

Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко

БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ ПОСЛЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ МУНИЦИПАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Институт биокolloидной химии
им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, г. Киев

Сопоставлена эффективность удаления тяжелых металлов из илового осадка после биологической очистки муниципальных сточных вод в процессах биовыщелачивания с участием гетеротрофных и хемотрофных микроорганизмов и химического выщелачивания. Показаны преимущества биовыщелачивания металлов в условиях ацидогенного гетеротрофного метаболизма. Эффективность выщелачивания тяжелых металлов из илового осадка колеблется от 80 % (Zn) до 15 % (Cr) и соответствует последовательности: Zn>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb>Cr.

Ключевые слова: ацидогенный метаболизм, выщелачивание, гетеротрофы, иловый осадок, тяжелые металлы, хемотрофы.

Введение. В результате биохимической очистки муниципальных сточных вод ежегодно образуются миллионы тонн стабилизированных иловых отходов [1], которые представляют собой сложную гетеродисперсную коллоидную систему, включающую биоценозы, минерализующие органические загрязняющие вещества, метаболиты биоценозов, соединения тяжелых металлов (ТМ) [2, 3]. Концентрация последних может достигать, в частности по меди, тысяч мкг на 1 г сухой массы иловых осадков [4], причем до 70 % от пула тяжелых металлов может находиться в биодоступной (растворимой в слабокислой среде) форме [5]. Эти обстоятельства обуславливают экологические проблемы по хранению и утилизации иловых осадков.

Из всех способов переработки иловых отходов [6 – 8] наиболее рациональным, с экологической и экономической точек зрения, является биовыщелачивание, основанное на инициации в иловом осадке микробиологического процесса, поставляющего в систему метаболиты, способные образовывать устойчивые комплексы с ТМ и переводить их из твердой фазы в жидкую.

Давнюю историю практического применения имеет выщелачивание металлов из руд главным образом в виде водорастворимых сульфатов с участием хемотрофных сероокисляющих бактерий [9 – 12]. Показана воз-

© Г.Н. НИКОВСКАЯ, К.В. КАЛИНИЧЕНКО, 2013

возможность выщелачивания до 60 – 80 % ТМ (Co, Cd, Zn, Cr, Ni, As) из песчаных почв в полевых условиях (*in situ*) и в лабораторном реакторе (*ex situ*) в процессе жизнедеятельности внесенного в почву консорциума тио-бацилл [13, 14]. Хемотрофный метаболизм характеризуется сильным закислением среды (до pH 1 – 1,5) и значительной продолжительностью процесса (до 6 м-цев). В связи с этим более перспективным подходом является "мягкая" обработка почвы в условиях гетеротрофного метаболизма [15].

В [15 – 16] описано удаление из песчаной почвы, искусственно загрязненной Cd, Zn, Cu, Pb, до 80 % ТМ в виде гидроксокарбонатов в процессе развития металлорезистентной культуры бактерий *Alcaligenes eutrophus CH 34* на минимальной питательной среде, содержащей азот, фосфор, а также ацетат, лактат или глюконат натрия в качестве источника углерода и энергии. Процесс продолжается в течение одних – двух суток и сопровождается повышением pH среды от 7 до 8. Еще более эффективным может быть ацидогенный микробиологический процесс, который основан на использовании культуры металлорезистентных бактерий *Bacillus cereus ВКМ 4368* и углеводов в качестве источника углерода [17, 18]. При этом степень выщелачивания ТМ (Cu^{2+} , Co^{2+} , UO_2^{2+} , Sr^{2+}) превышает 90 %; продолжительность процесса – до двух суток. Несомненно, экстракцию тяжелых металлов из иловых осадков можно проводить по аналогии с их биовыщелачиванием из руд и почв.

В работе [4] приведены результаты использования специально селекционированного консорциума тиобацилл для выщелачивания ТМ из илового осадка, искусственно обогащенного элементной серой, при его термофильной аэробной стабилизации продолжительностью до 30 сут. Степень удаления ТМ колебалась от 34 % (Cr) до 84 % (Zn) и уменьшалась в ряду: Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr.

