

ЭКОЛОГИЯ

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

БИОСОРБЦИОННО-БИОКОАГУЛЯЦИОННАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД МИКРООРГАНИЗМАМИ АКТИВНОГО ИЛА

В статье рассмотрена проблема очистки городских сточных вод от тяжелых металлов. Предложен биосорбционно-биокоагуляционный способ детоксикации сточных вод в первичном отстойнике с помощью части избыточного активного ила с целью уменьшения влияния тяжелых металлов на водоочистку. Проведенный анализ распределения тяжелых металлов между фракциями частиц сточных вод показал, что основная их доля находится в молекулярно-коллоидной форме. Изучение сорбционных свойств микроорганизмов перифитона и активного ила на разных стадиях водоочистки показало, что максимальной удельной емкостью связывания ионов железа обладают микроорганизмы активного ила 1-го, 4-го коридоров аэротенка и иловой камеры. Методом биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* установлено, что уровень токсичности сточных вод в первичном отстойнике после их биосорбционно-биокоагуляционной детоксикации активным илом снижается в 5–6 раз и соответствует по токсичности допустимым нормативным требованиям.

Ключевые слова: сточные воды, тяжелые металлы, дисперсный анализ, седиментация, детоксикация, активный ил, биосорбция, биокоагуляция, биотестирование.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

BIOSORPTION-BIOCOAGULATION DETOXIFICATION OF WASTE WATER BY ACTIVE SLUDGE

In the article it was described a problem of waste water purification from heavy metals. It was proposed biosorption-biocoagulation way of water detoxification at primary settlers by part of active sludge with the aim to decrease heavy metals influence at water treatment. It was shown that the main part of heavy metals of waste water is in colloid-bound form. At studying sorption properties of periphyton and active sludge at different stages of water treatment it was found that active sludge of 1, 4 corridors of aerotank and sludge camera had a maximum bounding capacity to Fe ions. Biological testing of *E. gracilis* cell's movement made it clear that toxicity level of waste water in primary settlers decreased 5–6 times after biosorption-biocoagulation detoxification, and purified water satisfied nominative demands on toxicity.

Key words: waste water, heavy metals, dispersion analyses, detoxification, sedimentation, active sludge, biosorption, biocoagulation, biotesting.

Введение. Детоксикация сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами (ТМ), является одной из актуальных задач водоочистки и повышения экологической безопасности окружающей среды [1–4].

Типовая схема городских очистных сооружений не предусматривает специальной очистки сточных вод от тяжелых металлов [1].

Проведенный нами анализ процесса детоксикации сточных вод на разных стадиях их очистки на Минской очистной станции (МОС) показал, что после прохождения первичных отстойников токсичность сточных вод МОС-1 и МОС-2 снижается на 15–20% [3].

Основная нагрузка по детоксикации сточных вод ложится на активный ил аэротенка.

Это приводит к снижению эффективности водоочистки, а также к невозможности использования избыточного активного ила в качестве удобрений из-за высокого содержания в нем тяжелых металлов.

Между вторичными отстойниками и аэротенком находится промежуточное сооружение – иловая камера, в которой собирается ил из вторичных отстойников. Иловая камера продувается воздухом во избежание выпадения ила в осадок, а также его всплывания вследствие явления денитрификации. Часть активного ила из иловой камеры отводится в 1-й, 2-й коридоры аэротенка на регенерацию и повторное использование, а избыток направляется в цех по обезвоживанию осадка.

В данной работе предлагается использовать часть избыточного активного ила для биосорбционно-биокоагуляционной очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Основная часть. Цель работы – проверка возможности использования избыточного активного ила для дополнительной детоксикации сточных вод в первичном отстойнике.

Объектами исследования служили перифитон (ПФ) [4] и активный ил (АИ), отобранные из четырех коридоров аэротенка и иловой камеры МОС-1, а также сточные воды с концентрации взвешенных частиц 0,3–0,5 г/л.

В работе использовали следующее оборудование: спектрофотометр SPEKOL-1300, центрифугу Hettich модель ЕВА-2, микроскоп ЛОМО ЕС Р11, аналитические весы Sartorius CPA225D, мембранную установку «Ключ-М» и мембранные фильтры Nefox, ЗАО НПП «Симпекс», цифровую камеру Canon Power Shot A3300 IS, а также программное обеспечение Adobe Photoshop CS3.

