

УДК 628.36:544.723.3:546.4

Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, Ю.П. Бойко

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ АКТИВНОГО ИЛА ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Изучено изменение коллоидно-химических свойств природного илового золя, образующегося после биологической очистки бытовых сточных вод, в процессах выщелачивания тяжелых металлов под действием метаболизирующих гетеротрофных (ацидогенных и алкалогенных) и хемотрофных биоценозов. Установлено, что при биовыщелачивании металлов с участием гетеротрофов происходит гидрофобизация иловых коллоидов и снижение их отрицательного заряда. Выщелачивание тяжелых металлов приводит к дестабилизации илового золя, максимальной в биологических процессах. Экзополисахариды, существенно стабилизирующие иловый золь, слабо влияют на его устойчивость после выщелачивания тяжелых металлов.

Ключевые слова: биовыщелачивание, гидрофобность, ζ -потенциал, дестабилизация биокolloидов, иловый золь, тяжелые металлы.

Введение. При биологической очистке бытовых сточных вод образуются миллионы тонн загрязненных тяжелыми металлами (ТМ) жидких концентрированных отходов в виде высокостабильного золя, который представляет собой смесь стабилизированных в метантенке и аэротенке иловых биоценозов; после отведения на иловые поля этот золь превращается в гелеподобный осадок [1, 2]. Наиболее рациональным способом обезвреживания и последующего использования иловых отходов в качестве удобрения является биовыщелачивание ТМ путем активизации жизнедеятельности биоценозов илового золя введением энергетических субстратов [3, 4]. При этом может происходить изменение коллоидно-химических свойств иловой системы, существенных для выщелачива-

© Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, Ю.П. Бойко, 2013

ния ТМ и концентрирования илового осадка. Вопросы агрегативной устойчивости клеток в дисперсиях микробных монокультур [5, 6], изучения их поверхностных свойств в различных условиях культивирования достаточно подробно освещены в [5 – 7]. Относительно сложных, технологически значимых, биоценозов можно упомянуть лишь исследования аэробного активного ила [8, 9], который является составной частью илового золя, стабилизированного/обезвреженного в аэробно-анаэробных условиях перед сбросом на иловые поля.

Цель данной работы – изучение устойчивости смешанного илового золя при химическом и биологическом выщелачивания тяжелых металлов с участием гетеротрофных и хемотрофных биоценозов, гидрофобности и электроповерхностных свойств биоколлоидов.

Методика эксперимента. Объектом данного исследования служил смешанный иловый золь с концентрацией твердой фазы 25 г/дм^3 , который отбирали на выходе из очистных сооружений станции биологической очистки городских сточных вод (г. Киев, Бортническая станция аэрации) перед сбросом на иловые поля. Для удаления ТМ из илового золя применяли метод биовыщелачивания [3], основанный на активизации гетеротрофных иловых биоценозов путем введения в иловую суспензию 8 г/дм^3 глюкозы либо ацетата натрия и обеспечения таким образом ацидогенного либо алкалигенного вектора метаболизма. Для инициации хемотрофной активности в иловом биоценозе добавляли 0,5% элементной серы [4]. Иловые системы с метаболизирующими биоценозами перемешивали (228 об/мин, $20 - 22^\circ\text{C}$) при соотношении Т : Ж = 1 : 10 в течение двух суток для гетеротрофных и 14 сут для хемотрофных биоценозов. Поведение иловых суспензий в процессах биологического выщелачивания ТМ сравнивали с таковым в химических процессах (также после 10-кратного разведения) – при инкубации в течение двух часов в дистиллированной воде ($\text{pH} \sim 6,8 - 7$) и в кислой среде ($\text{pH}_i \sim 2 - 2,5$), где величину pH устанавливали путем титрования 1 М раствором HCl .

Для оценки изменения поверхностных свойств коллоидов илового золя изучали гидрофобность (методом контактного угла смачивания), заряд (методом электроосмоса), устойчивость (по скорости седиментации), а также концентрацию иловых экзополисахаридов (антроновым методом).

Контактный угол смачивания определяли в соответствии с [7] путем многократного наслаивания образцов биоматериала (нативные

и отмытые дистиллированной водой биологические клетки, а также содержащий клеточные метаболиты супернатант) до получения плотной пленки на очищенном предметном стекле с последующим высушиванием и нанесением на нее калиброванной капли дистиллированной воды.