Из представленных данных можно заключить, что по критериям скорости и эффективности процесса наиболее перспективным является выщелачивание ТМ с участием гетеротрофных микроорганизмов. Однако применительно к иловым осадкам, образующимся при биологической очистке сточных вод, такие исследования не проводились.

Цель данной работы – сопоставление эффективности удаления тяжелых металлов из иловых осадков в процессах биовыщелачивания метаболизирующими хемотрофными и гетеротрофными микроорганизмами.

Методика эксперимента. Тест-объектами нашего исследования служили две природные коллоидные системы: золь с концентрацией твердой фазы 24,9 г/дм³; гелеобразный осадок с влажностью 40 %, который измельчали до частиц с диаметром < 0,5 мм. Иловая взвесь (золь) была отобрана на выходе из очистных сооружений станции биологической очистки городских сточных вод (г. Киев, Бортническая станция аэрации)

перед эвакуацией на иловую площадку, где был отобран иловый гелеобразный осадок – продукт трансформации илового золя после годичной экспозиции в натуральных условиях (чередование высушивания, размачивания, вымораживания).

В некоторых опытах состояние гелеобразного илового осадка сравнивали с другими воздушно-сухими гелями, имеющими аналогичную влажность (40 %), – эталонной черноземной почвой и осадком бактериальной монокультуры *Bacillus cereus* ВКМ 4368. Эти объекты подробно описаны в [5].

Для удаления ТМ из илового осадка применяли метод биовыщелачивания, основанный на активизации автохтонной или внесении специфической, специально подготовленной микробиоты. Для ускорения процессов биовыщелачивания ТМ предварительно получали накопительные культуры гетеротрофов и хемотрофов следующим образом. Готовили 300 см³ 1 %-ных суспензий иловых осадков (по сухой массе) и разливали по 100 см³ в конические колбы емкостью 250 см³. Для целенаправленного регулирования метаболизма гетеротрофных микроорганизмов илового золя в качестве источника углерода и энергии добавляли 8 г/дм³ ацетата натрия (алкалогенный вектор) или глюкозы (ацидогенный вектор). Для инициирования в стабилизированном иловом золе сероокисляющей активности (хемотрофный метаболизм) добавляли 0,5 % элементной серы. Накопительные микробные культуры выращивали на качалке (228 об/мин, T = 22 – 24°C) до стабилизации величины рН – в случае гетеротрофов в течение двух суток культивирования, а в опыте с хемотрофами – 30 сут. Полученные накопительные культуры гетеротрофных и хемотрофных микроорганизмов использовали для "запуска" процессов биовыщелачивания в иловых осадках. С этой целью в 1 %-ные суспензии илового золя с указанными выше добавками вводили 5 объем. % суспензий соответствующих накопительных культур. Полученные смеси культивировали в приведенных выше условиях до стабилизации рН, которая происходила значительно быстрее, чем в случаях получения первичных накопительных культур.

В качестве контроля были использованы образцы илового золя без биогенных добавок – в дистиллированной воде при рН 6,8 – 7 и слабокислой среде при рН 2 – 2,5 (устанавливали путем титрования 0,1 М раствором HCl). Затем эти образцы центрифугировали (13,600 g, t = 15 мин) и в осадках анализировали содержание ТМ, соотношение минеральной и органической компонент.

Концентрацию твердой фазы в образцах иловых осадков находили весовым методом после высушивания при 105°C до постоянной массы. Для выравнивания ее концентрации в золе и гелеподобных осадках выполняли необходимое разведение дистиллированной водой.

Определение концентрации ТМ в иловых осадках проводили атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами, соотношение органической и минеральной составляющих – гравиметрически. Подробное их описание изложено в [5].

Степень набухания испытанных гелеобразных осадков (α , г/г) определяли весовым методом при постоянном соотношении Т : Ж = 1 : 3 и температуре 22°C в соответствии с [19] по уравнению

$$\alpha = \frac{m_{\text{H}} - m_0}{m_0},$$

где m_0 и m_{H} – масса соответственно исходного и набухшего образцов, г/г.

