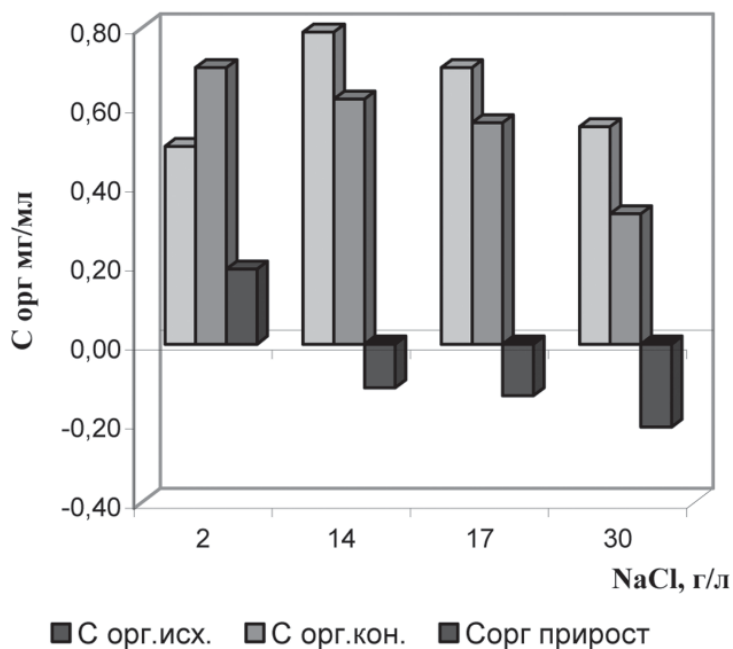


Рис. 2. Изменение биомассы неадаптированного АИ на синтетическом стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.



Таким образом, не представлялось возможным использовать АИ КОС без предварительной адаптации к повышенной минерализации стока (30 г/л).

Адаптация активного ила КОС.

Используемый в работе АИ КОС образовался в ходе удаления из бытовых стоков органических веществ (ХПК 200-250 мг/л, БПК 40-90 мг/л), аммония (до 300 мг/л N/NH₄), фосфора (до 5 мг/л P/PO₄). При этом минерализация бытового стока была на уровне 1 г/л (сухой остаток 1,0–1,5 г/л), содержание ионов натрия не превышало 0,5 г/л (0,01 М Na⁺), pH 7,0-7,5. Безусловно, в данных условиях требовалась адаптация микробного сообщества АИ к новым условиям среды (минерализация 30 г/л, концентрация ионов Na⁺ 0,5 М).

Были подобраны исходные параметры синтетического стока, при которых не происходило отмирание АИ с сохранением его нитрифицирующей активности, а именно: минерализация – 6 г/л; содержание ионов Na⁺ – 0,03 М. Повышение минерализации (и содержания ионов Na) синтетического стока проводили за счёт увеличения в среде концентрации NaCl. Замена среды (отлив-долив) на среду с более высоким содержанием соли проводилась каждые 3 сут с шагом 1 г/л. В результате 3-х месячной адаптации были получены варианты со следующими значениями солёности:

№ 1 – 2 г/л NaCl (0,034 М Na⁺) (контрольный вариант);

№ 2 – 14 г/л NaCl (0,24 М Na⁺);

№ 3 – 17 г/л NaCl (0,29 М Na⁺);

№ 4 – 30 г/л NaCl (0,51 М Na⁺).

Во всех вариантах опыта проходила нитрификация, однако ее количественные характеристики зависели от концентрации NaCl в среде.

В ходе адаптации АИ было получено галотолерантное сообщество, способное вести процесс нитрификации при 0,5 М Na⁺ (30 г/л NaCl) в образцах оборотной воды предприятия (далее проток).

Сравнение нитрифицирующей активности исходного АИ и сообщества адаптированного АИ в образцах синтетического стока.

Удельную активность нитрификации определяли как отношение потребленного субстрата (NH₄⁺) на единицу биомассы АИ за сут. Было получено, что удельная активность потребления аммония исходным (неадаптированным) АИ не превышает 40 мг/л за сут (рис. 1).

