

9. А.с. 1557990 (СССР). Способ получения антикоррозионного железоокисного пигмента / Е.Г. Степанов, Е.А. Индейкин, З.Г. Малышева и др. 1988.
10. Пат. 2007217 (РФ). Способ приготовления катализатора для дегидрирования алкилароматических углеводов / Е.Г. Степанов, Е.А. Смирнова, Н.В. Дворецкий и др. 1994.
11. А.с. 1777341 (СССР). Способ получения черного железоокисного пигмента / Е.Г. Степанов, М.И. Волков, Е.А. Индейкин и др. 1992.
12. Пат. 2117019 (РФ). Способ получения железоокисного пигмента / Г.Р. Котельников, Е.Г. Степанов, А.В. Кужин и др. 1998.
13. Пат. 1515471 (РФ). Способ приготовления катализатора для дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводов / Г.Р. Котельников, А.В. Кужин, Д.В. Качалов и др. 1996.
14. А.с. 1759017 (СССР). Способ получения синего кобальтового пигмента / Е.Г. Степанов, Б.А. Сараев, А.Н. Тюманок и др. 1989.
15. *Танабе К.* Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993.
16. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 2.
17. *Ходаков Г.С.* // Коллоид. журн. 1994. Т. 56, № 1. С. 113.
18. *Овчаренко Ф.Д., Суюнова З.Э., Теодорович Ю.Н.* Дисперсные минералы в огнетушащих композициях. Киев: Наук. думка, 1984.
19. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1986.
20. *Юсупов Т.С., Истомин Е.В., Корнева Т.А.* и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 6, № 14. С. 3.
21. *Корнилович Б.Ю.* // Сб. докл. VIII Всесоюз. сем. «Дезинтеграторная технология» (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). Киев: Укрвузполиграф, 1991. С. 107.
22. *Senna M.* // *Kemial Kozlemeneyek.* 1989. Vol. 69. P. 107.
23. *Гвоздев В.Д., Фомичев А.Г., Копылова Т.С.* // Сб. докл. Всесоюз. конф. «Технология сыпучих материалов – химтехника 86» (Белгород, 16–18 сент. 1986 г.). Белгород: БТИСМ, 1986. Ч. III. С. 3.
24. *Хинт И.* УДА-технология: проблемы и перспективы. Таллин: Валгус, 1981.
25. *Кипнис Б.М., Хинт И.А.* // Универсальная дезинтеграторная активация: Сб. ст. Таллин: Валгус, 1980. С. 6.
26. *Тележкин В.В.* // Сб. докл. VIII Всесоюз. сем. «Дезинтеграторная технология» (Киев, 1–3 окт. 1991 г.). Киев: Укрвузполиграф, 1991. С. 155.
27. *Смирнов В.А.* Исследование и разработка ионитных формованных катализаторов для процессов основного органического синтеза: Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль: ЯПИ, 1980.

УДК 57.083; 66.094

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ СУЛЬФАТРЕДУКЦИЯ: ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ СРЕДЫ

© С.В. Попова, С.В. Калужный

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

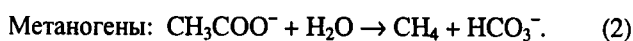
Статья посвящена оптимизации биотехнологического процесса удаления сульфата из сточных вод при использовании сульфатовосстанавливающих бактерий и ацетата натрия в качестве донора электронов. При традиционной его реализации весьма проблематично избавиться от конкурирующего процесса метаногенеза, на который расходуется ~ 42 % ацетата при эффективности удаления сульфата 61 %. Проведенное исследование показало, что постепенное повышение минерализации среды до 4 % приводит к существенному подавлению этого нежелательного процесса (снижению нецелевого использования ацетата до 24 %), увеличивая также эффективность удаления сульфата до 81 %. Такой прием представляется весьма действенным и экономичным при практическом внедрении данной биотехнологии.

