

**С.И. Фролова**

Пермский государственный университет

**Г.А. Козлова**

Пермский государственный технический университет

**ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНЫЙ ИЛ  
ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД В РЕЖИМЕ  
ПРОДЛЕННОЙ АЭРАЦИИ**

*Рассмотрен процесс аэробной биохимической очистки промышленных сточных вод в режиме продленной аэрации. Исследовано влияние тяжелых металлов на эффективность очистки сточных вод активным илом в условиях нормальной эксплуатации и залповых нагрузок.*

Различные модификации очистки сточных вод (СВ) активным илом (АИ) в системе биологических очистных сооружений являются самыми распространенными и по производительности наиболее совершенными среди процессов очистки городских и промышленных стоков сложного химического состава [1]. Вместе с тем традиционно используемые методы биологической очистки СВ приводят к образованию значительного количества генерируемого ила. Проблема избыточного ила считается одной из наиболее серьезных проблем, с которыми сталкиваются при обработке СВ активным илом.

Уже в ближайшее время применяемые на сегодняшний день способы захоронения осадков, вывоз на полигоны и даже сельскохозяйственное использование не будут допускаться законодательством ЕС. Авторы обзора [2] считают, что идеальный путь решения связанных с илом проблем – скорее уменьшение продукции ила в процессе очистки сточных вод, чем последующая обработка генерированного ила.

Одним из перспективных путей минимизации избыточного ила является комплексное применение периодического полунепрерывного режима (SBR) и продленной аэрации [3, 4]. В этом случае существует возможность ведения процесса аэробной биологической очистки СВ

активным илом без накопления и удаления избытка иловой продукции. При этом повышается эффективность очистки СВ с органическими загрязнителями разного уровня (ХПК от нескольких тысяч до нескольких сотен миллиграммов  $O_2$  на кубический дециметр). Однако, поскольку городские стоки формируются из хозяйственно-бытовых и производственных вод, в ряде случаев очистные сооружения испытывают перегрузку по мощности и различным токсикантам, в частности тяжелым металлам [5, 6].

Целью настоящих исследований являлось изучение влияния тяжелых металлов на активный ил и эффективность аэробной биологической очистки СВ в режиме длительной аэрации.

Экспериментальные исследования проводили в лабораторных условиях на модельной установке (рис. 1) с использованием реальной СВ – смеси хозяйственных и промышленных стоков, поступающей на городские очистные сооружения.

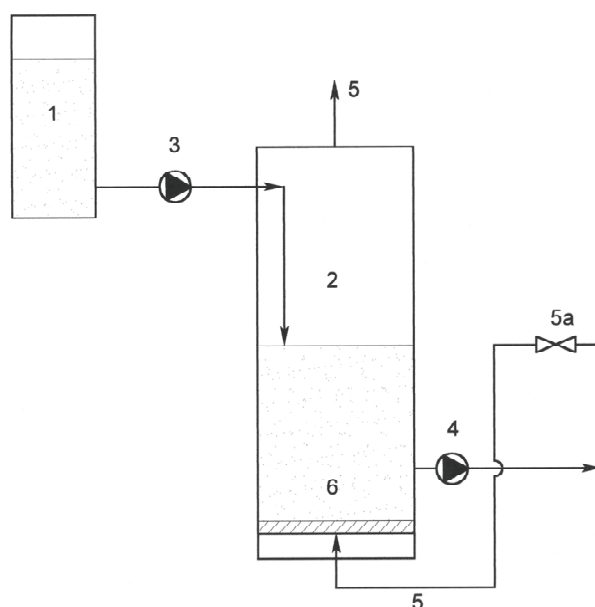


Рис. 1. Схема лабораторной установки биологической очистки сточных вод активным илом в режиме продленной аэрации: 1 – емкость для сточной воды (субстрата); 2 – реактор; 3 – насос для подачи субстрата; 4 – насос для отвода очищенной воды; 5 – линия воздуха; 5a – вентиль подачи воздуха; 6 – диффузор подаваемого воздуха

Технология очистки предусматривала обработку образцов СВ по 48-часовой программе в режиме продленной аэрации (РПА). Полный цикл питания ила складывался из двух фаз: высокой концентрации субстрата – фаза интенсивного питания и отсутствия субстрата – фаза голодания, т.е. эндогенного питания [1, 7, 8]. Очистка СВ осуществлялась в реакторе периодического действия при циклическом полунепрерывном режиме [7].