Низкую активность нитрификации неадаптированного АИ можно объяснить отми-

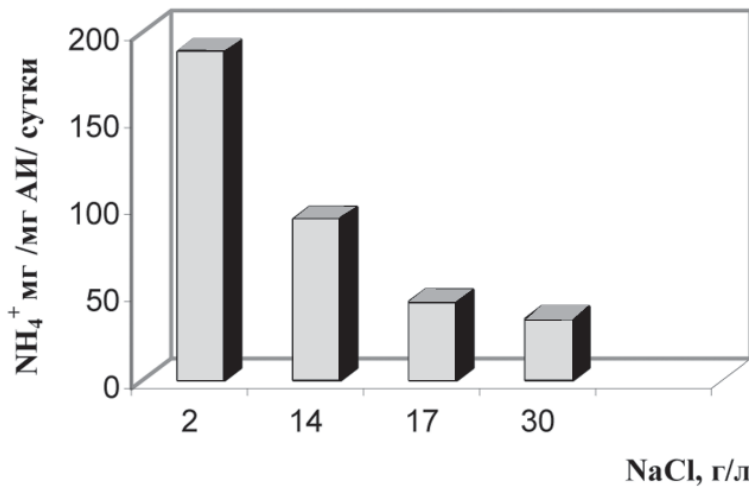


Рис. 3. Удельная активность нитрификации в варианте опыта с адаптированным АИ при различных концентрациях NaCl.

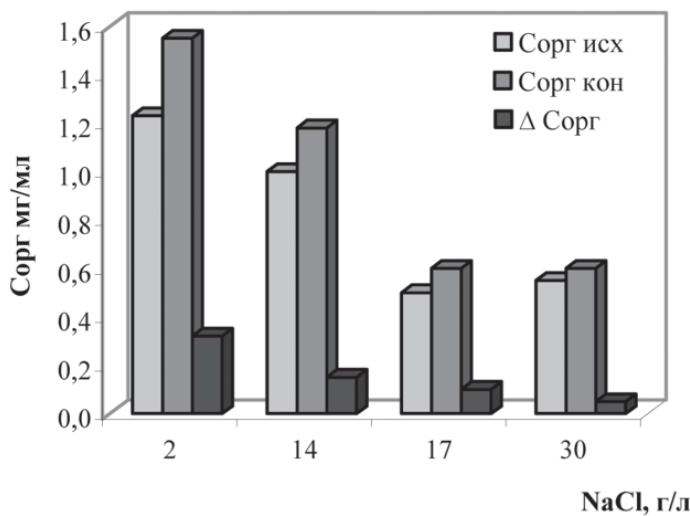


Рис. 4. Изменение биомассы адаптированного АИ на синтетическом стоке в вариантах опыта с различной концентрацией NaCl.

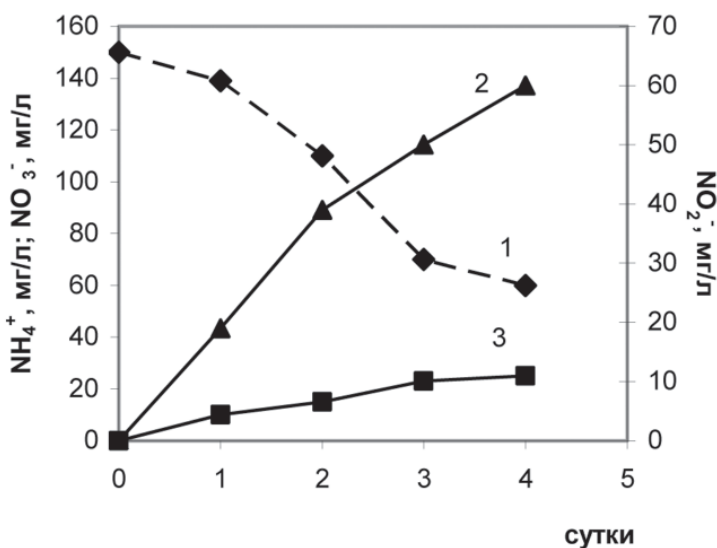


Рис. 5. Нитрификация в варианте опыта с адаптированным АИ при 30 г/л NaCl на синтетическом стоке. 1 – NH₄⁺, мг/л; 2 – NO₂⁻, мг/л; 3 – NO₃⁻, мг/л.