Результаты и их обсуждение. Сопоставлена кинетика химического и биологического – под действием ацидогенных гетеротрофных и хемотрофных микроорганизмов – выщелачивания тяжелых металлов из илового осадка на примере цинка. Во всех случаях исходная величина рН составляла 6,8 – 7. Экстракцию металла проводили до стабилизации его концентрации в жидкой фазе и установления конечной величины рН в диапазоне 2 – 2,5 при химическом выщелачивании и 2,5 – 3; 3,5 – 4 при биовыщелачивании соответственно в процессах метаболизма хемотрофов и гетеротрофов. Установлено (рис.1), что наибольшая продолжительность выщелачивания в хемотрофном микробном процессе составляет 18 – 20 сут, а в гетеротрофном – на порядок меньше. Наиболее высокая скорость характерна для химического (кислотного) выщелачивания металлов. В то же время степень удаления металла во всех случаях близка. Эти данные были использованы при проведении опытов по выщелачиванию различных ТМ из иловых осадков.

Сопоставлена эффективность удаления ряда ТМ (Э) при ацидогенном выщелачивании (в условиях метаболизма глюкозы гетеротрофной биотой либо серы хемотрофными микроорганизмами), алкалогенном выщелачивании (метаболизм ацетата гетеротрофной биотой, сопровождающийся повышением рН до 9,4 – 9,6) и химическом выщелачивании (в дистиллированной воде и слабокислой среде с рН 2 – 2,5).

Следует отметить, что большая часть Pb и Cr (73 – 85 %) остается в иловом осадке после всех испытанных способов выщелачивания. Наиболее эффективно экстрагируется Zn – до 83 %. Различия в степени удаления ТМ при алкалогенном и ацидогенном биовыщелачивании невелики и колеблются от 78 – 80 % по Zn до 13 – 15 % по Cr. Эффективность выщелачивания металлов из илового осадка соответствует последовательности: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr, совпадающей с данными [5].

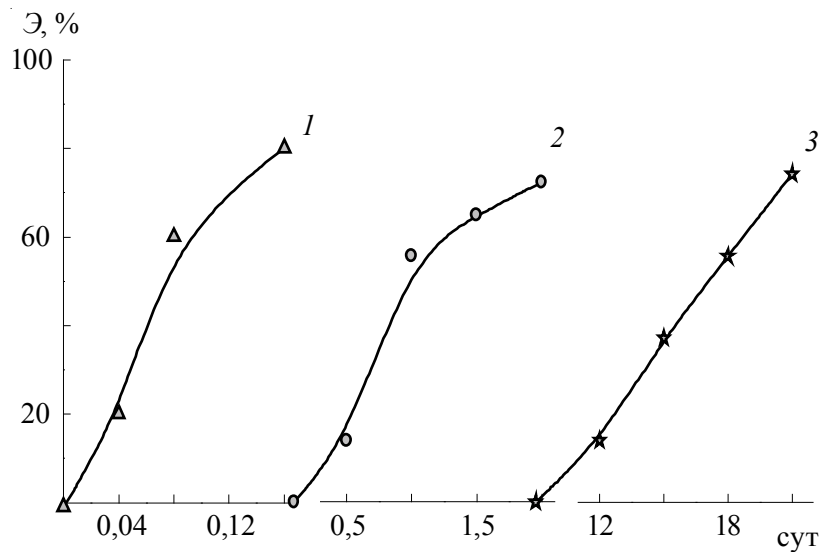


Рис. 1. Кинетика выщелачивания цинка из иловых золь (pH₀ 6,8–7): 1 – химическое (pH_i 2–2,5); 2, 3 – ацидогенное выщелачивание соответственно гетеротрофными (pH_i 3,5–4) и хемотрофными (pH_i 2,5–3) микроорганизмами.

Как видно из рис. 2, наибольшая степень удаления тяжелых металлов отмечается при химическом выщелачивании в слабокислом растворе, а также в ацидогенных процессах биовыщелачивания.