Устойчивость биозоля оценивали по скорости осветления жидкости в цилиндре [10].

Электрические свойства гетерогенной полидисперсной природной иловой системы изучали методом электроосмоса в установке, детально описанной в [11], которая состоит из блока питания и прибора для электроосмоса, включающего ячейку с диафрагмой из исследуемых коллоидов и боковой жидкостью, а также устройства для определения объемной скорости электроосмоса по перемещению пузырька воздуха. Подготовка исследуемых объектов заключалась в многократном отмывании их дистиллированной водой и смесью растворов NaCl, HCl, NaOH с концентрацией 0,001 М до стабилизации – преодоления буферности биологического осадка и установления ионной силы, равной 0,001. Значения рН суспензий обеспечивали путем подбора необходимого соотношения объемов растворов HCl и NaOH при неизменном объеме раствора NaCl. Отделение твердой фазы от жидкой проводили путем центрифугирования ($\omega = 13600$ г, $t = 15$ мин); из твердой фазы формировали коллоидную диафрагму, из супернатанта – боковую жидкость.

Расчет электрокинетического потенциала биокolloидов проводили по формуле [11]

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon}(300)^2 P\chi,$$

где ε – диэлектрическая постоянная воды; η – вязкость воды; $P = V/It$ – электроосмотический перенос, см³/Кл (V – объем переносимой жидкости, см³, I – величина тока, мА, t – время протекания жидкости, с); $\chi = k/R$ – удельная электропроводность дисперсионной среды, Ом⁻¹·см⁻¹ (k – константа электролитической ячейки, R – сопротивление дисперсионной среды, Ом).

Экзополисахариды (ЭПС) в образцах иловой суспензии определяли в пересчете на глюкозу в супернатанте колориметрически с антроновым реактивом (после отделения клеток центрифугированием) [12, 13].

Результаты и их обсуждение. Сравнительные исследования эффективности различных способов выщелачивания 7 тяжелых металлов из

иловых осадков [3] показали, что она снижается в ряду: химическое кислотное \geq биологическое хемотрофное $>$ биологическое гетеротрофное (ацидогенное) \geq биологическое гетеротрофное (алкалигенное) \gg химическое в дистиллированной воде. Однако, как видно из данных, представленных в табл. 1, в частности по Zn и Mn, эти различия невелики. Выщелачивание ТМ сопровождается изменением величины рН иловой суспензии и обусловлено растворением их соединений сильной минеральной кислотой в химическом процессе и взаимодействием с микробными метаболитами с образованием водорастворимых металлокомплексов в биологических процессах.

Таблица 1. Эффективность биологического и химического выщелачивания (Э) цинка и марганца из илового осадка

Образец	рН _г	Э, %	
		Zn	Mn
1	6,8 – 7,2	4,2	5
2	2,0 – 2,5	83	71,8
3	3,8 – 4,0	80	65
4	9,4 – 9,6	78	50
5	2,5 – 3,0	81	70

Примечание. 1 – Иловая суспензия в дистиллированной воде; 2 – то же в растворе HCl; 3 – 5 – то же в процессах биовыщелачивания с участием соответственно гетеротрофных (ацидогенного и алкалигенного) и хемотрофных биоценозов.

Сопоставлено изменение агрегативной устойчивости илового золя и поверхностных свойств биокolloидов при инкубации в дистиллированной воде (рН 6,8 – 7,2), в среде с минеральной кислотой (рН_г 2 – 2,5), а также в условиях активизации жизнедеятельности гетеротрофных и хемотрофных биоценозов. При этом наблюдалось размножение микроорганизмов, изменение величины рН от нейтральной до 9,4 – 9,6; 3,8 – 4 и 2,5 – 3 в условиях соответственно гетеротрофных (алкалигенного, ацидогенного) либо хемотрофных биоценозов, а также образование метаболитов – полисахаридов, углекислоты, оксикарбоновых кислот, серной кислоты. В процессе инкубации с метаболизующими микроорганизмами происходят экстракция ТМ, входящих в состав коллоидов различной природы, в виде комплексов с

биополимерами, органическими и минеральными кислотами [8, 10], а также увеличение количества экологически ценных микроорганизмов, ферментов, витаминов, стимуляторов роста растений в иловой коллоидной системе [3].