The article deals with optimization of biotechnological removal of sulfate from waste waters in utilizing sulfate-reducing bacteria and sodium acetate as an electron donor. In case of conventional realization of the process it is very problematic to eliminate the competitive process of methanogenesis consuming ~42 % of acetate with sulfate removal efficiency of 61 %. The investigation performed showed that an increase of salinity level to 4 % can result to a significant suppression of this unwanted process (reduction of acetate losses to 24 %) increasing also sulfate removal efficiency to 81 %. This approach seems to be efficient and economic under practical implementation of sulfate removal biotechnology.

## ВВЕДЕНИЕ

Десульфуризация отходящих газов ряда производств (металлургические предприятия, мусоросжигательные заводы и т.д.) с применением щелочных скрубберов приводит к образованию жидких отходов, содержащих значительные концентрации сульфита и сульфата. Кроме того, сточные воды, например, целлюлозно-бумажных комбинатов и ряда других отраслей промышленности, использующих серную кислоту, также характеризуются повышенными концентрациями (до десятков граммов на 1 л) сульфата. Между тем ПДК сброса по сульфату в рыбохозяйственные водоемы или канализационные сети городов составляют всего 100 и 500 мг/л соответственно. Для удовлетворения этим требованиям (которые иногда просто игнорируются) в России традиционно применяют обработку сульфатсодержащих стоков известью, в результате чего образуются большие количества загрязненного гипса, захоронение которого часто создает немалые проблемы из-за его экологической опасности. Альтернативой этому архаичному подходу может служить биотехнологический способ удаления сульфатов из сточных вод, состоящий из двух стадий. Сначала за счет сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) в анаэробных условиях происходит конверсия сульфата (сульфита) в сульфид [1], который на последующей стадии в микроаэрофильных условиях с помощью бесцветных серных бактерий рода *Thiobacillus* превращается в элементарную серу [2]. Последняя, при желании, может быть легко реутилизирована, например для производства серной кислоты.

Биологическая сульфатредукция требует присутствия подходящего органического субстрата, который служит как источник углерода и донор электронов. Наиболее перспективным для этой цели может рассматриваться ацетат, натриевая соль которого хорошо растворима в воде и является массовым и относительно недорогим продуктом химической промышленности. Его недостатком является то, что в анаэробных условиях возникает конкуренция между СВБ и метаногенами [3]:



Хотя по термодинамическим и кинетическим характеристикам СВБ должны выигрывать конкуренцию у метаногенов за ацетат, значительная его

часть при реализации процесса в современных анаэробных реакторах с иммобилизованной биомассой все же конвертируется в метан, так как метаногены лучше удерживаются в образующихся биопленках [1, 3]. Таким образом, в целях экономии донора электронов деятельность метаногенов должна быть существенно подавлена, желательно без использования дорогостоящих методов. Так как многие СВБ были выделены из источников с соленой водой [4], а большая часть метаногенов весьма чувствительна к минерализации среды [5], было решено проверить, как последняя влияет на конкуренцию за ацетат в системе высокоскоростного анаэробного реактора [6].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Микроорганизмы и среда.** В качестве инокулята использовался гранулированный ил с анаэробного реактора пивоварни «Эфес-Москва», обрабатывающего сточные воды, содержащие сульфат. Базовая минеральная среда включала следующие компоненты, г/л:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 0,3,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — 0,41,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — 1,075,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 0,155,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 0,11 (общая минерализация среды составляла 0,13 %). Сульфат натрия добавлялся в концентрациях 1,183 или 2,367 г/л. Хотя сульфат и ацетат вступают в реакцию (1) в эквивалентных количествах, необходимо учитывать возможный расход последнего на реакцию (2), а также на прирост биомассы, поэтому мольное соотношение ацетат/сульфат поддерживалось  $> 1$  (максимально 1,3). Минерализация среды постепенно повышалась путем добавки  $\text{NaCl}$  в концентрациях 5–35 г/л. Начальное значение pH среды составляло 7,2–7,5.

