

ОЧИСТКА промышленных сточных ВОД от ВОССТАНОВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ с использованием ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МИКРОБНЫХ КУЛЬТУР

На основании данных физико-химического состава водных проб, а также результатов микроскопического исследования образцов биопленки проанализирован процесс очистки сернисто-щелочных стоков накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности керамзита и гетерогенного катализатора (фталоцианин кобальта на полимерной основе) серии КС-20.

Введение

Сточные воды различных предприятий промышленности содержат разнообразные соединения серы. Сернисто-щелочные стоки (СЩС) химических производств относятся к наиболее загрязненным и отличающимся высокой токсичностью. На сегодняшний день существует большое количество методов очистки СЩС, в том числе биологический, преимущества которого состоят в возможности комплексного удаления из сточных вод примесей, простоте аппаратного оформления процесса, относительно невысоких эксплуатационных затратах.

В настоящее время иммобилизованные микроорганизмы находят широкое применение в практике очистки промышленных сточных вод. В частности, разрабатываются процессы биокаталитической очистки с использованием микрофлоры, иммобилизованной на поверхностях химических катализаторов [1].

Целью данного исследования являлся анализ процесса очистки СЩС накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности

Е.В. Перушкина*,

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии факультета пищевых технологий, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

З.О. Садыкова,

соискатель, ГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

материалов, различных по свойствам — керамзита и катализатора, содержащего в качестве активного компонента фталоцианин кобальта.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлись СЩС, образующиеся в производственном цикле, а также предварительно подвергнутые каталитическому окислению (табл. 1). Пробы сточных вод были предоставлены ОАО «Сибур-Нефтехим». Для проведения процесса биоокисления компонентов сточных вод в условиях, оптимальных для развития микроорганизмов по содержанию тиосульфатов, ХПК и значениям pH, пробы были предварительно разбавлены в 20 раз и нейтрализованы 10 %-ным раствором H_2SO_4 (из расчета на 50 см^3 водных проб $\sim 25\text{ см}^3$ 10 % раствора H_2SO_4).

Для биоокисления компонентов СЩС использовалась ассоциация сероокисляющих микроорганизмов ЕА2, выделенная из активного ила, функционирующего при очистке серосодержащих сточных вод на биологических очистных сооружениях ОАО «Казанский завод синтетического каучука» [2].

Морфологические признаки микробной ассоциации приведены в табл. 2.

В качестве носителей для иммобилизации микробных клеток использовались керамзит и катализатор серии КС-20 (КС) (рис. 1).

Частицы катализатора КС представляли собой гранулы полиэтилена с диспергированным в них фталоцианином кобальта (20 % масс) (рис. 1). Гранулы катализатора имели кубическую форму размером $2 \times 2 \times 2$ мм,

*Адрес для корреспонденции: perushkina_elena@mail.ru

Таблица 1

Характеристика СЩС

Компонент, г/дм ³	СЩС	
	Исходные	Окисленные катализатором
Массовая доля сульфида натрия	38	0,6
Массовая доля сульфита натрия	~0	7,9
Массовая доля сульфата натрия	2,8	12,6
Массовая доля тиосульфата натрия	14	46
pH	12,4	12,4

Таблица 2

Морфологические признаки ассоциации сероокисляющих микроорганизмов EA2

Форма	Подвижность	Окраска по Граму
Палочки одиночные и образующие скопления из двух или более единиц	Способны к быстрому движению, вращению, встречаются и неподвижные	Гр

гладкую поверхность и отличались следующими свойствами [3]:

- высокая механическая прочность;
- химическая стойкость в водно-щелочных средах;
- высокая каталитическая активность;
- селективность в процессах нитрификации и денитрификации;
- гидrolитическая стойкость.

Керамзит — лёгкий пористый строительный материал, получаемый путём обжига легкоплавкой глины, обладает высокой удельной поверхностью контакта, зарекомендовал себя как эффективный носитель для иммобилизации, который часто используется в качестве загрузки биофильтров для очистки сточных вод (рис. 1).

