



Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию: 27.03.2021 г., после доработки: 21.04.2021 г., принята в печать: 23.04.2021 г.

Аннотация – Проведен анализ изменения сорбционной емкости активного ила и уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки на городских очистных сооружениях. Рассмотрена способность активного ила связывать СПАВ, лауретсульфат натрия и ионы тяжелых металлов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cu^{2+} и Cr^{6+} , а также снижать уровень токсичности сточных вод. Установлено, что сорбция лауретсульфата активным илом была в 8 раз выше, чем у активированного угля. СПАВ проявляло более высокую токсичность в мицеллярной, чем в молекулярной форме. Совместное присутствие ионов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$ и СПАВ в виде лауретсульфата железа снижало величину его летальной дозы в 1,5 раза. При изучении свойств отработанного активного ила установлено, что он обладает достаточно высокой сорбционной емкостью к ионам $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} . Показана важная роль биосорбционных свойств активного ила в детоксикации сточных вод и обсуждены возможные причины изменения показателей индекса токсичности и емкости связывания тяжелых металлов в регенераторе активного ила и по коридорам аэротенка. Полученные данные свидетельствуют о том, что сочетание процессов регенерации активного ила и его детоксикации в аэротенке является недостатком традиционной схемы биоочистки сточных вод. Указано, что проведение регенерации или детоксикации возвратного активного ила вне аэротенка позволит снизить в нем уровень токсичных веществ и повысить качество очистки сточных вод.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, биотестирование, индекс токсичности, активный ил, биосорбция, СПАВ, тяжелые металлы.

Technologies for elimination of chemical hazards

Analysis of wastewater toxicity and detoxification during their biological treatment

Arkadiy V. Ignatenko

Belarusian State Technological University, Department of Biotechnology, Minsk,
Republic of Belarus, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Abstract – The analysis of active sludge capacity changes and the level of wastewater toxicity in the process of biological treatment at urban wastewater treatment plants was carried out. The ability of active sludge to bind the synthetic surface active substance (SSAS) sodium laurethsulfate and heavy metals: $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} and also to decrease the level of waste water toxicity were considered. The ability of active sludge to bind laurethsulfate was 8 times higher than that of activated carbon. SSAS was more dangerous in the micellar than in the molecular form. The combined presence of $\text{Fe}^{(\text{total})}$ with SSAS as ferrum laurethsulfate reduced its lethal dose in 1,5 times. $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , ions, than Cr^{6+} . When studying the properties of used activated sludge, it was found that it has a sufficiently high sorption capacity for $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} ions. The important role of the biosorption properties of activated sludge in the detoxification of wastewater is shown and possible reasons for changes in the toxicity index and the binding capacity of heavy metals in the activated sludge regenerator and along the corridors of the aeration tank are discussed. The obtained data indicate that the combination of activated sludge regeneration and detoxification processes in the aeration tank is a disadvantage of the traditional wastewater bio-treatment scheme. It is indicated that the regeneration or detoxification of returnable activated sludge outside the aeration tank will reduce the level of toxic substances in it and improve the safety of wastewater treatment.

Keywords: biological treatment, waste waters, toxicity index, biotesting, active sludge, biosorption, surface active substances, heavy metals.

ВВЕДЕНИЕ

Среди нерешенных эколого-биотехнологических вопросов, актуальных для всех промышленно развитых стран, выделяется проблема снижения уровня антропогенного загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и ксенобиотиками (пестициды, синтетические поверхностно активные вещества (СПАВ), смазочно-охлаждающие жидкости, ароматические углеводороды, красители, антибиотики и др.) [1]. Многие из них обладают высокой токсичностью, не разрушаются или слабо разрушаются и накапливаются в природе, мигрируют по пищевым цепям к человеку, животным и представляют большую угрозу их здоровью [2].

Основная часть тяжелых металлов и ксенобиотиков поступает в окружающую среду с плохо очищенными сточными водами промышленности, транспорта, сельского хозяйства и коммунально-бытовых предприятий. В сточной воде они находятся в свободном состоянии, в виде комплексов с неорганическими и органическими соединениями, адсорбируются на минеральных и органических коллоидных частицах, выпадают в осадок в виде донных отложений [3].

Поступающие на городские очистные сооружения смешанные сточные воды от всех предприятий подвергаются биологической очистке с использованием микроорганизмов активного ила [1].

Способность активного ила сорбировать и аккумулировать одни из наиболее опасных токсикантов – тяжелые металлы предопределяет наличие их значительных концентраций в твердой фазе осадков даже при малой концентрации в очищаемой воде.

Повышение концентрации тяжелых металлов и других токсичных веществ в возвратных активных илах негативно сказывается на качестве очистки сточных вод [4].

Депонированные осадки очистных сооружений вместе с природными донными осадками со временем становятся источником вторичного загрязнения окружающей среды токсичными веществами, что вызывает необходимость их обезвреживания.

Детоксикация сточных вод и иловых осадков, загрязненных химически опасными веществами является одной из актуальных задач водоочистки и повышения экологической безопасности окружающей среды [1, 2].

Глубокая очистка сточных вод от тяжелых металлов и других опасных веществ даст возможность не только улучшить экологию окружающей среды, но и позволит практически использовать избыточный активный ил очистных сооружений для получения биогаза и в качестве ценного органо-минерального удобрения [3].

Цель работы – анализ изменения сорбционной емкости активного ила и уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки на городских очистных сооружениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объект исследования – сточные воды МОС-1 с концентрацией взвешенных частиц 0,3–0,5 г/дм³ и образцы активного ила с влажностью 95–99%, отобранные из 4-х коридоров аэротенка, иловой камеры, вторичного отстойника.

В качестве токсичных тяжелых металлов и отдельных ксенобиотиков служили сульфат железа, сульфат меди, бихромат калия (хч, «Белреахим»), в виде водных растворов солей в диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^{-5} М; СПАВ – лауретсульфат натрия, производства «ХимАльянс» (РФ), приготовленный в диапазоне концентраций 0,005% – 0,5%. В качестве биоПАВ служила желчь крупного рогатого скота (КРС) по ТУ 10.02.01.112-89 (РФ).