**Микробиологический реактор.** В качестве анаэробного использовался лабораторный UASB-реактор, изготовленный из оргстекла и имеющий прямоугольную форму (высота — 85 см, поперечное сечение —  $37 \text{ см}^2$ , рабочий объем — 2,68 л). Он был оборудован по высоте 6 пробоотборниками, а в верхней части — газоилоразделительным устройством в виде наклонных пластин, прикрепленных к вертикальным стенкам реактора. Для поддержания температурного режима ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) реактор был помещен в термостат ТС-80 (Одесский машиностроительный завод). Подача инфлюента осуществлялась непрерывно (через дно реактора) перистальтическим насосом «Cole Parmer» (США). Эффлюент самопроизвольно сливался через сливное устройство, расположенное сверху реактора. Пе-

ред началом опытов в реактор был загружен гранулированный ил ( $\sim 1/2$  рабочего объема), описанный выше. Общая продолжительность непрерывных экспериментов составила больше 3 мес.

**Измерения и анализы.** Концентрации сульфата, сульфида и ацетата измеряли соответственно турбидометрическим [7], фотометрическим [8] и газохроматографическим [1] методами анализа. Значения pH в реакторе определяли потенциометрически. Содержание метана и углекислого газа в образующемся биогазе контролировалось с помощью газовой хроматографии [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пуск реактора осуществляли при содержании NaCl 5 г/л и входящей концентрации сульфата 0,8 г/л (мольное соотношение ацетат/сульфат = 1,08). Таким образом, общая минерализация среды соответствовала 0,86 %. Так как среднее время пребывания (ВП) жидкости в реакторе составляло 1,77 сут, то средняя нагрузка по сульфату (НС) была  $\sim 0,5$  г  $\text{SO}_4$ /л реакт./сут. Примерно через неделю реактор достигал 60 %-ной эффективности удаления сульфата, и такой ее уровень с некоторыми вариациями поддерживался в течение последующих двух недель (рис. 1). Между тем средняя эффективность удаления ацетата за этот период составила 96 % (см. рис. 1), свидетельствуя о том, что  $\sim 1/3$  ацетата расходовалась на нежелательный процесс метаногенеза. Измерения объема выделившегося биогаза и концентрации в нем метана показали, что баланс по ХПК соблюдается на 90 %. Оставшиеся 10 % ацетата, по-видимому, трагитались на прирост биомассы.



Рис. 1. Эффективность удаления сульфата и ацетата при запуске лабораторного UASB-реактора

1 – ацетат, 2 – сульфат

Увеличение соотношения ацетат/сульфат до 1,3 не приводило к существенному повышению доли ацетата, расходуемого на сульфатредукцию; таким

образом, метаногены, находящиеся в исходном иле, практически безболезненно переносили данную (0,86 %) минерализацию среды. Кроме того, концентрации образующегося сульфида (160–200 мг S/л) также не вызывали их ингибирования при наблюдаемых (7,7–8,0) значениях pH в реакторе. Это связано с тем, что ингибирование обусловлено, в основном, недиссоциированной формой сероводорода [1, 3], концентрации которого при указанных pH были незначительны ( $\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} = 6,9$ ).

Для исследования влияния минерализации на эффективность удаления сульфата и утилизации донора электронов реактор (после запуска) был переведен в следующий режим: ВП  $\sim 1$  сут, входящая концентрация сульфата – 1,6 г/л, мольное соотношение ацетат/сульфат  $\sim 1,12$ . Таким образом, величина НС в этот период была постоянной ( $\sim 1,7$  г  $\text{SO}_4$ /л реакт./сут), а минерализация среды (с шагом в 5 г/л NaCl) постепенно увеличивалась с 1,13 до 4,13 % (т.е. была больше, чем у морской воды). Следует отметить, что каждый раз после повышения минерализации эффективность удаления как сульфата, так и ацетата сначала падала, а потом увеличивалась с выходом на некоторый квазистационарный уровень, указывая на адаптацию микроорганизмов к новым условиям минерализации. Результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Эффективность удаления сульфата и ацетата (квазистационарные данные) при повышении минерализации среды в лабораторном UASB-реакторе

