

С.К. Бабинец, В.В. Костик, Н.И. Куликов, А.А. Эннан

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ  
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ**

*В работе изучены параметры биохимического метода водоочистки с использованием иммобилизованных микроорганизмов при очистке гальваносток от никеля и СПАВ. Лабораторные исследования показали, что микроорганизмы-деструкторы, участвующие в очистке воды, устойчивы к концентрациям никеля до 25 мг/л. Качество воды после прохождения через анаэробный биореактор улучшается по всем анализируемым показателям. В результате деятельности сульфатредукторов в биореакторе образуется сульфид никеля, который практически нерастворим в воде и нетоксичен. Константа скорости процесса биохимической очистки воды совпадает по величине с константами скорости прироста микроорганизмов.*

Одним из источников загрязнения водных бассейнов является гальваническое производство, сточные воды которого содержат в своем составе тяжелые металлы и СПАВ [1, 2]. Известные методы химической и электрохимической очистки не всегда могут обеспечить качество воды, удовлетворяющее предъявляемым к ней требованиям, а также потребляют большие количества реагентов и электроэнергии. Достижение необходимого качества водоочистки при приемлемых экономических показателях возможно при использовании биохимического метода, находящего в последнее время все большее применение [3].

Способность определенных групп микроорганизмов включать соединения тяжелых металлов в энергетический обмен, переводить в нерастворимые и нетоксичные вещества или аккумулировать их на своей поверхности делают этот метод эффективным для извлечения из сточных вод растворимых токсичных ионов металлов [4]. Сведения о закономерностях протекания биохимических процессов в таких экосистемах малочисленны, в то время как знание их необходимо для осознанного управления механизмом выделения тяжелых металлов с помощью микроорганизмов.

Цель данной работы – изучение параметров биохимического метода с использованием иммобилизованных микроорганизмов при очистке гальваносток от никеля и СПАВ.

Объектом исследования служили растворы, имитирующие реальные промывные воды Черновицкого фурнитурно-механического завода (ЧФМЗ), образующиеся в ходе промывок деталей после рабочих ванн технологических процессов гальванического участка никелирования. Состав промывных вод представлен в табл. 1, анализируя его легко увидеть, что потребности микроорганизмов в наиболее важных для их роста и жизнедеятельности элементов [5] будут, в основном, удовлетворены.

Таблица 1

Состав промывных вод гальванического производства

Показатели	Концентрация компонентов
рН	6,0 – 6,5
Взвешенные вещества, мг/л	180 – 220
Сульфаты, мг/л	190 – 210
Хлориды, мг/л	150 – 170
Азот аммонийный, мг/л	160 – 180
Фосфаты, мг/л	90 – 100
Никель, мг/л	15 – 35

Поэтому в биореактор с промывными водами гальванического производства дополнительно вводили миристат калия в количестве 150 – 170 мг/л, достаточном для соблюдения оптимального соотношения органического субстрата и сульфат-ионов [6]. Это обеспечивало энергетический обмен и прирост анаэробной биомассы, а также создавало благоприятные условия для эффективной работы в биореакторе сульфатовосстанавливающих бактерий. Выбор миристата калия обусловлен тем, что карбоксилсодержащие соединения используют в настоящее время на очистных сооружениях ЧФМЗ в качестве флотационных собирателей никеля [7].

Исследования проводили в лабораторном герметичном биореакторе позволяющем проводить биохимические процессы в анаэробных условиях. Биореактор представлял собой стеклянный цилиндр, закрепленный в вертикальном положении, с рабочим объемом 1 л. в качестве насадки для иммобилизации микроорганизмов использовали «ёрш» (выпускается ИПЦ «Биотехнология очистки воды»), изготовленный из капронового и лавсанового волокна. Насадка закреплялась внутри биореактора по всей его высоте 2,5 м. Объем насадки «ёрш» из капронового волокна составлял  $78,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , а из лавсана –  $76,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ . Подачу воды в биореактор на очистку осуществляли непрерывно по замкнутому контуру с помощью дозатора жидкостей типа ДЛВ-1 с постоянной скоростью 1 л/ч.