Для проведения исследований использовали также этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевую соль двухводную (ЭДТА), х.ч.; кислоты серную, ортофосфорную, ч; 1,5-дифенилкарбазид, диэтилдитиокарбамат натрия (ООО «Chemline», РФ), растворы аммиака, хлорида аммония, сульфосалициловой кислоты (ч, «Белреахим»).

В работе применяли следующее оборудование: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), центрифугу Hettich модель ЕВА-2 (Hettich, Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD (Levenhuk, США), аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), одноканальные дозаторы Thermo Scientific Finnpiquette F1 фиксированного объема 10-1000 мкл с наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия), СВЧ-печь Samsung CE935GR, фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм, бумажные фильтры (белая лента). Значения рН растворов измеряли на рН-метре рН 211 (Hanna Instruments, Германия).

Пробы сточной воды отбирали на МОС-1 в соответствии с ПНД Ф 12.15.1-08 [7]. Содержание взвешенных частиц в сточных водах находили методом гравиметрии [8].

Влажность активного ила определяли методом высушивания образцов до постоянной массы и взвешивания [9].

Свойства ПАВ изучали в соответствии с [5]. Поверхностное натяжение исследуемых растворов ($\sigma_{\text{спав}}$) определяли сталагмометрическим методом по формуле:

$$\sigma_{\text{спав}} = \sigma_{\text{ст}} \cdot \frac{n_{\text{ст}}}{n}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхностное натяжение стандартной жидкости – воды, 72,75 Дж/м² при 20°С; $n_{\text{ст}}$, n – среднее количество капель при вытекании из сталагмометра воды и исследуемого раствора, соответственно.

Анализ остаточной сорбционной емкости ($a_{\text{ост}}$) связывания веществ активным илом проводили на разных стадиях очистки сточных вод, отбирая его из 1–4 коридоров аэротенка, вторичного отстойника и иловой камеры, выражая в процентах от максимальной емкости связывания активного ила (a_{max}) как

$$a_{\text{ост}} = a / a_{\text{max}} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

Определение a_{max} проводили после обработки активного ила ЭДТА или желчью для солиubilизации связанных с активным илом веществ или удаления тяжелых металлов.

Для этого к 50 мл активного ила добавляли 0,05 г ЭДТА или 0,2 г желчи, выдерживали при перемешивании 1 ч, центрифугировали при 6000 об/мин, 10 мин и доводили дистиллированной водой до первоначального объема и проводили анализ его сорбционных свойств.

Адсорбцию тяжелых металлов активным илом изучали по отношению к ионам железа, меди и хрома. Это одни из наиболее широко распространенных химических элементов в сточных водах, поступающих на городские очистные сооружения. Ионы железа обладают относительно невысокой токсичностью, тогда как ионы Cu^{2+} , Cr^{6+} являются одними из высокотоксичных металлов для используемой тест культуры [10].

Концентрации ионов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cr^{6+} и Cu^{2+} измеряли фотометрическим методом. При определении $\text{Fe}^{(\text{общ})}$ в сточных водах или вытяжках активного ила использовали его реакцию с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения желтого цвета, регистрируемого на длине волны 400 нм [11]. За содержанием ионов Cu^{2+} следили по реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия на длине волны 430 нм. Cr^{6+} определяли по реакции с дифенилкарбазидом при 540 нм [12, 13].

Для анализа сорбционных свойств активного ила к 90 мл модельных растворов тяжелых металлов (10^{-1} – 10^{-5} М) добавляли 10 мл необработанного активного ила и обработанного ЭДТА, желчью, выдерживали в течение 1 ч, фильтровали через мембранный фильтр и определяли концентрации не связанных ионов тяжелых металлов. В случае определения Cr^{6+} к полученному фильтрату добавляли 0,1 мл H_3PO_4 , 1 мл серной кислоты, 2 мл 1,5-

дифенилкарбазида и измеряли оптическую плотность при 540 нм. Количество несвязанных ионов тяжелых металлов определяли с помощью калибровочных графиков зависимости оптической плотности в максимуме полос поглощения растворов от их концентрации.

Изучение емкости связывания тяжелых металлов проводили в статических условиях при комнатной температуре, используя уравнение Ленгмюра [14], определяя максимальную удельную емкость – a_{∞} и константу связывания – K .

Пробоподготовку и биотестирование иловых осадков сточных вод проводили, как описано в [15]. Водные вытяжки отработанного активного ила и ила, обработанного ЭДТА и желчью, использовали для определения содержания в них тяжелых металлов и оценки их индекса токсичности (ИТ) для тест-культуры клеток микроводоросли *Euglena gracilis*.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Анализ токсичности модельных растворов тяжелых металлов и СПАВ

Сточные воды городских очистных сооружений сильно загрязнены тяжелыми металлами и СПАВ. Одним из широко распространенных амфифильных СПАВ является лауретсульфат натрия, применяемый при производстве большинства моющих средств. Представляло интерес определить ряд его свойств.

На рисунке 1 приведено изменение силы поверхностного натяжения водных растворов от концентрации лауретсульфата натрия.

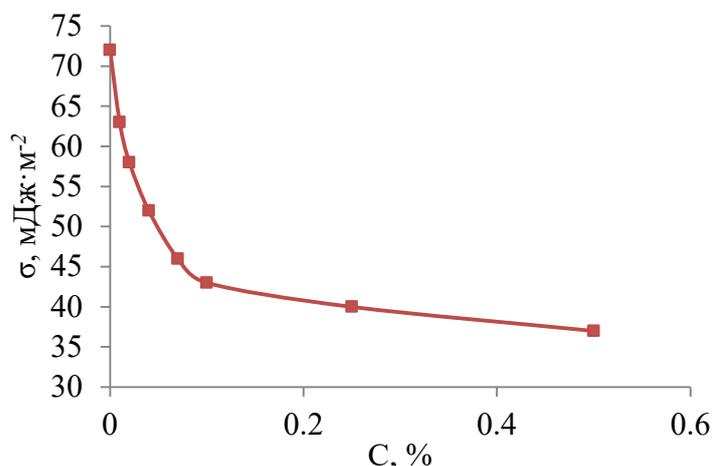


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения воды (σ) от концентрации лауретсульфата натрия.