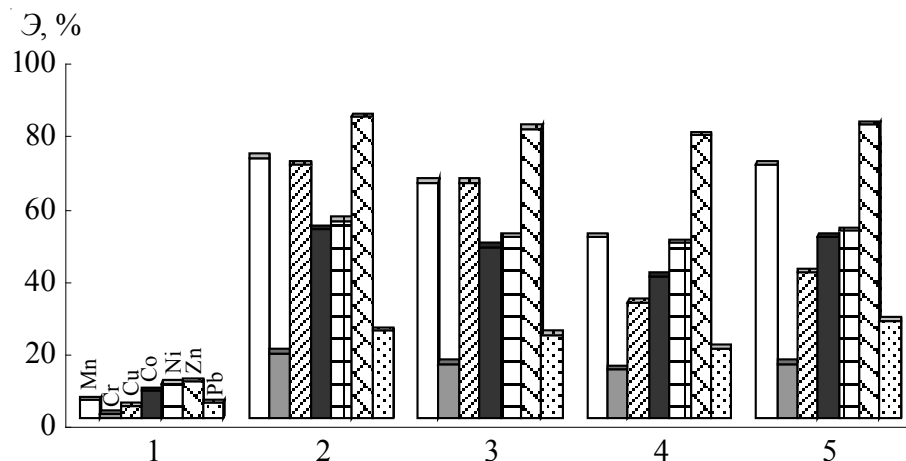


Рис. 2. Эффективность выщелачивания тяжелых металлов из илового осадка. Химическое выщелачивание: 1 – в дистиллированной воде; 2 – в кислой среде при pH 2–2,5; биологическое выщелачивание с участием: 3, 4 – ацидогенных и алкаигенных гетеротрофов; 5 – хемотрофных микроорганизмов.

Установлено, что в водорастворимой форме находится лишь незначительная часть ТМ – до 10 %; в обменной/биодоступной форме, экстрагируемой в кислой среде – до 80 – 83 %. Это количество ТМ может быть удалено в ацидогенных процессах с участием хемотрофных и гетеротрофных микроорганизмов. Процесс с участием последних имеет существенные преимущества – происходит на порядок быстрее и не сопровождается сильным закислением среды. Специальные исследования показали [16, 17], что в алкалогенном процессе ТМ выщелачиваются в виде гидроксокарбонатов наноразмерного формата, а в ацидогенном – устойчивых водорастворимых комплексов оксикарбоновых кислот. Эти соединения экологически безопасны.

Иловые отходы станции биохимической очистки сточных вод представлены концентрированным золем и сухим гелеобразным осадком, который может набухать в природных условиях. В связи с этим сопоставлено набухание во времени исходного илового геля, почвы, микробной биомассы, а также илового геля после десорбции тяжелых металлов в химическом и биологическом процессах и высушивания на воздухе (рис. 3). В соответствии с известной классификацией [19] все испытанные биокolloидные системы являются ограниченно набухающими. Предельная величина их набухания достигается после двух – трех суток инкубации. Полученные данные свидетельствуют, что наименьшая степень набухания характерна для почвы; исходный иловый гель занимает промежуточное положение между нею и микробной биомассой. Набухание илового геля может сопровождаться ослаблением коагуляционных контактов между составляющими коллоидами и повышением степени дисперсности, что способно отразиться на прочности удерживания ТМ при переходе "гель – золь". В связи с этим была сопоставлена эффективность удаления тяжелых металлов из илового золя, сухого и набухшего гелеподобного осадка.

На рис. 4 показано, что степень десорбции ТМ в системах илового золя и набухшего гелеобразного осадка аналогична и превышает такую для сухого геля. Это свидетельствует о необходимости проведения выщелачивания ТМ из иловых отходов именно в форме золя либо набухшего гелеподобного осадка.