Для иммобилизации на насадке использовали культуру анаэробных бактерий-деструкторов, наиболее типичных микроорганизмов фекальных

сточных вод, заранее адаптированных к росту в водной среде, содержащей никель и СПАВ.

Количественный учет анаэробных микроорганизмов осуществляли методом предельных разведений [8]. Свободноплавающие клетки отбирали с очищаемой водой, а иммобилизованные на насадке микроорганизмы извлекали вместе с насадкой, затем смывали их каждый раз одинаковым объемом физиологического раствора.

Анализ промывных вод на содержание загрязняющих компонентов осуществляли по стандартным методикам [9].

Расчет величины нагрузки и окислительной мощности биореактора проводили по методике, описанной в [10].

Предварительными опытами по изучению скорости прироста микроорганизмов-деструкторов и их деструктивной активности на двух различных насадках установлено, что никель более эффективно выделяется из раствора (на 92,5 %-нта) при использовании в качестве насадки лавсанового волокна. Поэтому в дальнейшем все исследования проводили на насадке типа «ёрш» из лавсанового волокна.

Проведенные исследования показали, что увеличение концентрации никеля оказывает влияние на динамику роста микроорганизмов. На рис. 1 в качестве кинетического критерия прироста микроорганизмов-деструкторов при очистке растворов с разной концентрацией никеля представлены зависимости  $\lg N_t / N_0$  от  $\tau$  (здесь  $N_t$  и  $N_0$  – количество микроорганизмов через время  $\tau$  и начальное их количество соответственно).

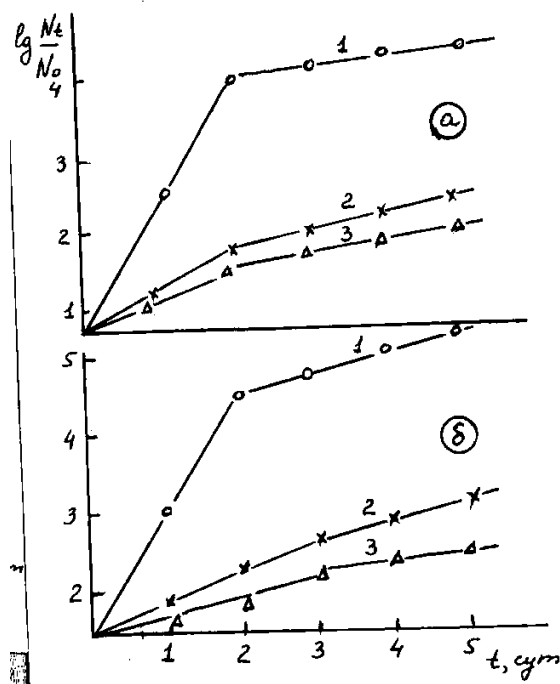


Рис. 1. Динамика роста микроорганизмов-деструкторов: свободноплавающих (а) и иммобилизованных (б) в никельсодержащих растворах

Полученные результаты опытов свидетельствуют о том, что при концентрации никеля 15 мг/л резкий прирост биомассы наблюдался в первые двое суток, а затем количественный рост микроорганизмов незначителен. При более высоких концентрациях никеля (25 и 35 мг/л) скорость накопления биомассы существенно снижается, что, очевидно, связано с губительным действием ионов никеля на устойчивость и воспроизводимость микроорганизмов.

Изучение кинетики биохимической очистки подтвердило зависимость эффективности очистки от концентрации никеля (рис. 2).