Fig. 1. Dependence of the surface tension of water (σ) on the concentration of sodium laureth sulfate.

Как видно из рисунка 1, увеличение концентрации лауретсульфата натрия снижает силу поверхностного натяжения водной среды, что является характерным свойством для всех СПАВ.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) лауретсульфата натрия, определяемая по излому зависимости (рис. 1), составила 0,1%.

На рисунке 2 приведено изменение ИТ растворов лауретсульфата натрия, сульфата железа и их смеси (1:1) в полулогарифмических координатах.

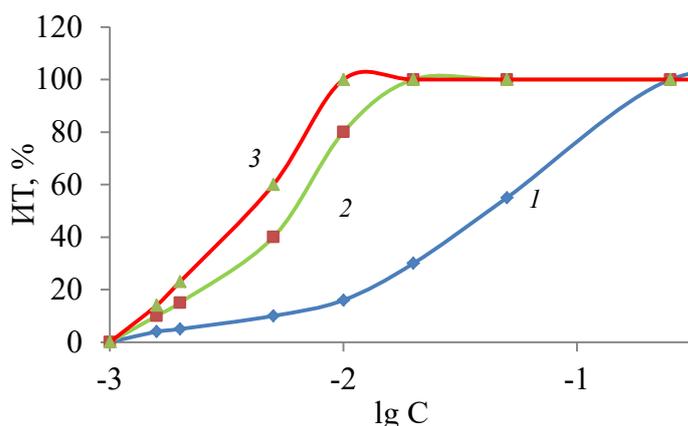


Рис. 2. Зависимость индекса токсичности (ИТ) от концентрации веществ в полулогарифмических координатах: 1 – лауретсульфат натрия; 2 – Fe²⁺; 3 – Fe²⁺/СПАВ (1:1).

Fig. 2. Dependence of the toxicity index on the concentration of substances in semi-logarithmic coordinates: 1 – sodium laureth sulfate; 2 – Fe²⁺; 3 – Fe²⁺/SSAS (1:1).

Анализ уровня токсичности лауретсульфата натрия для используемой тест-культуры показал (рис. 2, кривая 1), что наблюдается два линейных участка изменения ИТ с ростом логарифма концентрации СПАВ.

Наличие излома зависимости ИТ от lgC позволяет определить биологический аналог ККМ, величина которого составила 0,01%.

Это на порядок ниже, чем значение ККМ, найденное физико-химическим методом. Как известно величина ККМ характеризует концентрацию, выше которой СПАВ находится полностью в мицеллярной форме [5].

Биологический аналог ККМ, видимо, характеризует начало мицеллообразования СПАВ, при котором оно переходит из молекулярной в мицеллярную форму. Полученные данные указывают на то, что токсичность СПАВ связана с его мицеллярной формой. В этой связи, чем ниже величина ККМ для СПАВ, тем оно может представлять большую опасность для живых организмов. Сравнительный анализ токсичности лауретсульфата натрия, ионов железа и их комбинации (рис. 2, кривые 2, 3) показывает, что ионы железа обладают более высокой токсичностью (LC₂₀ = 0,0018%), чем лауретсульфат натрия (LC₂₀ = 0,0075%).

Совместное присутствие ионов железа и СПАВ в виде лауретсульфата железа увеличивает токсичность водной среды в 1,5 раза (LC₂₀ = 0,0012%).

2. Характеристика биосорбционных свойств активного ила в модельных условиях

Адсорбция опасных веществ является одним из основных способов их детоксикации и первичной стадией биодеструкции веществ при очистке сточных вод.

На рисунке 3 приведен анализ процессов сорбции лауретсульфата натрия на активированном угле и отработанном в аэротенке активном иле.

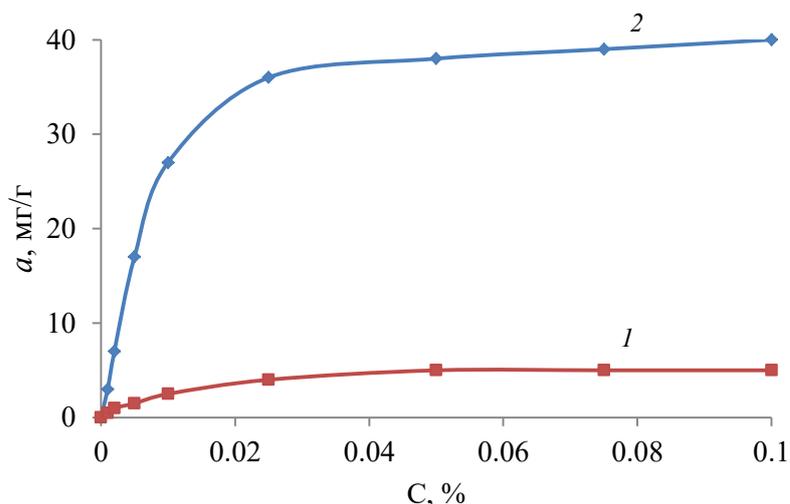


Рис. 3. Изотермы сорбции СПАВ лауретсульфата натрия адсорбентами при 20°C: 1 – активированным углем, 2 – активным илом.

Fig. 3. Isotherms of sorption of sodium laureth sulfate by adsorbents at 20°C: 1 – activated carbon, 2 – activated sludge.

Как видно из рисунка 3, активированный уголь имеет невысокую сорбционную емкость связывания лауретсульфата натрия, тогда как связывающая способность активного ила в 8 раз выше.

На рисунке 4 приведены результаты анализа адсорбции активным илом ионов отдельных тяжелых металлов в зависимости от времени.