ранием части сообщества АИ. Особенно явно это проявлялось в вариантах с высоким содержанием NaCl (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в варианте с содержанием NaCl 2 г/л за время опыта наблюдался прирост биомассы АИ, тогда как в вариантах с концентрацией NaCl 14, 17 и 30 г/л происходила убыль биомассы.

Удельная активность нитрификации сообщества адаптированного АИ на синтетическом стоке представлена на рис. 3.

Из диаграммы видно, что показатели активности нитрификации во всех вариантах опыта в случае адаптированного АИ были выше, чем в случае исходного (рис. 1, 3). Для синтетического стока удельная активность нитрификации адаптированного АИ была выше, чем неадаптированного в среднем на 56 %.

Кроме того, в опыте с адаптированным АИ наблюдался прирост биомассы во всех вариантах концентраций NaCl в среде (рис. 4).

Особо следует рассмотреть случай процесса нитрификации, осуществляемого адаптированным АИ на синтетическом стоке с концентрацией NaCl 30 г/л (0,5M Na⁺) (рис. 5).

Из графика видно, что в среде накапливался NO₂⁻ в течение всего опыта, образование NO₃⁻ было незначительным. По-видимому, при данной концентрации ионов Na⁺ происходило частичное ингибирование 2-й фазы нитрификации, в результате чего имело место накопление NO₂⁻ в среде. В остальных вариантах опыта к 3-м сут нитрит утилизировался сообществом АИ с образованием нитрата.

Аналогичные закономерности наблюдали при культивировании исходного и адаптированного АИ в кондиционированных образцах проточного стока.

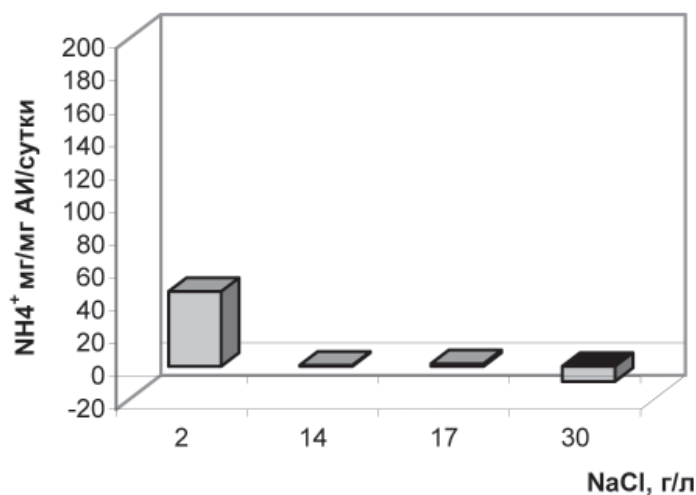


Рис. 6. Удельная активность нитрификации неадаптированного АИ на промышленном стоке при различных концентрациях NaCl.