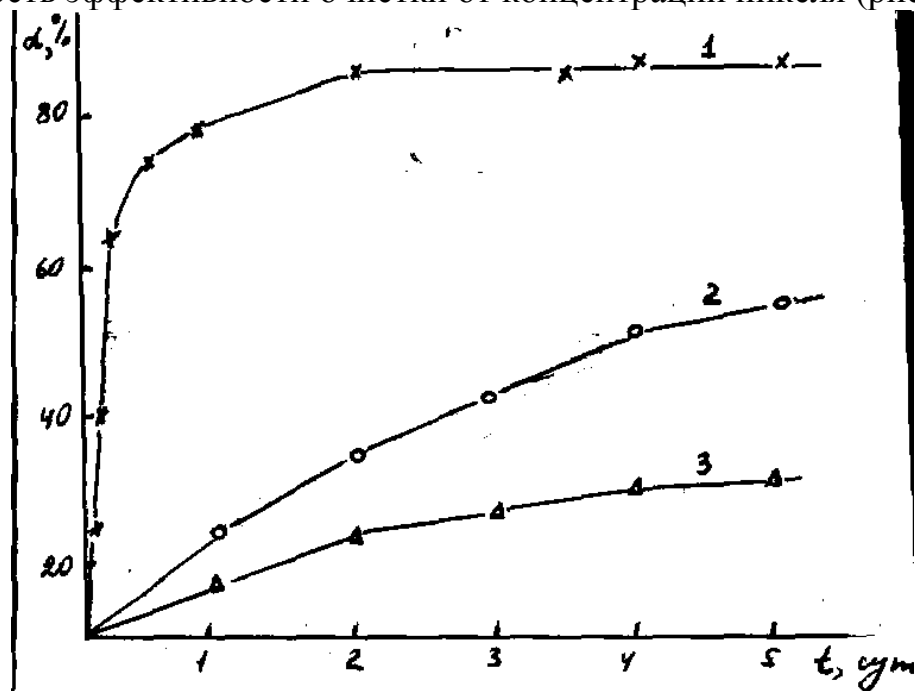


Рис. 2. Кинетика биохимической очистки от ионов никеля.  
Концентрация никеля, мг/л: 1 – 15; 2 – 25; 3 – 35.

При концентрации никеля 15 мг/л за сутки работы установки достигалось 80 %-ное его удаление из циркулирующей жидкости, а при концентрации никеля 25 – 35 мг/л степень его удаления резко снижалась и оптимальный режим работы установки был отмечен только на 4 – 5 сутки. Динамику процессов очистки воды от никеля, протекающих в биореакторе, можно описать уравнением, аналогичным уравнению химической реакции первого порядка

$$\lg (100 - \alpha) = 2 - \frac{K}{2,3} \cdot t,$$

где  $\alpha$  – количество никеля, удаленное в процессе биохимической очистки (в %) за время  $t$ ;  $K$  – константа скорости процесса; 100 – максимальное количество никеля (%), которое может быть удалено.

Результаты исследований показывают, что скорость сульфатредукции, а значит деструктивной активности микроорганизмов, возрастает с ростом температуры [3]. Это иллюстрируют значения

констант скорости процесса биохимической очистки растворов с концентрацией никеля 25 мг/л, полученных расчетом экспериментальных данных по уравнению (1):

T, K	$K \cdot 10^5, c^{-1}$
290	0,8
298	0,9
303	1,1

Данные хорошо согласуются с экспериментами других авторов [11]. Следует отметить, что константа скорости процесса биохимической очистки воды совпадает по величине с константами скорости прироста микроорганизмов, найденным по угловым коэффициентам зависимостей  $\lg N_t / N_0$  от  $\tau$ , представленным на рис. 1. Так, в случае обработки растворов, содержащих 25 мг/л никеля, константа скорости прироста свободноплавающих микроорганизмов-деструкторов составляет  $1,9 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ , а иммобилизованных –  $0,96 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ .

Кажущаяся энергия активации биохимического процесса, определенная путем графического решения уравнения Аррениуса

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + const,$$

где  $E$  – энергия активации процесса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, равняется 15,9 кДж/моль.

В процессе биохимической очистки (табл. 2) качество воды после прохождения через биореактор улучшается по всем анализируемым показателям.