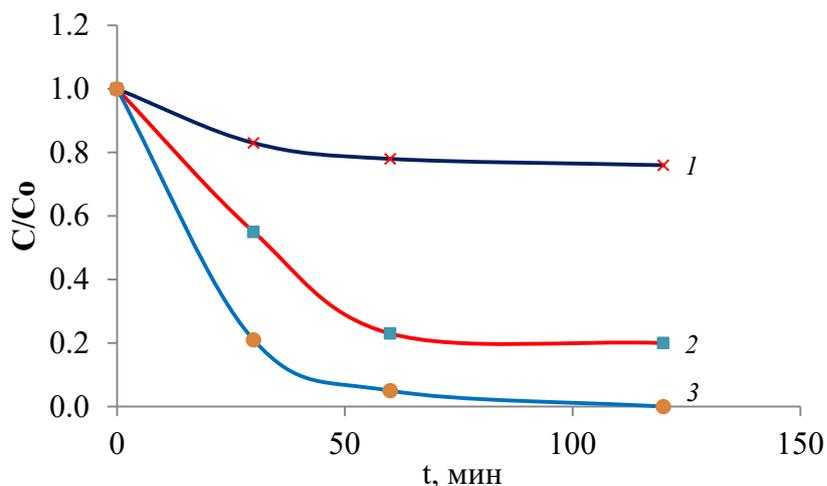


Рис. 4. Относительное изменение концентрации ионов отдельных тяжелых металлов в надосадочной жидкости (C/C_0) в зависимости от времени связывания активным илом при 20°C: 1 – Cr^{6+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – $Fe^{общ}$.

Fig. 4. Relative change in the concentration of some heavy metal ions in supernatant depending on time of binding by the active sludge at 20°C: 1 – Cr^{6+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Fe^{total} .

Как видно из рисунка 4, равновесная концентрация связывания ТМ устанавливается в течение 1–2 ч. Максимальная сорбция наблюдается для ионов железа, минимальная – для ионов Cr^{6+} . Связывание иона Cr^{6+} с активным илом было примерно в 4–5 раз ниже, чем для ионов Cu^{2+} и $Fe^{общ}$.

Полученные результаты согласуются с [17], где отмечается низкая емкость связывания активным илом наиболее токсичного иона Cr^{6+} , имеющего ПДК 0,1 мг/дм³ [18].

Отработанный активный ил уже загрязнен тяжелыми металлами, поэтому для определения a_{\max} ила проводили его обработку комплексоном ЭДТА.

На рисунке 5 приведены изотермы адсорбции ионов Cr^{6+} активным илом иловой камеры до и после обработки ЭДТА или желчью.

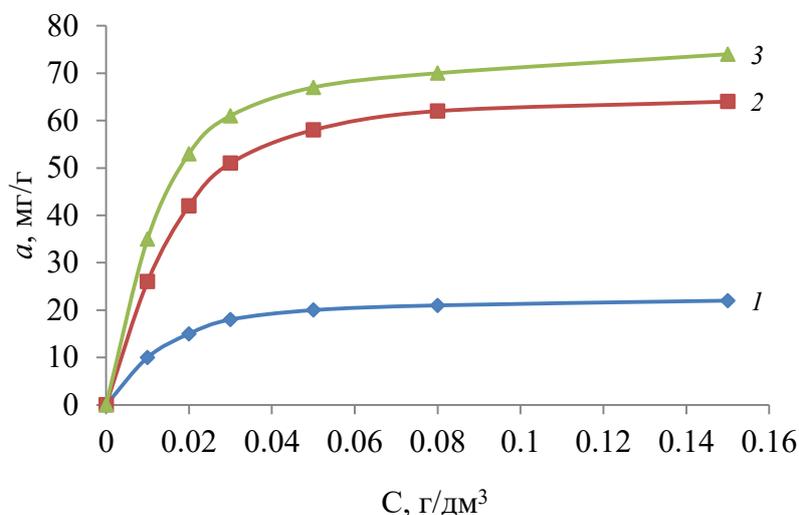


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cr^{6+} активным илом при 20°C : 1 – до обработки, 2 – после обработки желчью, 3 – после обработки ЭДТА.

Fig. 5. Isotherms of Cr^{6+} ions adsorption by active sludge at 20°C : 1 – before treatment, 2 – after bile treatment, 3 – after EDTA treatment.

Из рисунка 5 видно, что после обработки активного ила ЭДТА или желчью его сорбционная емкость связывания Cr^{6+} увеличивается и достигает максимальных значений в случае ЭДТА обработки.

Отличительной особенностью ЭДТА является способность к связыванию металлов как в кислой, так и в щелочной средах, т.к. комплексон содержит 4 кислотных и 2 основных центра и способен образовывать устойчивые комплексные соединения с большинством катионов тяжелых металлов [19].

ЭДТА не удаляет все тяжелые металлы из активного ила, а только подвижные формы, хелатносвязанные с органикой или неорганикой.

Несколько меньшей максимальной сорбционной емкостью связывания ионов хрома обладал активный ил, обработанный желчью. Желчь, как известно [20], является природным эмульгатором гидрофобных веществ. Она удаляет сорбированные на активном иле токсичные вещества путем включения их внутрь мицелл, тем самым освобождая сорбционные центры поверхности активного ила для связывания ионов тяжелых металлов.

Следует отметить, что обработка активного ила ЭДТА лучше только в случае его преимущественного загрязнения тяжелыми металлами, а в случае загрязнения ила токсичной гидрофобной органикой желчь проявляла большую детоксицирующую способность, чем ЭДТА [15].

В таблице 1 приведены результаты определения констант K и a_∞ в соответствии с уравнением Лэнгмюра для микроорганизмов активного ила, отобранного из иловой камеры и этого же ила, обработанного ЭДТА и желчью.

Таблица 1. Показатели сорбции ионов Cr^{6+} активным илом до и после детоксикации

Сорбент	a_{∞} , мг/г	K , $\text{дм}^3/\text{моль}$
Активный ил	$26,3 \pm 1,8$	$11,0 \pm 0,7$
Активный ил, обработанный желчью	$68,7 \pm 3,1$	$12,1 \pm 0,9$
Активный ил, обработанный ЭДТА	$75,8 \pm 3,4$	$13,4 \pm 0,9$

Анализ изменения максимальной сорбционной емкости активного ила к ионам хрома до и после его обработки показывает, что она увеличивается в 2–3 раза по сравнению с необработанным биосорбентом. Увеличение при этом константы связывания ТМ указывает на то, что в процессе их сорбции активным илом в первую очередь заполняются центры с максимальной энергией связи.