Экзополимеры могут играть существенную роль в регулировании агрегативной устойчивости коллоидных систем [14]: при низких концентрациях они играют роль флокулянтов, при высоких – вызывают стабилизацию дисперсий. Именно это обстоятельство обуславливает высокую стабильность нашего тест-объекта – исходного сырого илового золя, в котором концентрация ЭПС достигает 5 г/дм³. В различных условиях инкубации иловых суспензий, после необходимого для процедуры выщелачивания металлов десятикратного разбавления, определяли содержание экзополисахаридов (табл. 2). Выявлено максимальное содержание ЭПС в образцах при инкубации в дистиллированной воде и растворе HCl; в системах с метаболизирующими биоценозами (в относительно благоприятных условиях) концентрация ЭПС была значительно ниже и составляла 0,45 и 0,30 г/дм³ в системах с гетеротрофами, 0,10 г/дм³ – с хемотрофами. После отделения иловых коллоидов центрифугированием, замены супернатанта аликвотой дистиллированной воды и ресуспендирования осадка концентрация ЭПС в иловой суспензии снизилась до 0,001 г/ дм³ (ниже предела определения).

Таблица 2. Изменение концентрации экзополисахаридов в иловой суспензии при химическом и биологическом выщелачивании тяжелых металлов

Концентрация ЭПС (г/дм ³) в образцах				
1	2	3	4	5
1,20	1,00	0,45	0,30	0,10

Примечание. 1 – Иловая суспензия в дистиллированной воде; 2 – то же в растворе HCl; 3 – 5 – то же в процессах биовыщелачивания с участием соответственно гетеротрофных (ацидогенных и алкалогенных) и хемотрофных биоценозов.

При разведении дистиллированной водой происходит дестабилизация образцов илового золя, пропорциональная степени разведения, т.е. концентрации ЭПС. Устойчивость илового золя после разведения и перехода тяжелых металлов в жидкую фазу вообще невысока (рис.1, а), повышаясь в щелочной среде и достигая минимума при pH 2 – 3. Ско-

рость седиментации иловых коллоидов в процессах биовыщелачивания ТМ (рис. 1, в – д) выше, чем в химических процессах (см. рис. 1 а, б), при инкубации в дистиллированной воде и растворе HCl соответственно в 10 и 20 раз.