1 – ацетат, 2 – сульфат

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что эффективность удаления ацетата была стабильно высокой ( $> 95$  %), а сульфата – выросла с 62 до 81 % с изменением минерализации среды с 1,13 до 4,13 %. Характерно, что эффективность утилизации ацетата на осуществление процесса сульфатредукции повысилась за этот период с 58 до 76 %,

что проявилось в значительном снижении объема выделившегося биогаза и концентрации в нем метана. Содержание сульфата на выходе из реактора при минерализации 4,13 % составляло ~ 300 мг/л (т.е. меньше норм сброса в канализацию), а сульфиды — слегка превышало 400 мг S/л. С учетом высоких значений рН в реакторе (~ 8) концентрации недиссоциированного H<sub>2</sub>S (~ 40 мг S/л) вряд ли были ингибирующими для метаногенов, так что основным фактором снижения их активности послужила, по-видимому, повышенная минерализация среды.

Дальнейшее увеличение минерализации приводило к падению эффективности удаления сульфата и нестабильности процесса, поэтому ее значения на уровне ~ 4 % могут рассматриваться как действенный прием для существенного подавления конкурирующего процесса метаногенеза при использовании ацетата в качестве донора электронов для реализации биотехнологического процесса удаления сульфата из сточных вод. Интересно, что в работе [9] нестабильность работы анаэробного реактора и снижение эффективности удаления сульфата наблюдались уже при минерализации 1,48 %. Большая толерантность к минерализации, достигнутая в нашем случае, по-видимому, связана с применением в качестве инокулята гранулированного ила, адаптированного к присутствию сульфата в среде, а также с медленным повышением минерализации среды, обеспечивающим большее время для адаптации СВБ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные данные, можно отметить следующее. При использовании такого относительно недорогого реагента, как ацетат натрия, в качестве донора электронов для реализации биотехнологического процесса удаления сульфата из сточных вод необходимо подавлять нежелатель-

ный конкурирующий процесс метаногенеза, на который расходуется обычно ~ 40 % ацетата. Как показали проведенные исследования, это возможно при постепенном повышении минерализации среды до 4 %, которое приводит также к увеличению эффективности удаления сульфата с 62 до 81 %. Данный прием представляется весьма действенным и экономичным при практическом внедрении указанной биотехнологии.

*Авторы выражают благодарность  
Министерству промышленности, науки  
и технологий РФ (научно-техническая программа  
«Исследования и разработки по приоритетным  
направлениям развития науки и техники»  
на 2002—2006 гг., блок 2  
«Поисково-прикладные исследования и разработки»,  
раздел «Технологии живых систем», подраздел  
«Биология») за финансовую поддержку этой работы.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Калюжный С.В., de Leon Frago C., Rodriguez Martinez J.* // Микробиология. 1997. Т. 66. С. 687.
2. *Попова С.В., Энов А.Н., Скляр В.И., Калюжный С.В.* // Катализ в пром-сти. 2004. № 2. С. 48.
3. *Kalyuzhnyi S., Fedorovich V., Lens P. et al.* // Biodegradation. 1998. Vol. 9. P. 187.
4. *Faque G.D.* // Sulphate reducing bacteria / Ed. L.L. Burton. N. Y.: Plenum, 1995. P. 217.
5. *Калюжный С.В., Данилович Д.А., Ножневникова А.Н.* Анаэробная биологическая очистка сточных вод. М.: ВИНТИ (Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. Т. 29), 1991.
6. *Калюжный С.В.* // Катализ в пром-сти. 2004. № 6. С. 42.
7. *Доусон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991.
8. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
9. *Muthumbi M., Boon N., Verstraete W.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. Vol. 55. P. 787.