Проведенные модельные исследования показали, что активный ил является хорошим сорбентом СПАВ и ТМ и может быть использован в процессах детоксикации сточных вод.

Далее представляло интерес определить эффективность процессов детоксикации сточных вод активным илом по коридорам аэротенка.

3. Анализ остаточной емкости связывания активного ила в процессе биологической очистки сточных вод

На рисунке 6 приведена укороченная блок-схема очистки сточных вод на городских очистных сооружениях, включающая первичный, вторичный отстойники, аэротенк-вытеснитель и иловую камеру.

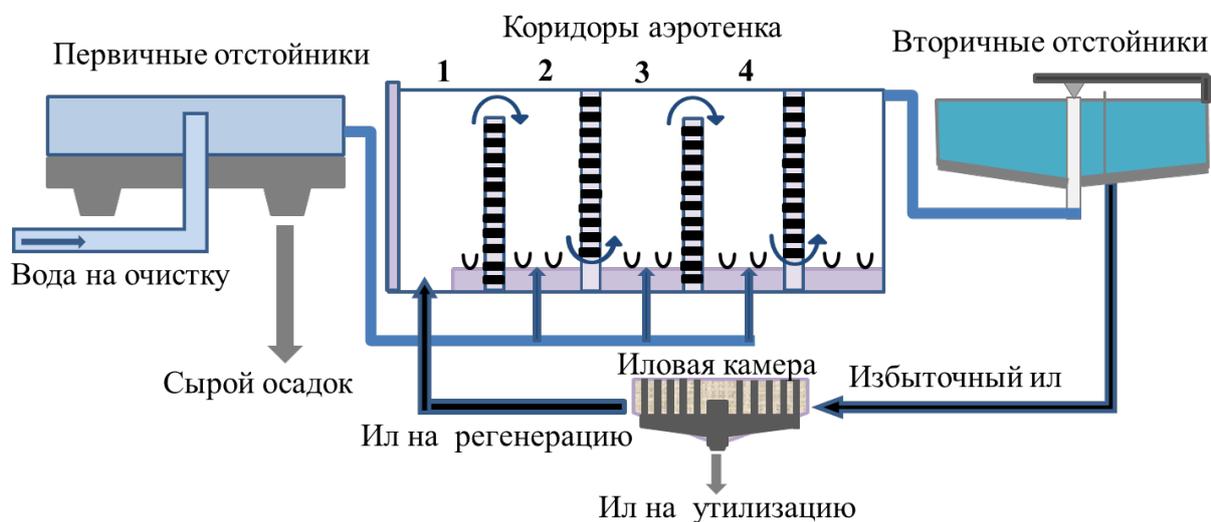


Рис. 6. Блок-схема очистки сточных вод в 4-х коридорном аэротенке с регенератором, размещенным в 1-ом коридоре сооружения.

Fig. 6. Block scheme of wastewater treatment in a 4-corridor aeration tank with a regenerator located in the 1st corridor.

Основную роль в очистке и детоксикации сточных вод берет на себя активный ил аэротенка, который наращивает свою биомассу за счет субстратов

сточных вод. Часть избыточного активного ила из иловой камеры отводится в 1-ый коридор аэротенка на регенерацию и повторное использование, а другая часть направляется в цех обезвоживания и утилизации осадка.

В данной части работы было изучено изменение емкости связывания ионов Cr^{6+} активным илом, отобранным на разных стадиях биологической очистки сточных вод, выраженное в относительных единицах по отношению к ее значению в 1 коридоре аэротенка (рис. 7).

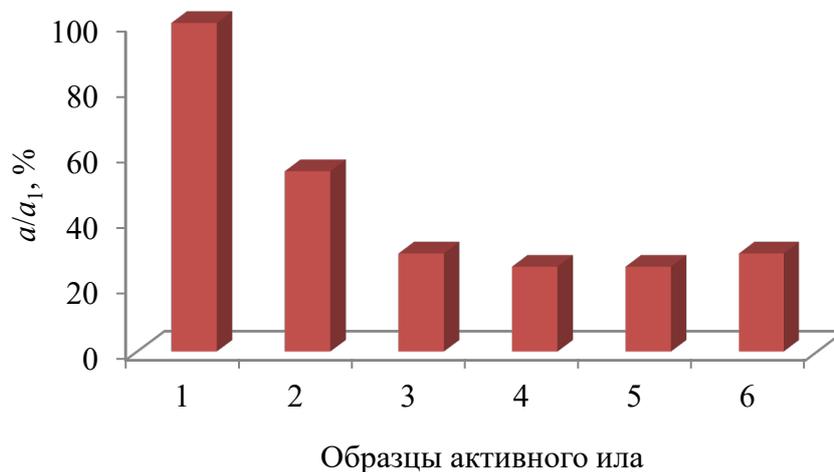


Рис. 7. Относительное значение емкости связывания ионов Cr^{6+} активным илом: 1–4, отобранные из 1 – 4 коридоров аэротенка; 5 – из 2-го отстойника; 6 – из иловой камеры.

Fig. 7. Relative value of the adsorption capacity of active sludge to Cr^{6+} ions: 1, 2, 3, 4 - in 1-4 corridors of aerotank; 5 – in secondary settler; 6 – in sludge camera.

Обращает на себя внимание тот факт, что сорбционная емкость активного ила в 1-ом коридоре аэротенка значительно выше, чем в иловой камере, откуда ил подается в аэротенк. Это может быть связано с протекающими в первом коридоре сооружения процессами регенерации ила.

Механизм данных процессов до конца не изучен. Известно, что за счет исключения процесса сорбции веществ на активном иле (сточные воды в регенератор не подаются), более длительного его пребывания в регенераторе, чем в других коридорах аэротенка и интенсивной аэрации активный ил доокисляет сорбированные, трудно разрушаемые вещества, что приводит к восстановлению его окислительных и сорбционных свойств [1].