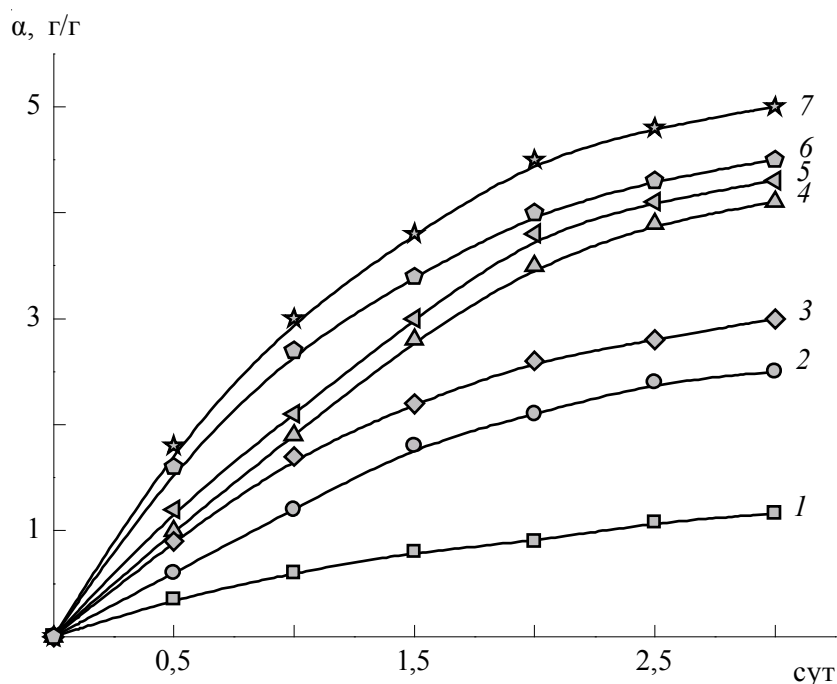


Рис. 3. Кинетика набухания биогелей: 1 – черноземная почва; 2 – исходный иловый гелеобразный осадок; 3 – биомасса бацилл; 4 – 7 – после выщелачивания металлов из гелеобразного осадка и высушивания. (Химическое выщелачивание – 4; биологическое выщелачивание в условиях хемотрофного метаболизма, алкалогенного и ацидогенного гетеротрофного метаболизма – соответственно 5 – 7.)

Сопоставлено соотношение органической и минеральной компонент в биологическом осадке, черноземной почве и биомассе бацилл, а также изменение их соотношения после десорбции ТМ в ацидогенном биологическом (при метаболизме глюкозы) и химическом процессах.

На рис. 5 показано, что для илового осадка характерно примерно одинаковое соотношение органического и минерального веществ, в то время как в почве минеральная компонента на порядок превышает органическую, а в образцах микробной биомассы наблюдается противоположная закономерность. По сравнению с исходным иловым осадком после десорбции ТМ в биологическом процессе происходит существенное (на 10 %) увеличение органической компоненты, в то время как в химическом процессе – ее уменьшение. Это может быть связано с приростом микробной биомассы при размножении микроорганизмов за счет введения питательного субстрата (глюкозы) для инициации биологического процесса.