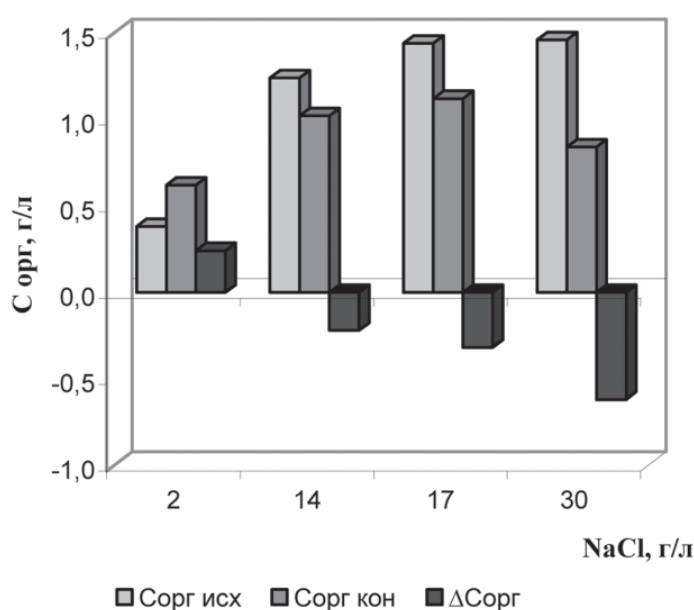


Рис. 7. Изменение биомассы неадаптированного АИ на промышленном стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.

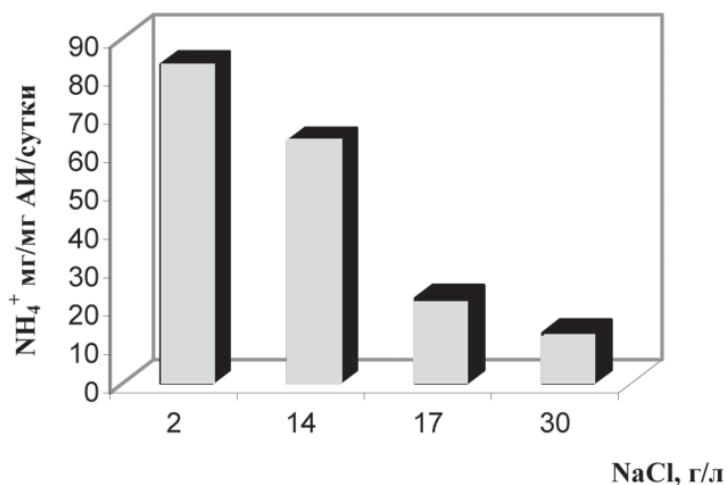


Рис. 8. Удельная активность нитрификации адаптированного АИ на промышленном стоке при различных концентрациях NaCl.

Сравнение нитрифицирующей активности исходного АИ и сообщества адаптированного АИ в образцах промышленного стока.

Для промышленного стока были характерны еще более низкие показатели активности нитрификации для неадаптированного АИ при высоких значениях солености (рис. 6), не более 2 мг/л в сут.

При низких значениях солености они совпадали (40 мг/(л сут.)). Прирост биомассы, также как и на синтетическом стоке, был только в случае варианта с соленостью 2 г/л NaCl (рис. 7).

В случае адаптированного АИ абсолютные значения активности нитрификации были в два раза ниже, чем на синтетическом стоке, однако они на порядок превышали активности нитрификации для неадаптированного АИ (рис. 8).

Прирост биомассы в случае адаптированного АИ был зарегистрирован во всех вариантах солености (рис. 9).

Удельная активность нитрификации адаптированного сообщества АИ по сравнению с исходным (неадаптированным) АИ была выше в среднем на 50 %.

Заключение

Показана принципиальная возможность использования АИ коммунальных очистных сооружений для очистки высокоминерализованных сточных вод металлургических предприятий от аммония с предварительным обезвреживанием от тиоцианата. Для обезвреживания тиоцианата целесообразно использование аборигенных сообществ микроорганизмов промстока на первой стадии очистки.

Без предварительной адаптации (в течение 3 мес.) к повышенной минерализации использование АИ КОС для удаления аммония из промстока невозможно. Полученные в работе данные можно использовать при проектировании промышленных очистных сооружений или регулировании процессов нитрификации на уже существующих.

Литература

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 1024 с.
2. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод / С.В.Яковлев, Я.Н. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. Москва: Стройиздат, 1985. 337 с.
3. Емцов В. Т., Мишустин Е.Н. Микробиология. М.: Дрофа, 2008. 448 с.