С увеличением номера коридора аэротенка остаточная емкость связывания тяжелых металлов снижалась, что согласуется с детоксицирующей ролью активного ила в процессе очистки сточных вод.

Во 2-ом коридоре аэротенка, поступающие из 1-го отстойника сточные воды, богатые органикой и токсичными веществами, смешиваются с регенерированным активным илом. Это приводит к протеканию быстрых стадий биологической очистки, связанных с адсорбцией и биодеструкцией легко доступных субстратов сточных вод. При этом осуществляются как процессы запасания клетками энергии для последующего их размножения, так и связывание

ими токсичных веществ, что приводит к снижению остаточной сорбционной емкости активного ила.

Считается, что основная роль в очистке сточных вод отводится процессам биодеструкции веществ [1]. Это верно только в отношении субстратов, которые одновременно и сорбируются, и разрушаются клетками. В этом случае процессы сорбции субстратов маскируются процессами их ферментативной деструкции, постоянно освобождая активные центры ила для связывания новых веществ.

В отношении токсичных соединений, таких как тяжелые металлы, которые только сорбируются и не разрушаются ферментативными системами клеток, основную роль в очистке сточных вод и их детоксикации играют биосорбционно-биокоагуляционные свойства активного ила.

В 3-ем коридоре аэротенка протекают более медленные процессы биоочистки, связанные с ферментативной деструкцией сорбированных, трудно разрушаемых субстратов, размножением и увеличением биомассы активного ила. В процессе биодеструкции веществ и роста биомассы активного ила осуществляются также процессы дополнительного связывания оставшихся доступных органических и токсичных соединений, что ведет к дальнейшему уменьшению остаточной емкости связывания биосорбента.

В 4-ом коридоре аэротенка завершаются процессы биодеструкции трудноокисляемых веществ, клетки находятся в голодном состоянии, образуют хлопья активного ила, и его остаточная емкость связывания достигает минимума.

На выходе аэротенка и в иловой камере (a/a_1) составляло порядка 30% от его значения в 1 коридоре аэротенка. Это указывает на то, что отработанный активный ил обладает еще достаточно высокой сорбционной емкостью.

Дополнительная обработка активного ила ЭДТА или желчью позволит увеличить его сорбционную емкость, снизить объемы используемого биосорбента для детоксикации и повысить качество очистки сточной воды.

4. Анализ изменения уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки

Знание природы и уровня токсичности сточных вод позволяет управлять эффективностью процессов их детоксикации.

Основную роль в процессе очистки сточных вод от опасных веществ берет на себя активный ил аэротенка, который снижает уровень токсичности вод на 75–84% [6].

Важное значение в процессе детоксикации самого активного ила играет регенератор, который в традиционной схеме очистки сточных вод размещен 1-ом коридоре 4-х коридорных аэротенков с 25% регенерацией.

На протекание в регенераторе процессов детоксикации активного ила указывает характер изменения индекса токсичности сточных вод (рис. 8).

Как видно из рисунка 8, индекс токсичности сточных вод в 1-ом коридоре аэротенка выше, чем в первичном отстойнике, что может быть связано с

осуществлением здесь процессов детоксикации активного ила и сбросом части его токсичных веществ в сточные воды.

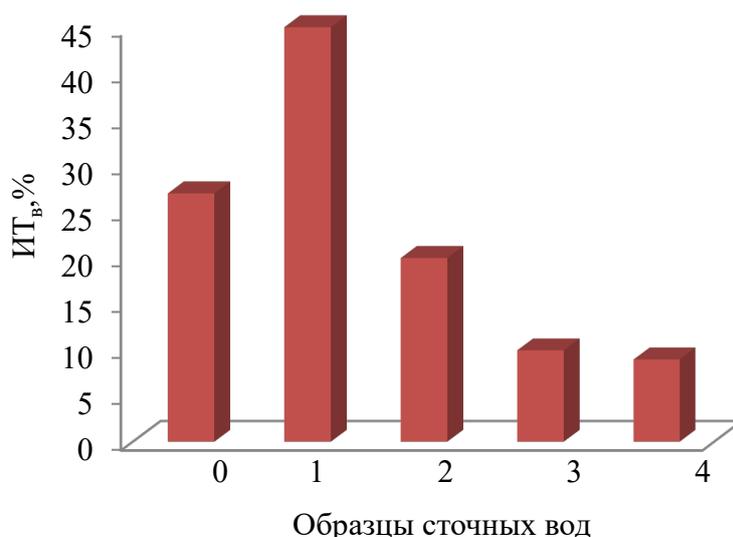


Рис. 8. Изменение индекса токсичности сточных вод по стадиям очистки: 0 – в первичном отстойнике; 1, 2, 3, 4 – в 1–4 коридорах аэротенка.

Fig. 8. Change in the wastewater toxicity index on stages of biological treatment: 0 – in the primary settler; 1, 2, 3, 4 – in the 1–4 corridors of aeration tank.

Наблюдается кажущееся противоречие: при регенерации активного ила в 1-ом коридоре аэротенка одновременно возрастает емкость связывания ила_т (по сравнению с иловой камерой) (рис. 7), и одновременно увеличивается индекс токсичности сточных вод (по сравнению с первичным отстойником) (рис. 8), тогда как далее по коридорам аэротенка отмечается снижение данных показателей в результате связывания активным илом токсичных веществ.

Причина противоречия может быть связана с тем, что активный ил, как биосорбент, способен не только к сорбции, но и десорбции загрязнителей при саморегенерации.

Сбрасываемые в сточные воды токсичные вещества находятся в ней не в ионной или молекулярно-коллоидной формах, хорошо сорбируемых активным илом, а в менее доступной для связывания мицеллярной форме, т.е. внутри или на поверхности мицелл.

На возможность одновременного роста остаточной емкости связывания активного ила и индекса токсичности сточных вод указывают не только данные рисунка 7 и рисунка 8, но также и результаты, приведенные на рисунке 5 и рисунке 9.

Как видно из рисунка 5 и рисунка 9, при обработке активного ила иловой камеры с помощью биоПАВ желчи, одновременно увеличивается и сорбционная емкость связывания ионов тяжелого металла активным илом и индекс токсичности сточных вод.