А.С. Сироткин,
доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Иммобилизацию клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных материалов проводили в селективной питательной среде Бейеринка следующего состава (г/дм³ дист. воды):

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 5;
 NaHCO_3 — 1;
 NH_4Cl — 0,1;
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ — 2;
 $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ — 0,1;
 FeCl_3 — следы;
 агар-агар — 15.

В исследованиях использовали стерильную питательную среду. При приготовлении питательной среды растворы первых двух компонентов стерилизовались отдельно.

Из расчета на 200 см³ дистиллированной воды добавляли 40 см³ бактериальной суспензии сероокисляющих микроорганизмов (20 % об.). Объем сухого носителя составил 10 см³. Продолжительность иммобилизации составляла 24 сут.

Эффективность иммобилизации оценивали по количеству микробного белка методом Брэдфорд [4]. Отбор проб биомассы осуществлялся из объема питательной среды, таким образом, количество иммобилизованной биомассы не учитывалось прямым способом.

После завершения иммобилизации в опытных системах культивирования питательную среду заменяли на анализируемую сточную воду с учетом ее разбавления стерильной водопроводной водой (240 см³). Периодическое культивирование сероокисляющих микроорганизмов в сточной воде осуществляли на перемешивающем устройстве $n = 120$ об/мин при температуре 28 °С в течение 7 сут.

Результаты и их обсуждение

В процессе иммобилизации клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности носителей было установлено, что в обеих опытных системах процессы накопления микробной биомассы в результате прикрепления клеток к поверхности носителей протекают практически одинаково, несмотря на различия в структуре поверхности. Концентрация белка микробной биомассы ассоциации EA2 на 24 сут культивирования в пробах из объема питательной среды составила при использовании керамзита 17 мкг/см³; катализатора — 18 мкг/см³. Увеличение концентрации микробного белка

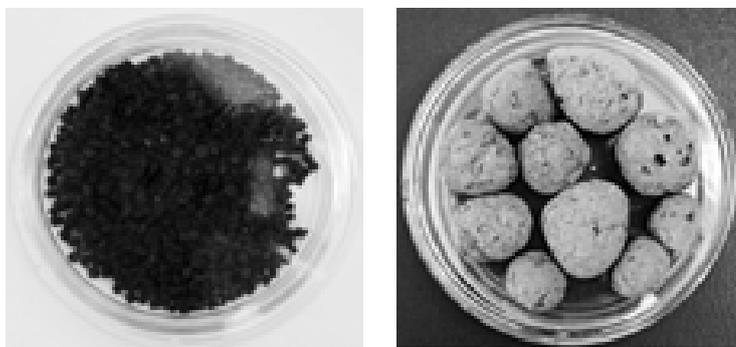


Рис. 1. Внешний вид катализатора КС (1) и керамзита (2).

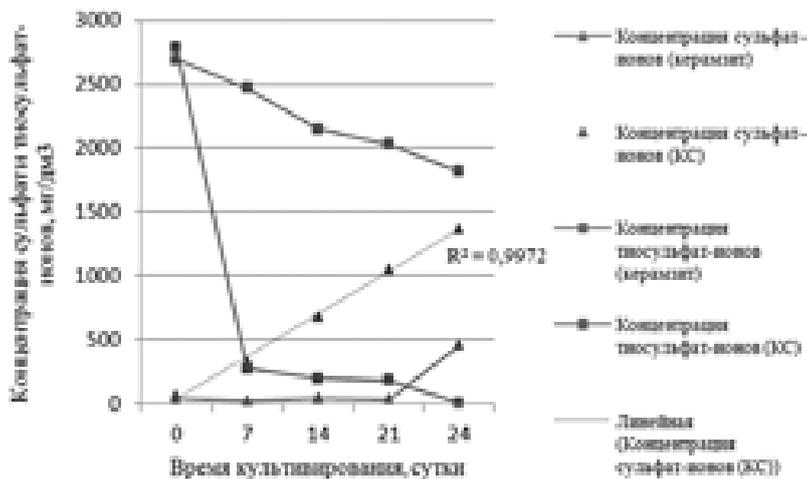


Рис. 2. Изменение концентрации сульфат- и тиосульфат-ионов в процессе биоокисления серосодержащих компонентов питательной среды иммобилизованными микроорганизмами.