Для проведения исследования применяли растворы сульфата железа, ЭДТА в концентрациях 10^{-1} – 10^{-5} М.

Железо было выбрано в качестве объекта анализа распределения ТМ, поскольку оно является одним из наиболее широко распространенных и часто встречающихся элементов в сточных водах.

Методика определения общего содержания железа по ГОСТ 4011–72 основана на его реакции с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде с образованием комплексного соединения желтого цвета, регистрируемого на длине волны 400 нм ($\varepsilon = 14\,600$ л/моль · см).

Дисперсный состав частиц сточных вод первичного отстойника изучали методами седиментации, световой микроскопии, светорассеивания [5, 6].

Для определения содержания и размеров частиц методом седиментационного анализа образцы сточных вод помещали в цилиндры объемом 100 см^3 и регистрировали кинетику оседания веществ методом цифровой обработки изображений [7], а также периодически отбирая по 10 см^3 воды через 10, 30, 60, 90, 120 мин и определяя концентрации осаждаемых частиц методом взвешивания сухого остатка.

Зная скорость осаждения частиц, рассчитывали их радиус в соответствии с формулой

$$r = r_0 \cdot \sqrt{u / u_0}, \quad (1)$$

где u , u_0 , r , r_0 – скорости осаждения и размеры частиц анализируемой и стандартной проб.

Осаждаемую и не осаждаемую фракции частиц сточных вод получали путем пропускания

воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Фильтрат подвергали дальнейшему центрифугированию при 1000–10 000 об/мин в течение 10 мин в закрывающихся пластиковых центрифужных пробирках $V = 10\text{ см}^3$.

Содержание и размеры частиц в надосадочной жидкости анализировали методом спектротурбидиметрии.

Рассеивание излучения частицами с размером много меньше длины волны падающего света описывается уравнением Рэлея, а для частиц, сравнимых с длиной волны света, их размеры определяются с использованием уравнения Геллера [5]:

$$D = K / \lambda^x, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность суспензии; K – константа; λ – длина волны падающего света; x – показатель степени, связанный с размерами частиц и изменяющийся от 4 (для Рэлеевских частиц) до 0 (при полном отражении света от крупнодисперсных частиц).

В полученных фракциях СВ определяли содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$, выражая в процентах к его общей концентрации в воде.

Для характеристики сорбционных свойств АИ и ПФ их предварительно обрабатывали ЭДТА (10^{-1} М) в течение 1–3 ч, промывали дистиллированной водой для удаления комплексона и экстрагированных ТМ и использовали для изучения связывания ионов железа.

Анализ свойств биосорбентов проводили в соответствии с уравнением изотермы мономолекулярной сорбции Ленгмюра [6]:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (3)$$

где $A = \Delta C \cdot V / m$ – удельная емкость связывания; ΔC – разность концентраций, моль/л; V – объем раствора соли железа, л; m – масса биосорбента, г.

После преобразования (3) в обратных координатах определяли максимальную удельную емкость – A_{∞} и константу связывания – K .

О влиянии микроорганизмов активного ила на седиментацию частиц сточных вод первичного отстойника судили с помощью метода анализа яркости цифровых изображений [7].

В качестве тест-культур для оценки детоксикации СВ использовали клетки микроводоросли *E. gracilis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии. Оценку уровня токсичности среды проводили методом биотестирования подвижности клеток, как описано ранее [3].

Таблица 1

Распределение $Fe_{\text{общ}}$ между фракциями частиц сточных вод первичного отстойника МОС-1

Фракция	Содержание $Fe_{\text{общ}}$, %	Размеры частиц	Метод определения содержания и размера частиц
Неосаждаемые и частично осаждаемые формы			
Ионно-молекулярная	14,7	0,08–10 нм	Спектрофотометрия
Молекулярно-коллоидная	59,0	10–100 нм	Центрифугирование, светорассеивание, микрофилтрация
Коллоидно-суспензионная	9,1	100–450 нм	
Осаждаемые формы			
Мелкодисперсная	6,6	0,5–10 мкм	Седиментация, микрофилтрация, световая микроскопия, взвешивание
Среднедисперсная	6,0	10–50 мкм	
Крупнодисперсная	4,7	50 мкм и более	

Тяжелые металлы могут находиться в СВ в различных формах в составе неосаждаемых фракций, в виде свободных ионов, связанных с молекулами, коллоидными частицами, клетками микроорганизмов и в составе осаждаемых мелко-, средне- и крупнодисперсных фракций.