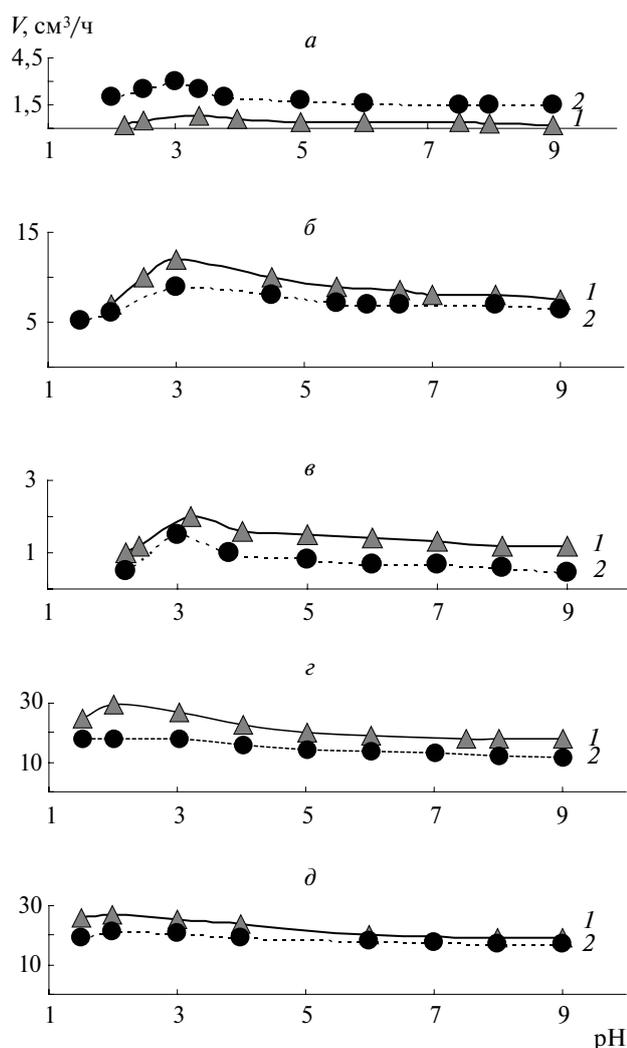


Рис. 1. Влияние pH на скорость седиментации иловой исходной суспензии (1) и освобожденной от экзополисахаридов центрифугированием в дистиллированной воде (2) при инкубации в различных условиях: а – в дистиллированной воде, б – д – соответственно в растворе HCl, в условиях гетеротрофных (ацидогенного и алкалигенного) и хемотрофных биоценозов.

Удаление ЭПС из биозолей (путем центрифугирования в дистиллированной воде) после выщелачивания тяжелых металлов приводит к повышению их устойчивости (см. рис. 1, б – д, кривая 2), однако для исходного биозоля эффект противоположен (см. рис. 1, а, кривая 2). Это может быть связано с качественным и количественным изменением экзополисахаридов в изученных объектах. Известно [15], что в природных условиях концентрация синтезированных ЭПС может составлять 15% от сухой массы микроорганизмов, а при оптимизации метаболизма – 20 г/дм³ [16]. Внеклеточные полисахариды очень разнообразны по составу и строению. К настоящему времени исследован состав около 200 ЭПС микробного происхождения, среди которых имеются катионные, нейтральные и анионные [17]. Значительные количества ЭПС обычно синтезируются микроорганизмами в ответ на специфические (стрессовые) условия [18]. В нашем случае это контакт с токсикантами сточной воды (исходная иловая суспензия), либо инкубация в растворе соляной кислоты, когда обнаруживается наибольшее количество ЭПС, способных стабилизировать иловые суспензии (см. табл. 2, образцы 1, 2), в отличие от образцов с метаболизирующими биоценозами (образцы 3 – 5), пребывающими в сравнительно благоприятных условиях. Микроскопирование показало, что после аэробной и анаэробной стабилизации в иловом осадке доминируют грамположительные палочкообразные бактерии, в клеточной стенке которых полисахариды, содержащие моносахара, аминсахара, ацетильные группы, остатки фосфорной кислоты, составляют от 30 до 60% по сухой массе [17].

В следующей серии опытов были проведены исследования гидрофобности образцов – сырых, содержащих ЭПС (рис. 2, позиции 1), и освобожденных от последних центрифугированием в дистиллированной воде (позиции 2). Представленные на гистограмме данные показывают, что при различных условиях инкубации происходит изменение свойств экзополисахаридов и клеточной стенки (собственно биокolloидов в "чистом" виде), а именно, повышение гидрофильности пула ЭПС в процессах химического и биологического выщелачивания металлов по сравнению с контрольной инкубацией в дистиллированной воде (позиции 3) и гидрофобизация поверхности (увеличение контактного угла смачивания θ) освобожденных от ЭПС биокolloидов в условиях гетеротрофного метаболизма (позиции 2, образцы В, Г). После освобождения от ЭПС показатели гидрофобности иловых

коллоидов, инкубированных в растворе HCl (позиции 2, образец Б), а также в присутствии хемотрофного метаболита – биогенной H₂SO₄ (позиции 2, образец Д), подобны и близки к θ контроля (позиции 2, образец А).