Полученные результаты согласуются с [1], где отмечается, что присутствие ПАВ в сточных водах усиливает токсичное действие металлов.

Показатели изменения остаточной сорбционной емкости активного ила в аэротенке и индекс токсичности сточных вод коррелируют между собой. Коэффициент корреляции составил 98,7%.

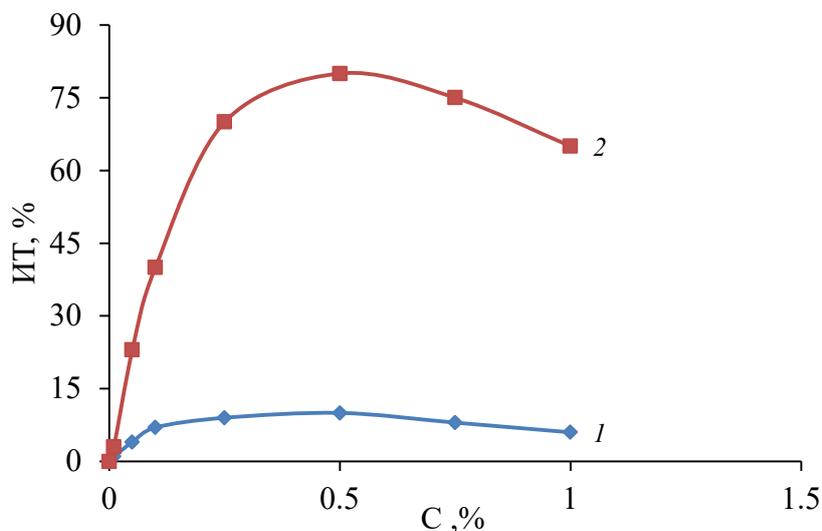


Рис. 9. Анализ влияния концентрации желчи на индекс токсичности среды: 1 – раствор желчи; 2 – желчная вытяжка отработанного активного ила

Fig. 9. Analysis of the effect of bile concentration on the toxicity index of media: 1 – bile solution; 2 – bile extract from active sludge

Это указывает на то, что активный ил и сточные воды образуют единую систему и позволяют контролировать процесс детоксикации сточных вод не только с помощью косвенного показателя остаточной сорбционной емкости активного ила, но и с помощью прямого и более легко определяемого показателя – индекса токсичности сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПАВ и тяжелые металлы являются одними из распространенных и опасных загрязнителей водной среды. В работе проведен анализ токсичности сточных вод и их детоксикации активным илом в модельных условиях и на образцах, отобранных на разных стадиях биологической очистки сточных вод на городских очистных сооружениях.

Проведенный анализ поверхностно активных свойств лауретсульфата натрия, одного из представителей СПАВ, широко применяемых при производстве большинства моющих средств, показал, что значение его ККМ составило 0,1%.

При биотестировании влияния лауретсульфата натрия на тест-культуру клеток *E. gracilis* установлено, что зависимость индекса токсичности СПАВ носит нелинейный характер и возрастает с ростом его концентрации. Определение аналога ККМ биологическим методом по изменению уровня токсичности водных сред от концентрации СПАВ дало значение 0,01%, что на порядок ниже величины ККМ, найденной физико-химическим методом. Это может быть связано с тем, что ККМ характеризует концентрацию СПАВ, выше которой он находится полностью в мицеллярной форме, тогда как

биологический аналог ККМ характеризует начальную стадию мицеллообразования. Полученные результаты указывают на то, что СПАВ лауретсульфат натрия проявляет большую токсичность в мицеллярной, чем в молекулярной форме.

Сравнительный анализ токсичности изученного СПАВ и $Fe^{общ}$ показал, что ионы железа обладают более высокой токсичностью, чем лауретсульфат натрия. Совместное присутствие $Fe^{общ}$ и СПАВ в виде лауретсульфата железа увеличивает токсичность водной среды, проявляя синергическое действие и снижая величину летальной дозы LC_{20} в 1,5 раза.

При оценке сорбционных свойств активного ила установлено, что он является хорошим сорбентом СПАВ и тяжелых металлов, проявляя селективность связывания к отдельным веществам в зависимости от энергии их связи с активным илом.

Анализ изменения уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки показал, что активный ил играет основную роль в процессе детоксикации сточных вод городских очистных сооружений.

Полученные данные указывают на то, что сочетание процессов регенерации активного ила и его детоксикации в аэротенке является недостатком традиционной схемы биоочистки сточных вод. Это приводит к циркуляции в аэротенке загрязненного токсичными веществами активного ила, увеличивает токсичность сточных вод и ухудшает качество их очистки.

Применение части избыточного активного ила в качестве биосорбента для дополнительной детоксикации сточных вод до их ввода в аэротенк, а также проведение регенерации или детоксикации возвратного активного ила вне аэротенка позволят значительно снизить уровень токсичных веществ в аэротенке, что положительно скажется на работе очистных сооружений и безопасности окружающей среды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Жмур Н. С. (2003). *Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: АКВАРОС.
2. Кузнецов А. Е. (2010). *Прикладная экобиотехнология: в 2-х т.* М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
3. Пахненко Е. П. (2013). *Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения*. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
4. Загрязнение сточных вод тяжелыми металлами и их солями. ООО «Олбест», 2000 – 2018. https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00813134_0.html. (дата обращения 10.01.2021).
5. Игнатенко А. В. (2015). Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила / А. В. Игнатенко // *Труды БГТУ*, 4 (177). С. 262–266.