Выбор способа очистки сточных вод от ТМ зависит от их распределения между фракциями частиц. Поэтому на первом этапе работы был проведен дисперсный анализ частиц СВ и изучено распределение ионов железа между фракциями частиц 1-го отстойника МОС-1. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что железо в СВ 1-го отстойника в основном находится в молекулярно-коллоидной форме и образует комплексы с органическими и неорганическими веществами, тогда как содержание свободных ионов в СВ значительно меньше, чем в связанной форме.

Коллоидные частицы с размером 1–100 нм, как и растворы веществ, обладают кинетической устойчивостью и не осаждаются в СВ, в то время как коллоидно-суспензионная фракция может осаждаться при длительном отстаивании.

Взвешенные частицы с размерами более 10 мкм хорошо седиментируются за время 2 ч отстаивания в первичных отстойниках.

Наиболее распространенными и простыми способами удаления неосаждаемых частиц являются сорбция и коагуляция. В качестве сорбента и коагулянта могут быть использованы микроорганизмы избыточного АИ и ПФ, которые являются отходом очистных сооружений.

Для оценки сорбционных свойств АИ и ПФ к очищенным биосорбентам добавляли модельные растворы Fe^{2+} и определяли A_{∞} их связывания. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, АИ₁, АИ₄ аэротенка и АИ₅ иловой камеры обладают значениями A_{∞} связывания железа, значительно более высокими, чем для ПФ.

В процессе биохимической очистки сточных вод A_{∞} связывания Fe^{2+} микроорганизмами АИ₂, АИ₃ снижается в 2–5 раз, по сравнению

с АИ₁ и АИ₄, что может быть связано с сорбцией на поверхности клеток молекул и уменьшением числа доступных центров связывания ионов железа, а также с изменением ассоциативного состояния АИ в коридорах аэротенка.

На МОС-1 используются 4-коридорные аэротенки, работающие по принципу аэротенка-вытеснителя, с 25–50%-ной регенерацией активного ила.

При 25% регенерации АИ регенератором служит 1-й коридор аэротенка, куда подается циркулирующий (возвратный) активный ил.

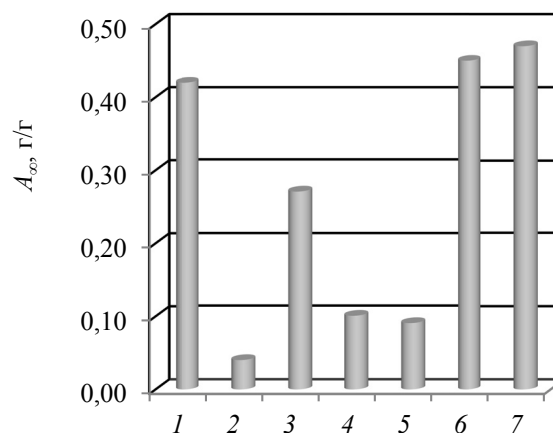


Рис. 1. Характеристика удельной емкости связывания ионов железа биосорбентами: 1 – АИ₁ (1-й коридор); 2 – ПФ₁ (1-й коридор); 3 – АИ₂ (2-й коридор); 4 – АИ₃ (3-й коридор); 5 – ПФ₄ (4-й коридор); 6 – АИ₄ (4-й коридор); 7 – АИ₅ (иловая камера)

Все стадии биоочистки СВ условно можно разделить на фазы, отражающие процессы, протекающие в четырех коридорах аэротенка.

В 1-м коридоре количество загрязнений не велико и происходит доокисление сорбированных на АИ трудно разлагаемых веществ. Одновременно протекают процессы гибели старых и образование молодых клеток, восстановление окислительных и сорбционных свойств АИ, который находится здесь в виде хлопьев.