происходит медленно. Это связано с тем, что сероокисляющие микроорганизмы являются медленно растущими [5].

Исходя из полученных данных изменения концентрации сульфат- и тиосульфат-ионов в процессе иммобилизации клеток сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных носителей можно заключить, что наиболее интенсивное окисление тиосульфат-ионов наблюдается для ассоциации EA2, иммобилизованной на катализаторе. Для ассоциации EA2, иммобилизованной на керамзите, изменение концентрации тиосульфат-ионов на 24 сут культивирования относительно начальных суток составило 877,3 мг/дм³. При использовании в качестве носителя микробных клеток катализатора КС отмечено полное

Л.Ф. Мубаракшина,

старший специалист 1 разряда отдела охраны атмосферного воздуха, Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан

окисление тиосульфат-ионов с образованием сульфатов (рис. 2).

В результате совместного биологического окисления серосодержащих компонентов питательной среды иммобилизованными и суспендированными клетками с учетом их каталитического сероокисления отмечено накопление сульфатов в культуральной жидкости в 3 раза большее по сравнению с использованием керамзита для иммобилизации микроорганизмов (рис. 2). Окисление соединений серы часто сопровождается образованием промежуточных продуктов, таких как политионаты, а затем уже окислением их в сульфаты. Кроме того, не всегда легко установить, какие именно соединения серы окисляются биологическим путем, так как многие из них неустойчивы при низком значении pH и могут также окисляться кислородом воздуха [5]. При использовании катализатора КС в системах иммобилизации отмечается интенсификация процесса окисления политионатов, продуцируемых микроорганизмами, в результате их химического каталитического превращения.

Микроскопические исследования образцов биопленки с поверхности носителей свидетельствуют о прикреплении клеток сероокисляющих микроорганизмов EA2 в процессе иммобилизации: В частности, были обнаружены грамтрицательные мелкие бактерии палочковидной формы (рис. 3).

На следующем этапе были проанализированы результаты процесса очистки сточных вод иммобилизованными культурами сероокисляющих микроорганизмов. Результаты изменения концентрации тиосульфат-ионов в процессе иммобилизации клеток EA2 на сточной воде представлены на рис. 4.

Изменение концентрации тиосульфат-ионов на 7 сут культивирования ассоциации EA2 относительно их начального содержания составил (мг/дм³) для керамзита 1422; для катализатора КС – 2026,8. Это свидетельствует о том, что микроорганизмы ассоциации EA2 на поверхности обоих носителей интенсивно окисляют тиосульфат натрия с образованием сульфатов. Более глубокое снижение концентрации тиосульфат-ионов в процессе развития семисуточной ассоциации EA2, иммобилизованной на носителях (керамзит и катализатор КС), по сравнению с системой химического окисления на катализаторе КС без внесения микроорганизмов (как контрольной для оценки

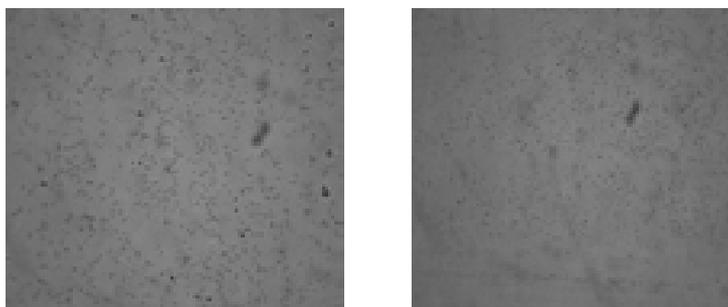


Рис. 3. (1) — микрофотография препарата фиксированных клеток ассоциации EA2, иммобилизованной на керамзите, окрашенных по Граму (общее увеличение $\times 400$); (2) — микрофотография препарата фиксированных клеток ассоциации EA2, иммобилизованной на катализаторе, окрашенных по Граму (общее увеличение $\times 400$).