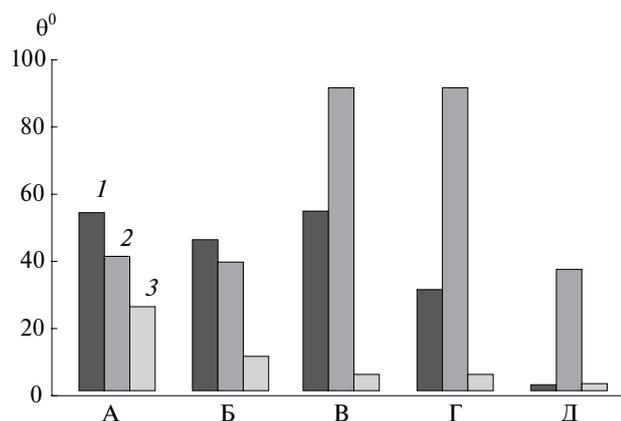


Рис. 2. Контактный угол смачивания биоматериала: А – иловый осадок, Б–Д – то же после экспозиции соответственно в растворе HCl, в условиях гетеротрофных (ацидогенного и алкалогенного) и хемотрофных биоценозов. 1, 2 – биокolloиды с экзополисахаридами и в отсутствие их; 3 – пул экзополисахаридов (сконцентрированный высушиванием сульфатант).

Исследование электроповерхностных свойств иловых коллоидов (рис. 3) показало, что кривая рН-зависимости их зарядов характеризуется монотонным снижением отрицательного ζ -потенциала с 17; 21; 19; 16 и 15 мВ соответственно в дистиллированной воде (контроль) (см. рис. 3, кривая 1), в кислой среде (кривая 2), в условиях гетеротрофных (кривые 3, 4) и хемотрофных (кривая 5) биоценозов до 3 мВ при рН 2,8 – 3. Эти данные указывают на повышение отрицательного заряда иловых коллоидов при удалении положительно заряженных ТМ из иловой системы. В исходном иловом золе содержание последних сравнительно невелико – до 7,0 мг/г Fe и до 0,7 мг/г Cd, Zn, Cu, Cr и др. [1]. Поэтому их частичное удаление слабо отражается на электроповерхностных свойствах изученных биокolloидов. Отметим корреляцию между рассмотренной выше максимальной гидрофобностью поверхности коллоидов гетеротрофных биоценозов (см. рис. 2, позиции

2, образцы В, Г) и их минимальным зарядом (см. рис.3, кривые 3, 4). Путем экстраполяции приведенных кривых на ось абсцисс находим, что точка нулевого заряда иловых коллоидов соответствует величине рН ~ 2,5. Это согласуется с результатами изучения рН-зависимости ζ -потенциала активного ила методами электроосмоса [9] и электродиализа с осаждением биофлоков на ионообменных мембранах [8].

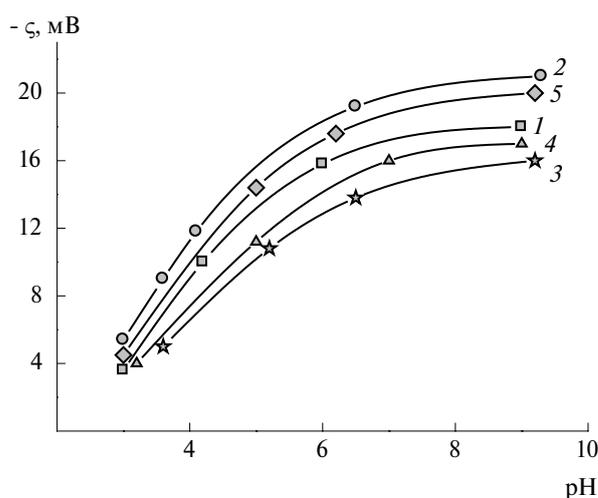


Рис. 3. рН-зависимость ζ -потенциала иловых коллоидов при инкубации в различных условиях: 1 – 5 – иловые коллоиды после экспозиции соответственно в дистиллированной воде, в растворе HCl, в условиях гетеротрофных (алкалигенного и ацидогенного) и хемотрофных биоценозов.

Форма кривых рН-зависимости ζ -потенциала позволяет предположить, что за формирование заряда изученных коллоидов при различных условиях инкубации ответственны кислотные, главным образом, карбоксильные группы [5, 6].

Выводы. В результате удаления тяжелых металлов из иловых золей после биологической очистки бытовых сточных вод происходит изменение их коллоидно-химических свойств, наиболее существенное в биологических гетеротрофных процессах: гидрофобизация поверхности биокolloидов, снижение их отрицательного заряда, значительное превышение скорости седиментации по сравнению с химическими процессами. Биовыщелачивание ТМ с участием гетеротрофных биоценозов одновременно с детоксикацией илов обеспечивает их эффективное концентрирование, обогащение биоэлементами, экологически

значимыми микроорганизмами и возможность использования в качестве удобрения для растениеводства.