6. Sazanovec M. A., Ignatenko A. V. (2014). Detoxication analysis of aquatic environment with biological testing method // *Proceedings of BSTU. Chemistry, Technology of organic matter and Biotechnology*. (4), 162–165.
7. ПНД Ф 12.15.1-08. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. М.: ФБУ ФЦАО, 2015.
8. ПНД Ф 14.1:2.4.254-2009. Методика измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. М.: ФБУ ФЦАО, 2012.
9. ГОСТ 26713-85. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка. М.: Изд-во стандартов. 2019.
10. Игнатенко А. В. (2018). Пробоподготовка и биотестирование химической безопасности иловых осадков сточных вод // *Химическая безопасность*, 2 (2). 251–271.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120>
11. ПНД Ф 14.1:2.4.50-96. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: ФБУ ФЦАО, 2011.
12. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М.: ФБУ ФЦАО, 2011.
13. СТБ 17.13.05-33-2014. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Определение концентрации хрома (VI) и хрома общего в воде фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Издание официальное: Введ. 28.04.14. Минск: Госкомитет по стандартизации РБ, 2014. 7 с.
14. Игнатенко А. В., Масехнович А.А. (2021). Биосорбционные, биокоагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки. *Труды БГТУ. Серия 2*. (1). 63–68.
15. Игнатенко А. В. (2020). Экспресс- метод пробоподготовки иловых осадков сточных вод и биотестирования их токсичности. *Химическая безопасность*, 4(1), 80–96.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005>
16. Постановление министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды РБ от 26 мая 2017 г. № 16 «О некоторых вопросах нормирования сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод» / Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь, 21.06.2017, 8/32141.
17. Шашкина П.С., Дедков Ю.М. (2010). Оценка сорбционных возможностей речных взвешенных веществ различного генезиса. *Вестник Московского государственного областного университета*. С. 65–70.
18. Гигиенический норматив ГН-2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Стандартинформ, 2003.
19. Дрегуло А. М. *Проблемы эколого-химической детоксикации активного ила и его использование в биологической очистке сточных вод*. Автореферат дисс. канд. биол. наук. Санкт-Петербург: Фалкон Принт, 2014.
20. Климов Е.С., Бузаева М.В. (2011). *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*. Ульяновск: УлГТУ.
21. Hofman, A. F., Small, D. M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physiological functions, *Annu. Rev. Med.*, 18, 333–376.
22. Запольский А.К., Баран А.А. (1987). *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды*. Л.: Химия.

References:

1. Zhmur, N.S. (2003). *Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks*. М.: АКВАРОС (in Russ.).

2. Kuznetsov, A.E. (2010). *Applied ecobiotechnology*: in 2 volumes. M.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ.).
3. Pakhnenko, E.P. (2013). *Sewage sludge and other non-traditional organic fertilizers*: M.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ.).
4. Wastewater pollution by heavy metals and their salts. ООО «Olbest», 2000 – 2018. https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00813134_0.html. (accessed 10.01.2020) (in Russ.).
5. Ignatenko, A.V. (2015). Biosorption-biocoagulation detoxification of wastewater by active sludge. *Trudy BGTU*, 4(177), 262–266 (in Russ.).
6. Sazanoves, M.A., & Ignatenko, A. V. (2014). Detoxication analysis of aquatic environment with biological testing method. *Proceedings of BSTU. Chemistry, Technology of organic matter and Biotechnology*. (4), 162–165 (in Russ.).
7. ER F 12.15.1-08. Methodical instructions on sampling for wastewater analysis. M.: FBU FTsAO, 2015 (in Russ.).
8. ER F 14.1:2:4.254-2009. Procedure of measuring mass concentrations of suspended substances and calcined suspended substances in samples of drinking, natural and waste water by gravimetric method. M.: FBU FTsAO, 2012 (in Russ.).
9. GOST (State Standard) 26713-85. Organic fertilizers. Method for determining moisture and dry residue. Moscow: Publishing House of Standards Organic fertilizers. Method for determining moisture and dry residue. M.: Izd-vo standartov. 2019 (in Russ.).
10. Ignatenko, A.V. (2018). Sample preparation and biotesting toxicity of sewage sludge wastes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2). 251–271. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120> (in Russ.).
11. ER F 14.1:2:4.50-96. Method of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and wastewater by the photometric method with sulfosalicylic acid. M.: FBU FTsAO, 2011 (in Russ.).
12. ER F 14.1:2:4.48-96. Method of measuring the mass concentration of copper ions in drinking, surface and wastewater by photometric method with lead diethyldithiocarbamate. M.: FBU FTsAO, 2011 (in Russ.).
13. BNS 17.13.05-33-2014. Environmental protection and environmental management. Analytical control and monitoring. Water quality. Determination of the concentration of chromium (VI) and total chromium in water by photometric method with diphenylcarbazine. Izdanie ofitsial'noe:– Vved. 28.04.14. – Minsk: Goskomitet po standartizatsii RB, 2014 (in Russ.).
14. Ignatenko A.V., & Masekhnovich A.A. (2021). Biosorption, biocoagulation properties of activated sludge and changes in the toxicity of wastewater during their biological treatment. *Trudy BGTU. Seriya 2*. (1), 63–68 (in Russ.).
15. Ignatenko, A.V. (2020). Express method for sample preparation and sewage sludge waste toxicity biotesting. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 80–96. (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005>
16. Resolution of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus on May 26, 2017 No. 16 "On some issues of rationing of discharges of chemical and other substances in the composition of wastewater». *Natsional'nyy pravovoy Internet-portal Respubliki Belarus'*, 21.06.2017, 8/32141 (in Russ.).
17. Shashkina, P.S., Dedkov, Yu.M. (2010). Assessment of sorption capabilities of river suspended solids of different genesis. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta*. P. 65–70 (in Russ.).
18. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. MPC of chemical substances in water of water bodies of economic-drinking and cultural-household water use. M.: Standartinform, 2003. (in Russ.).
19. Dregulo, A. M. (2014). *Problems of ecological and chemical detoxification of activated sludge and its use in biological wastewater treatment* (Ph.D. dissertation). Saint-Petersburg: Falcon Print (in Russ.).
20. Klimov, E.S., & Buzaeva, M.V. (2011). *Natural sorbents and complexones in wastewater treatment*. Ulyanovsk: UISTU (in Russ.).

21. Hofman, A. F., & Small, D. M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physio-logical functions. *Annu. Rev. Med.*, 18, 333–376.
22. Zapol'skiy, A.K., & Baran, A.A. (1987). *Coagulants and flocculants in water purification processes*. L.: Khimiya (in Russ.).