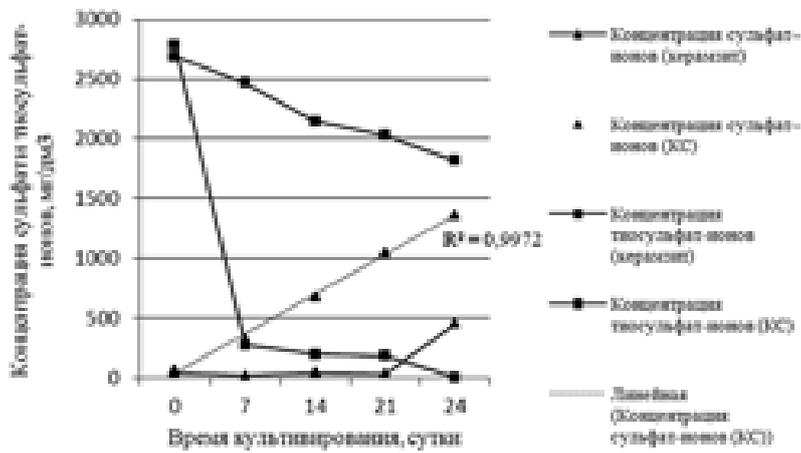


Рис. 4. Изменение концентрации тиосульфат-ионов в процессе биоокисления сточных вод иммобилизованными клетками сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных носителей.

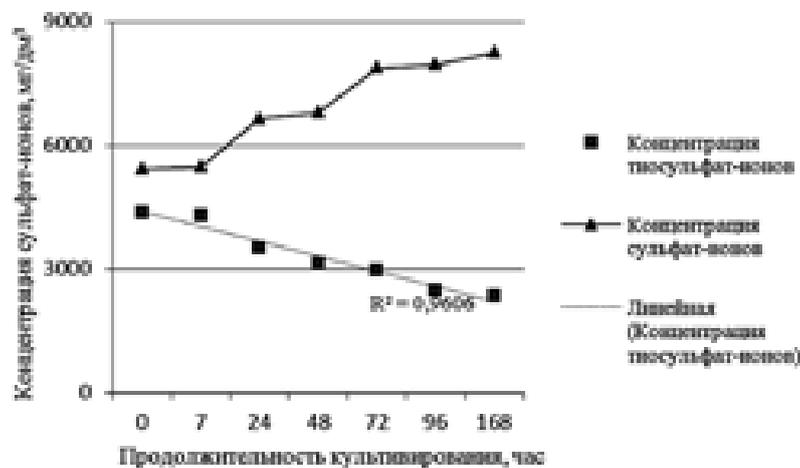


Рис. 5. Изменение концентрации сульфат и тиосульфат-ионов в процессе биоокисления серосодержащих соединений в составе сточных вод ассоциацией EA2, иммобилизованной на катализаторе КС.

вклада микроорганизмов в процесс окисления тиосульфата), явным образом связано с микробной активностью сероокисляющих микроорганизмов, потребляющих легкоокисляемый субстрат (тиосульфат натрия). Величина химического окисления тиосульфат-ионов на катализаторе КС составила 788,0 мг/дм³, а доля их биоокисления микроорганизмами на поверхности катализатора — более 60 %, в то время как на поверхности керамзите около 45 %.

Результаты накопления сульфат-ионов в процессах окисления сточных вод в исследованных системах биоокисления и химического окисления представлены в табл. 3.

Следует отметить, что сточная вода характеризуется высоким начальным содержанием сульфат-ионов.

При окислении СЩС серной кислотой тиосульфат натрия как компонент стоков трансформируется с образованием элементарной серы и диоксида серы, которые окисляются с образованием полиитионатов и сульфатов [1]. Таким образом, исследуемые нами сточные воды первоначально содержат значительное количество сульфатов, при разбавлении в 20 раз их содержание составляет около 5500 мг/дм³.

Результаты анализа изменения концентрации сульфатов и тиосульфатов в процессе биоокисления серосодержащих соединений сточных вод ассоциацией EA2, иммобилизованной на катализаторе КС, представлены на рис. 5.

Известно, что микроорганизмы, закрепляясь на твердом носителе, продолжают свою жизнедеятельность в обездвиженном состоянии, осуществляя при этом различные биохимические процессы. Анализируя данные, представленные на рис. 4 и 5, а также в табл. 3, следует отметить, что микробные клетки, иммобилизованные на поверхности катализатора КС, активно окисляют тиосульфат-ионы, дополняя их химическое каталитическое окисление до сульфат-ионов.