Резюме. Вивчено зміну коллоїдно-хімічних властивостей природного мулового золю, що утворюється після біологічної очистки побутових стічних вод, в процесах вилуговування важких металів під дією метаболізуючих гетеротрофних (ацидогенних і алкалігенних) і хемотрофних біоценозів. Встановлено, що при біовилуговуванні металів за участю гетеротрофів відбувається гідрофобізація мулових колоїдів і зниження їх негативного заряду. Вилуговування важких металів призводить до дестабілізації мулового золю, максимальної в біологічних процесах. Екзополісахариди, істотно стабілізуючі муловий золь, слабо впливають на його стійкість після вилуговування важких металів.

G.N. Nikovskaya, K.V. Kalinichenko, Y.P. Boyko

CHANGING OF SURFACE PROPERTIES OF AKTIVATED SLUDGE AFTER LEACHING OF HEAVY METALS

Summary

The changing in colloid-chemical properties of natural sludge sol after biological treatment of waste water in the processes of heavy metals leaching under the action of metabolizing heterotrophic (acidogeneous and alkaligeneous) and chemotrophic biocenoses is studied. It is established that under metals bioleaching with heterotrophes participation sludge colloids hydrophobization and their negative charge reducing take place. The leaching of heavy metals leads to destabilization of the sol sludge, maximal in biological processes. Exopolysaccharides significantly stabilizing the sol sludge has little effect on its stability after the leaching of heavy metals.

Список использованной литературы

- [1] *Nikovskaya G.M., Kalinichenko K.V., Legenchuk A.V., Ul'berg Z.R.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N5. – P. 333– 338.
- [2] *McClellan K., Halden R.U.* // Water Res. – 2010. – **44**, N 2. – P. 658 – 668.

- [3] *Nikovskaya G.M., Kalinichenko K.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N2. – P. 140 – 150.
- [4] *Shooper F., Tyagi R.D.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1996. – **45**. – P. 440 – 446.
- [5] *Стабникова Е.В., Гордиенко А.С., Ксенофонтов Б.С.* Взаимодействие клеток с поверхностью раздела жидкость – газ. – К.: Наук. думка, 1991. – 196 с.
- [6] *Подольская В.И., Ермоленко А.И., Якубенко Л.Н., Ульберг З.Р.* // Коллоид. журн. – 2003. – **65**, №4. – С. 524 – 529.
- [7] *Тажобаева С.М., Мусабеков К.Б., Образымбетова А.Б., Жубаева А.А.* // Там же. – 2003. – **65**, №1. – С. 132 – 135.
- [8] *Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Борисова Е.Н.* // Там же. – 2004. – **66**, №5. – С. 623 – 628.
- [9] *Владыченский С.А.* // Там же. – 1947. – **9**, №1. – С. 23 – 28.
- [10] *Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Коваль Л.А.* // Там же. – 2001. – **63**, № 6. – С. 820 – 824.
- [11] *Бойко Ю.П., Алексеев О.Л., Овчаренко Ф.Д.* // Там же. – 1977. – **39**, №3. – С. 433 – 437.
- [12] *Экспериментальная микробиология* / Под ред. С.В. Бырдарова. – София: Медицина и физ-ра, 1965. – 486 с.
- [13] *Кузьменко М.И.* // Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике / Под ред. А.В. Топачевского – К.: Наук. думка, 1975. – С. 143 – 145.
- [14] *Баран А.А., Тесленко А.Я.* Флокулянты в биотехнологии. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
- [15] *Борецкая М.А., Козлова И.П.* // Микробиол. журн. – 2007. – **69**, №4. – С. 40 – 44.
- [16] *Пирог Т.П., Гринберг Т.О., Малашенко Ю.Р.* // Там же. – 2002. – **64**, № 3. – С. 81 – 94.
- [17] *Гречушкина Н.Н.* Промышленная микробиология / Под ред. Н.С. Егорова. – М.: Высш. шк., 1983. – С. 389 – 399.
- [18] *Sponza D.T.* // Proc. Biochemy. – 2002. – **37**, N 9. – P. 983 – 998.

Поступила в редакцию 10.05.2012 г.