Во 2-м коридоре аэротенка при смешении АИ с механически очищенными СВ, богатыми органикой, осуществляется первая, наиболее быстрая стадия биологической очистки – адсорбция веществ. Далее следуют более медленные стадии биоочистки: выброс ферментов, расщепление биополимеров и транспорт мономеров внутрь клеток с последующим их катаболизмом, анаболизмом и размножением клеток.

В 3-м коридоре хлопья АИ распадаются с увеличением числа одиночных клеток, при этом соотношение площадь поверхности/объем возрастает, что необходимо для увеличения транспорта органических веществ и интенсификации размножения клеток.

В 4-м коридоре аэротенка, а также в двух отстойниках и иловой камере концентрация доступных органических веществ минимальна, клетки вынуждены голодать и объединяться в ассоциаты с образованием хлопьев АИ.

Так как максимальная удельная емкость связывания ТМ микроорганизмами АИ в иловой камере значительно выше, по сравнению с ПФ, АИ₂, АИ₃, для удаления тяжелых металлов целесообразно использовать часть избыточного АИ, направляя его из иловой камеры в первичные отстойники.

Поскольку добавление избыточного АИ может повлиять на седиментацию частиц в первичных отстойниках, необходимо было выяснить оптимальную дозу АИ, не мешающую данному процессу.

Для этого в СВ 1-го отстойника вносили разное количество АИ и регистрировали кинетику оседания частиц методом цифровой обработки изображений. Полученные результаты представлены на рис. 2.

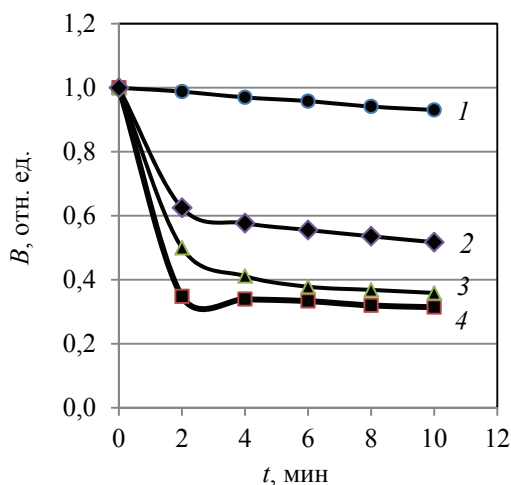


Рис. 2. Кинетика изменения яркости цифровых изображений сточных вод первичного отстойника в процессе их отстаивания: 1 – СВ без АИ; 2 – АИ:СВ = 1:3; 3 – АИ:СВ = 1:6; 4 – АИ:СВ = 1:4

Как видно из рис. 2, введение активного ила в сточные воды первичного отстойника в соотношении 1:6–1:4 ускоряет процесс седиментации частиц, что может быть связано с биокоагуляционными свойствами АИ.

Увеличение дозы АИ до 1:3 приводит (рис. 3) к ухудшению осаждения частиц в первичном отстойнике.

Анализ изменения уровня токсичности сточных вод первичного отстойника после их обработки избыточным АИ показал (табл. 2), что по данным метода биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* биосорбционно-биокоагуляционная очистка снижает индекс токсичности СВ в 5–6 раз.

Таблица 2

Биотестирование токсичности сточных вод первичного отстойника с помощью клеток *E. gracilis*

Образцы	Уровень токсичности, %
Контроль	45,3 ± 3,0
АИ:СВ = 1:6	20,1 ± 2,3
АИ:СВ = 1:4	10,3 ± 1,9
АИ:СВ = 1:3	8,5 ± 1,2

Повышение дозы активного ила, добавляемого в первичный отстойник, выше соотношения АИ:СВ = 1:3 нецелесообразно, так как несмотря на увеличение уровня детоксикации сточных вод ухудшаются условия седиментации взвешенных частиц в первичном отстойнике (рис. 3).