При этом следует отметить, что в первые 7 ч эксперимента не было отмечено значительных изменений в содержании сульфатов и тиосульфатов в среде, что связано с адаптацией микроорганизмов к субстратам сточной воды и токсичным соединениям в ее составе (рис. 5).

Важным обстоятельством эффективного функционирования биокаталитической системы явилось то, что исследованный катализатор химического окисления не проявлял токсического воздействия на микроорганизмы.

Процесс очистки СЩС анализировали также по изменению значений ХПК (табл. 4).

Согласно полученным результатам, ассоциация EA2, иммобилизованная на катализаторе КС, в течение 7-суточного процесса очистки обеспечивает снижение значений ХПК сточной воды в 2,5 раза. При этом сам катализатор вносит значительный вклад в снижение ХПК — отмечено двукратное снижение в системе с катализатором КС.

Ассоциация EA2, иммобилизованная на керамзите, обеспечила снижение ХПК сточной воды примерно в 1,5 раза.

Таблица 3

Концентрация сульфат-ионов в процессах окисления серосодержащих соединений в сточных водах, мг/дм³

Системы сероокисления	Продолжительность процесса, ч							ΔSO ₄ ²⁻
	0	7	24	48	72	96	168	
EA2 на керамзите	5479,5	5781,0	7469,0	7710,1	7921,3	8178,1	8274,0	2794,5
EA2 на катализаторе КС	5432,0	5470,4	6640,1	6800,0	7875,2	7956,0	8248,5	2816,5
КатализаторКС	5456,5	6059,0	6132,3	6344,1	7606,5	7617,0	8016,0	2559,5

Таблица 4

Изменение ХПК в процессах окисления СЩС, мгО₂/дм³

Системы сероокисления	Продолжительность процесса, ч						Изменение ХПК
	0	7	24	48	72	168	
EA2 на керамзите	840	840	600	840	720	600	240
EA2 на катализаторе КС	900	900	780	780	480	360	540
Катализатор КС	960	960	840	800	800	480	480

Таблица 5

Показатели прироста биомассы ассоциации EA2, иммобилизованной на керамзите и катализаторе КС в процессе биоокисления серосодержащих соединений сточных вод

Ассоциация сероокисляющих микроорганизмов	Масса сухого носителя, г	Масса носителя с закрепленными клетками, г	АСВ, г
EA2 (керамзит)	205,40	205,49	0,09
EA2 (катализатор КС)	210,10	210,33	0,23

Таблица 6

Эффективность очистки разбавленной сточной воды по ХПК с учетом количества биомассы в опытных системах

Опытная система	УСО, мг ХПК/мг АСВ
EA2 (керамзит)	2,7
EA2 (катализатор КС)	2,35

Следует отметить, что в ходе очистки сточных вод в некоторых случаях отмечалось увеличение ХПК, что может быть связано с образованием промежуточных продуктов, отличающихся большими значениями ХПК, чем исходные (табл. 4). Известны факты накопления при биодegradации серосодержащих соединений в составе сточных вод зачастую более токсичных, чем исходные [6]. Поэтому как исходные, так и образующиеся компоненты могут оказывать токсическое действие на жизнедеятельность микроорганизмов, ингибируя их.

С другой стороны, зная характер промежуточных продуктов, можно создать в очистных сооружениях условия, благоприятствующие более полному разложению загрязняющих веществ [7].

Для оценки эффективности развития иммобилизованных микроорганизмов проанализирован прирост биомассы закрепленных клеток с использованием показателя абсолютно сухого вещества (АСВ) (табл. 5).

Основываясь на некоторых литературных данных [1], можно предположить, что одной из важнейших причин активного прироста микроорганизмов на поверхности химических катализаторов в процессах совместного биоокисления является доступность кислорода для клеточного дыхания прикрепленных микроорганизмов, что поддерживает их рост, размножение и, таким образом, накопление на поверхности.