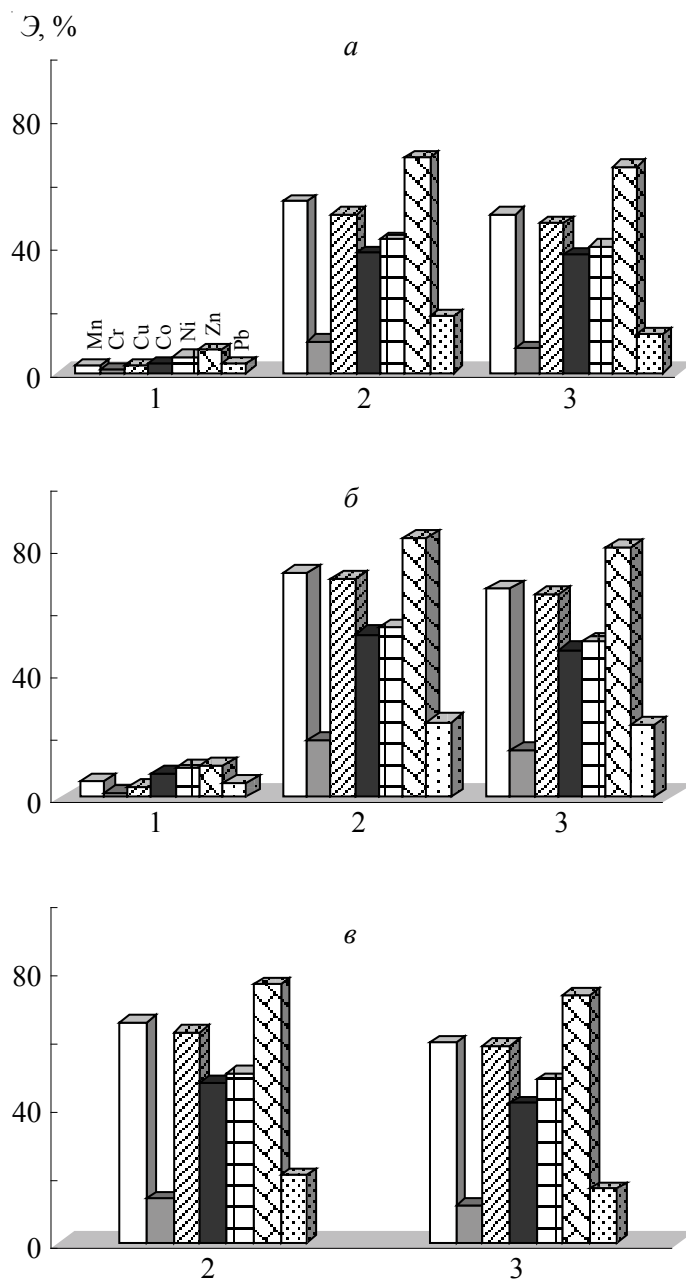


Рис. 4. Эффективность выщелачивания тяжелых металлов из илового золя (а), сухого (б) и набухшего (в) желеобразного илового осадка: 1 – элюент дистиллированная вода; 2,3 – химическое и биологическое выщелачивание.

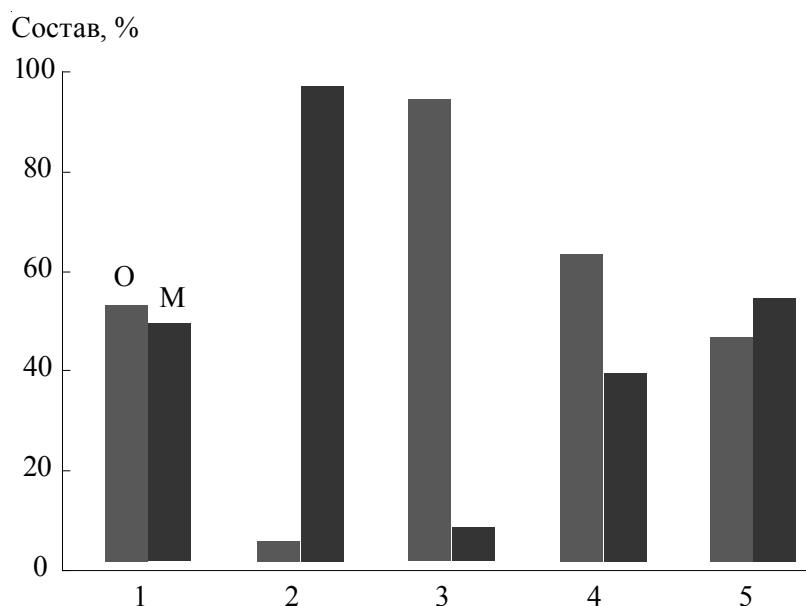


Рис. 5. Соотношение органического (O) и минерального (M) веществ в гелеобразных осадках: 1 – исходный иловый осадок; 2 – черноземная почва; 3 – биомасса бацилл; 4 – иловый осадок после биовыщелачивания металлов; 5 – то же после химического выщелачивания.