Таблица 2

Эффективность биохимической очистки

Показатель	Время, час.			
	0	12	24	48
pH	9,1	8,5	8,3	7,9
Сульфаты, мг/л	190	138	72	24
Хлориды, мг/л	150	150	150	150
Азот аммонийный, мг/л	170	116	66	29
Фосфаты, мг/л	100	84	63	38
Никель, мг/л	20	4,4	3,8	2,1
ХПК, мг O <sub>2</sub> /л	810	665	490	435

В результате деятельности микроорганизмов-сульфатредукторов в биореакторе за счет выделения биогенного сероводорода (продукт жизнедеятельности сульфатредукторов) образуется сульфид никеля, который практически нерастворим в воде и нетоксичен [5].

Кроме того, как следует из табл. 2, происходит снижение аммонийного азота и фосфатов, которые микроорганизмы-деструкторы используют в качестве биогенных элементов. Снижение ХПК свидетельствует об уменьшении органического загрязнения воды. Специально поставленными опытами было установлено, что миристал калия, используемый микроорганизмами в качестве органического субстрата, сульфатредуцирующие бактерии окисляли до  $\text{CO}_2$  (подтверждено газовым анализом).

Окислительная мощность биореактора в условиях опытов при нагрузке по никелю  $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3 \cdot \text{сут}$  и по БПК –  $0,12 \text{ г/м}^3 \cdot \text{сут}$ , составляла  $6 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^3 \cdot \text{сут}$ .

Исследования, проведенные в лабораторном биореакторе, показали не только эффективность очистки воды с помощью иммобилизованных и свободноплавающих микроорганизмов, но и их устойчивость к концентрациям никеля до  $25 \text{ мг/л}$ . поэтому для очистки промывных вод с концентрацией никеля более  $25 \text{ мг/л}$  целесообразно предварительная обработка воды, позволяющая несколько снижать содержание в ней никеля. Авторы рекомендуют для предварительной обработки сточных вод применять флотацию, в ходе которой частично (на 50 – 70 %-тов) в промывной воде снизится содержание никеля [7], а последующая биохимическая очистка будет проходить более эффективно в присутствии остаточной концентрации флотационного собирателя.

С учетом окислительной мощности лабораторного биореактора рассчитано, что для очистки  $5 \text{ м}^3/\text{ч}$  никельсодержащих стоков с исходной концентрацией никеля  $25 \text{ мг/л}$  потребуется  $22,5 \text{ м}^3$  объем биореакторов с иммобилизованными на насадке сульфатредуцирующими микроорганизмами и  $0,8 \text{ м}^3$  импеллерных флотаторов типа ФМ-04.

## Литература

1. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. М.: Металлургия, 1987. – 178 с.
2. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванических производств. – Киев: Техника, 1989. – 198 с.
3. Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. М.: Химия, 1987. – 160 с.
4. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод /Е.И. Квасникова, Н.С. Серпокровлов, Т.М. Ключникова и др. – Киев: Наук.думка, 1990. – 112 с.
5. Айба Ш., Хемфри А., Миллис Н. Биохимическая технология и аппаратура. – М.: Пищ.пром-ть, 1975. – 287 с.

6. Радченко О.С., Таширев А.Б. Роль сульфатовосстанавливающих бактерий в анаэробной очистке сточных вод //Химия и хим.техн. воды, 1991. – **13**, № 5. – С. 456-468.
7. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинец С.К. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств, загрязненных ионами никеля и меди //Изв.ВУЗ. Цветн.металлургия. – 1990. - № 5. – С. 109 – 111.
8. Методы общей бактериологии /Под ред. Ф. Герхардта. – М.: Мир, 1983. – **2**. – С. 234 – 235.
9. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
10. Калицун В.И., Ласков Ю.М. Лабораторный практикум по канализации. – М.: Стройиздат, 1987. – 125 с.
11. Роговцева Ц.И., Лазарева М.Ф., Тихая Н.Б. /в кн. «Очистка производственных сточных вод». – М.: Стройиздат, 1973. – В.3. – С. 62 – 71.

Физико-химический институт  
защиты окружающей среды  
и человека при Одесском  
государственном университете им. И.И.Мечникова

Поступила \_\_\_\_\_