Полученные экспериментальные данные позволили в дальнейшем определить удельную степень очистки (УСО) (табл. 6).

Очевидно, что природа носителя, свойства его поверхности, форма и размер частиц определяют эффективность процесса иммобилизации и активность иммобилизованных микроорганизмов. Согласно полученным результатам, на поверхности катализатора КС отмечено большее накопление микробной биомассы по сравнению с поверхностью керамзита (табл. 5). При этом микробные клетки на поверхностях катали-

затора КС и керамзита обнаруживали практически равные величины биоокислительной активности по ХПК (табл. 6).

Таким образом, не было отмечено токсического действия катализатора КС на сероокисляющие микроорганизмы, а вклад химического каталитического окисления в процесс совместного окисления органических веществ по ХПК представляется очевидным и оценивается как весьма значительный.

Заключение

В процессе иммобилизации ассоциации сероокисляющих микроорганизмов на композиционном катализаторе КС гетерогенного окисления соединений серы выявлено глубокое окисление тиосульфат-ионов в питательной среде с накоплением сульфат-ионов в 3 раза большим по сравнению с системой иммобилизации на керамзите. Показано, что поверхность катализатора КС, представлявшая собой гранулы полиэтилена с диспергированным в нем фталоцианином кобальта, отличалась высоким сродством к микроорганизмам исследованной ассоциации, обеспечив в процессе очистки серосодержащих сточных вод накопление биомассы по абсолютно сухому веществу более чем в 2,5 раза большее по сравнению с накоплением биомассы на поверхности керамзита. Экспериментально показано, что система очистки сточных вод с микроорганизмами, иммобилизованными на поверхности катализатора КС, обеспечила более глубокое окисление серосодержащих соеди-

Ключевые слова: биологическая очистка, сернисто-щелочные сточные воды, сероокисляющие микроорганизмы, иммобилизация микробных клеток, биокаталитическое окисление

нений и органических веществ по ХПК в составе сточных вод. При этом выявлено, что сам катализатор вносит значительный вклад в протекание указанных процессов, не оказывая токсического воздействия на микробные клетки на его поверхности.

Литература

1. Кочетков А.Ю. Опыт применения катализаторов в системах биологической очистки / А.Ю. Кочетков, Н.А. Коваленко, Р.П. Кочеткова, И.А. Неверова // Экология и промышленность России. 2007. №12. С. 20–23.
2. Шагинурова Г.И. Биообезвреживание концентрированных серосодержащих сточных вод химического производства / Г.И. Шагинурова, М.А. Гиниятуллин, Е.В. Перушкина, А.С. Сироткин // Химическая промышленность сегодня. 2006. №12. С. 46-54.
3. Ахмадуллина А.Г. Изготовление и поставка катализаторов сероочистки / А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин Р.М. // AkhmadullinS: наука в технологиях: электронный ресурс: <http://ahmadullins.com/index.php/servicesproducts/13-kso>.
4. Досон Р. Справочник биохимика: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 544 с.
5. Кондратьева Е.Н. Серобактерии и тионовые бактерии. М.: Химия, 2004. 140 с.
6. Шагинурова Г.И. Биодegradация серосодержащего полимера в процессе очистки сточных вод химических производств / Г.И. Шагинурова, Е.В. Перушкина, А.С.Сироткин, Ю.В. Васюнина, А.З. Миндубаев, С.Т. Минзанова // Химическая промышленность сегодня. 2008. №7. С. 42-49.
7. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ. / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. М.: Мир, 2004. 480 с.

E.V. Perushkina, Z.O. Sadykova, A.S. Sirotkin, L.F. Mubarakshina

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM REDUCED SULFUR COMPOUNDS USING IMMOBILIZED MICROBIAL CULTURES

Treatment process of sulfur-alkaline effluents by enrichment culture of sulfur-oxidizing microorganisms was analyzed based on data of physical-chemical composition of water samples and microscopic findings. The microbial culture was immobilized on expanded clay surface and heterogeneous catalyst (cobalt phthalocyanine on polymer matrix).

Key words: biological treatment, sulfur-calinous wastewater, sulfur-oxidizing microorganisms, immobilization of microbial cells, biocatalytic oxidation