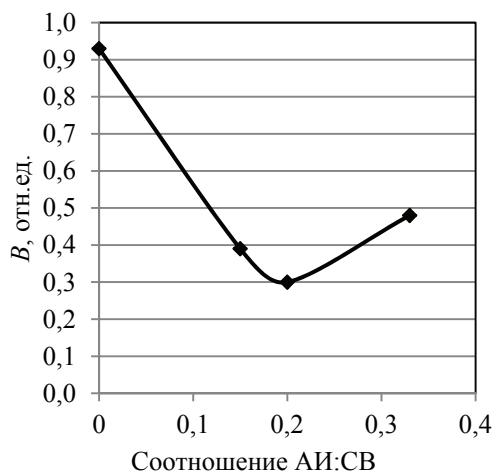


Рис. 3. Изменение яркости (B) цифровых изображений сточных вод первичного отстойника после отстаивания в зависимости от соотношения АИ:СВ

Степень токсичности СВ достигает безопасного уровня, соответствующего точке сброса воды в реку Свислочь, что характеризует ее как неопасную и удовлетворяющую нормативным показателям по токсичности [3].

Снижение уровня токсичности СВ, поступающих в аэротенк позволит уменьшить нагрузку на АИ, повысить его активность и улучшить качество водоочистки.

Заключение. В работе изучено распределение ионов железа по фракциям частиц сточных вод первичного отстойника МОС-1.

Установлено, что основная доля ионов железа находится в молекулярно-коллоидной форме, для удаления которой недостаточно обычной седиментации частиц.

Предложен биосорбционно-биокоагуляционный способ детоксикации сточных вод в первичных отстойниках с помощью избыточного активного ила, позволяющий в 5–6 раз снизить уровень токсичности СВ и уменьшить детоксицирующую нагрузку на микроорганизмы активного ила аэротенка, повысить эффективность водоочистки и снизить уровень загрязнения избыточного активного ила тяжелыми металлами, что дает возможность использовать его в качестве органо-минерального удобрения.

Литература

1. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
2. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. Т. 1. 629 с. Т. 2. 485 с.
3. Сазановец М. А., Игнатенко А. В. Анализ детоксикации водных сред методом биотестирования // Труды БГТУ. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2014. С. 179–182.
4. Трифионов О. В. Перифитон в технологическом процессе очистки сточных вод // Водоочистка. 2011. № 3. С. 22–26.
5. Долгов В. В., Ованесов Е. Н., Щетникович К. А. Фотометрия в лабораторной практике. СПб.: Витал Диагностикс, 2004. 192 с.
6. Ельцов С. В., Водолазская Н. А. Физическая коллоидная химия. Харьков: ХГУ, 2005. 240 с.
7. Сазановец М. А., Игнатенко А. В. Метод анализа скорости седиментации частиц в водных средах // Труды БГТУ. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2013. С. 48–50.

References

1. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of waste water cleaning at aerotanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.
2. Kuznetsov A. E., Gradova N. B., Luchnikov S. V., Engerkhart M., Vaysser T., Chebotareva M. V. *Prikladnaya ekobiotehnologiya: uchebnoye posobiye: v 2 kn.* [Applied ecobiotechnology: education tutorial: in 2 vol.]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii Publ., 2010. Vol. 1. 629 p. Vol. 2. 485 p.
3. Sazanovets M. A., Ignatenko A. V. Detoxification analysis of aquatic environment with biological testing method. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 179–182 (in Russian).
4. Trifonov O. V. Periphyton in technological process of waste water treatment. *Vodoochistka* [Water cleaning], 2011, no. 3, pp. 22–26 (in Russian).
5. Dolgov V. V., Ovanesov E. N., Shchetnikovich K. A. *Fotometriya v laboratornoy praktike* [Photometry in laboratory practice]. St. Petersburg, Vital Diagnostiks Publ., 2004. 192 p.
6. El'tsov S. V., Vodolazskaya N. A. *Fizicheskaya, kolloidnaya khimiya* [Physical colloid chemistry], Harkov, KhGU Publ., 2005. 240 p.
7. Sazanovets M. A., Ignatenko A. V. Method of analyses of particle sedimentation rate in aqueous media. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 48–50 (in Russian).

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Ignatenko_av@tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasilevich – Ph. D. Biology, associate professor, associate professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Ignatenko_av@tut.by

Поступила 19.02.2015