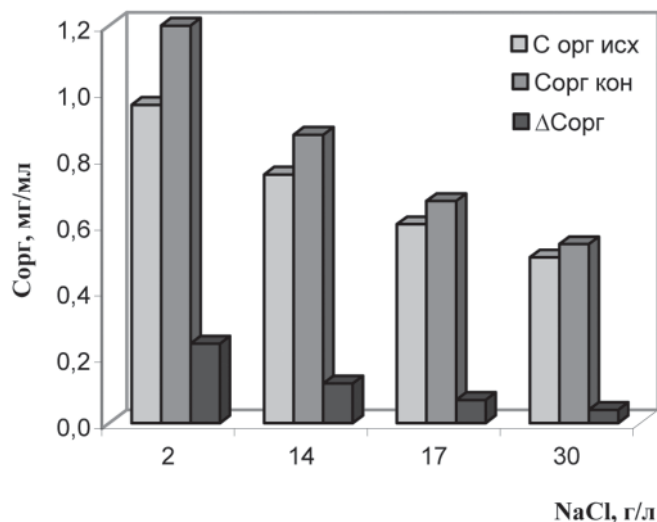


Рис. 9. Изменение биомассы адаптированного АИ на промышленном стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.

4. Кондратьева Е.Н. Хемолитотрофы и метилотрофы. М.: Изд-во МГУ, 1983. 167 с.

5. Хенце М.. Очистка сточных вод / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э Москва: Мир, 2006. 480 с.

6. А.с. 1673533 А1. СССР. Способ биологической очистки высококонцентрированных сточных вод от фенолов, тиоцианатов и аммонийного азота. / Харитонов Н.Д., Евсеева О.Я., Прядкина В.М., Грабовский А.Э., Евсеева Л.А.. // Заявлено 17.04.1989. Опубликовано 30.08.91. Бюл. № 32.

7. А.с. 1799366 А3. СССР. Способ биологической очистки высококонцентрированных сточных вод от фенолов, тиоцианатов и соединений азота / Харитонов Н.Д., Пряд-

кина В.М. и Пименов И.В. // Заявлено 08.05.91. Опубликовано 28.02.93. Бюл. № 8.

8. Патент 2245850 РФ / Каравайко Г.И., Кондратьева Т.Ф., Савари Е.Е., Седельникова Г.В., Григорьева Н.В. Способ очистки промышленных стоков от цианидов и тиоцианатов. Заявлено 31.12.2002. Опубликовано 10.02.2005. Бюл. № 4.

9. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.

10. Bhaudari B. Rapid micro-method for determination of nitrate in presence of nitrite for biochemical studies / Bhaudari B., Simlot M.M. // Indian Journal of Experimental. 1986. V. 24. P. 223-327.

11. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.

12. Григорьева Н.В. Выделение аборигенного сообщества бактерий, способного к утилизации цианида, тиоцианата и аммония из стоков металлургического завода / Н.В. Григорьева, Ю.В. Смирнова, С.В. Терехова, Г.И. Каравайко // Прикладная биохимия и микробиология.. 2008. Т. 44. № 5. С. 554 -558.

13. Григорьева Н.В. Деструкция тиоцианата в аэробных и бескислородных условиях аборигенным сообществом бактерий, выделенным из стока металлургического завода / Н.В. Григорьева, Ю.В. Смирнова, Л.Е. Дулов // Микробиология. 2009. т. 78. № 3. С. 451-455.



N.V. Grigorieva, S.V. Terekhova

AMMONIUM AND THIOCYANATE REMOVAL FROM HIGHLY MINERALIZED STEEL PLANT RUNOFF

Thiocyanate removing is implemented by bacteria aboriginal communities in a reactor of complete mixing on the first stage of wastewater treatment. On the second stage when activated sludge having been adapted

its adsorption capacity for ammonium removal from highly mineralized runoff has been shown. Adapted activated sludge community was resistant to 0,5 M Na⁺. Under this conditions nitrification took place with second

phase partial inhibition, nitrite being accumulated in the environment.

Key words: adapted bacterial community, industrial waste, nitrification