Выводы. Таким образом, показана возможность выщелачивания тяжелых металлов из иловых осадков в форме золя, а также при переходе "гель – золь" в ацидогенном гетеротрофном биологическом процессе с эффективностью, близкой к биологическому выщелачиванию при хемотрофном метаболизме и химическому выщелачиванию. В результате удаления токсических тяжелых металлов происходит обогащение илового осадка органическим веществом и полезными микроорганизмами, что повышает его агрономическую ценность.

Резюме. Порівняна ефективність видалення важких металів з мулового осаду після біологічної очистки муніципальних стічних вод в процесах біовилуговування за участю гетеротрофних і хемотрофних мікроорганізмів і хімічного вилуговування. Показані переваги процесу біовилуговування металів в умовах ацидогенного гетеротрофного метаболізму. Ефективність вилуговування важких металів з мулового осаду коливається від 80 % (Zn) до 15 % (Cr) і відповідає послідовності: Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr.

G.N. Nikovskaya, K.V. Kalinichenko

BIOLEACHING OF HEAVY METALS FROM SLUDGE OF BIOLOGICAL TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATERS

Summary

The efficiency of heavy metals removal from sludge of biological treatment of municipal wastewaters in bioleaching process with heterotrophic and chemotrophic microorganisms and chemical leaching was compared. It is shown the advantages of metals bioleaching process at acidogeneous heterotrophic metabolism. The efficacy of heavy metals leaching from sludge varied from 80 % (Zn) to 15 % (Cr) and follow the order: Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr.

Список использованной литературы

- [1] *McClellan K., Halden R.U.* // *Water Res.* – 2010. – **44**, N 2. – P. 658 – 668.
- [2] *Ray M., Renner R.* // *Environ. Health Perspectives.* – 2008. – **116**, N 6. – P. 258 – 259.
- [3] *Евилевич А.З., Евилевич М.А.* Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. – 248 с.
- [4] *Shooner F., Tyagi R.D.* // *Appl. Microbiol Biotechnol.* – 1996. – **45**. – P. 440 – 446.
- [5] *Nikovskaya G.N., Kalinichenko K.V., Legenchuk A.V., Ul'berg Z.R.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2011. – **33**, N5. – P. 333 – 338.
- [6] *Ahn Y.-H., Choi H.-C.* // *Water Sci. and Technol.* – 2004. – **50**, N 9. – P. 245 – 253.
- [7] *Herselman J.E., Burger L.W., Moodly P.* // *Guidelines for the Utilization and Disposal of Wastewater Sludge.* – 2008. – **5**. – P. 4 – 13.
- [8] *Hope J.* Sewage sludge disposal and utilization study. – Washington: State Institute for Public Policy, 1986. – 27 p.
- [9] *Фомченко Н.В., Бирюков В.В., Муравьев М.М.* // *Биотехнология.* – 2007. – №6. – С. 65 – 71.
- [10] *Каравайко Г.И.* Микробиологические процессы выщелачивания металлов из руд. Обзор проблемы / Под ред. А.Е. Тормы. – М: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1984. – 88 с.
- [11] *Огурцова Л.В., Каравайко Г.И., Авакян З.А.* // *Микробиология.* – 1989. – **58**, №6. – С. 956 – 961.
- [12] *Орлов Д.С.* Химия почв. – М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1992. – 400 с.
- [13] *Groudev S.N.* // *Mineralia Slovaca.* – **28**. – P. 335 – 338.
- [14] *Gomez C., Bosecker K.* // *Geomicrobiol. J.* – 1999. – **16**, N 3. – P. 233 – 243.
- [15] *Diels L. De Smet M., Hooyberghs L.* // *Molecular Biotechnol.* – 1999. – **12**. – P. 149 – 158.

- [16] *Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Коваль Л.А.* // Коллоид. журн. – 2001. – **63**, №6. – С. 820 – 824.
- [17] *Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Коваль Л.А., Стрижак Н.П.* // Там же. – 2002. – **64**, №4 – С. 518 – 523.
- [18] *Пат. 58557 Україна, МКІ 6 А 01 № 25/00, С 02 F 1/28/ Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, Л.О. Коваль.* – Опубл. 15.08.03, Бюл. №8.
- [19] *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974.– 351 с.

Поступила в редакцию 01.03.2012 г.