Стадии рабочего цикла реактора и их продолжительность:

заполнение реактора субстратом (аноксическая фаза без аэрации) .....	2,0 ч
аэрация иловой смеси.....	43,5 ч
осаждение АИ (отсутствие аэрации) .....	2,0 ч
слив очищенной воды .....	0,5 ч

Аэрация и интенсивное перемешивание иловой смеси осуществляли с помощью барботажа воздухом со скоростью подачи кислорода до 10 см<sup>3</sup>/с, рН испытанных растворов СВ колебалась в пределах 6,36–7,15, температура в реакторах составляла 20–22 °С.

Изучение воздействия металлов на эффективность функционирования активного ила проводили в два этапа.

На первом этапе в исходную СВ добавляли раствор CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O до концентрации Cu<sup>2+</sup>, равной 10 мг/дм<sup>3</sup>. Испытания проводили в течение 4 месяцев работы системы биоочистки СВ (контроль – СВ без дополнительного введения сульфата меди). Величины ХПК поступающей на очистку воды – от 172,13 до 386,3 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, ионов Cu<sup>2+</sup> – от 0,056 до 0,13, ионов Fe<sup>2+</sup> – от 2,45 до 9,14 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация активного ила (сухого вещества) в исходном состоянии составляла 7,025 г/дм<sup>3</sup> для контрольного варианта и 5,92 г/дм<sup>3</sup> для опытного варианта.

На втором этапе увеличение концентрации металлов в СВ (Cu<sup>2+</sup> – до 1 мг/дм<sup>3</sup>, Fe<sup>2+</sup> – до 20 мг/дм<sup>3</sup>) проводили периодически (залповые выбросы) на фоне регулярного присутствия ионов этих металлов в СВ (Cu<sup>2+</sup> – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> и Fe<sup>2+</sup> – 1 мг/дм<sup>3</sup>) с циклическостью 8–10 сут на протяжении 5 месяцев. Таким образом, опытные варианты в данном случае были представлены фоновым и залповым субстратами. В контрольном опыте очистке подвергалась реальная сточная вода, обрабатываемая аналогичным образом. Содержание Cu<sup>2+</sup> в поступающей СВ составляло от 0,028 до 0,087, Fe<sup>2+</sup> – от 1,2 до 1,82 мг/дм<sup>3</sup>, ХПК имело значения от 145,0 до 335,7 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Исходная концентрация АИ для всех трех вариантов составила 33,45 г/дм<sup>3</sup>.

Потребление субстрата в ходе эксперимента контролировали по ХПК арбитражным методом [9], а концентрации ионов металлов в образцах измеряли в соответствии с методиками выполнения измерений [10, 11].

Определение микробиологических показателей АИ, изолятов активного ила, выращенных на богатой питательной среде МПБ (культура 1) и на синтетической ацетатной минеральной среде [12] (культура 2) и тест-культур *Acinetobacter calcoaceticus* и *Escherichia coli* проводилось по общепринятым методикам [13].

Общую численность колониеобразующих единиц микроорганизмов активного ила в конце его работы в условиях РПА во всех вариантах определяли посевом на поверхность агаризованной среды. Численность колониеобразующих единиц ( $N$ , кл/см<sup>3</sup>) и количество типов колоний определяли через 4 сут роста культуры в термостате при 30 °С.

На *первом этапе* определяли влияние ионов меди на активный ил и эффективность очистки сточной воды в режиме продленной аэрации.

Интенсивность окислительных процессов по ХПК закономерно совпадала циклами с уровнем очистки воды от ионов меди в контрольном и опытных вариантах.

Следует отметить, что степень снижения ХПК по завершении периода адаптации АИ (около 1,5 мес.) в опытном варианте стала больше контрольного (рис. 2, *a*), прежде всего, видимо, по причине гибели простейших [14].

Как известно, за сутки медь при концентрации ее в субстрате 10 мг/дм<sup>3</sup> и даже 0,1 мг/дм<sup>3</sup> вызывает гибель *Paramecium caudatum* и *Colpidium colpoda* [15]. В то же время для микроорганизмов *Candida utilis* концентрация меди в субстрате 25 мг/дм<sup>3</sup> частично ингибирует клетки и только при 80 мг/дм<sup>3</sup> полностью прекращает их рост [16]. Данные, полученные нами (рис. 3), свидетельствуют о том, что угнетение роста физиологических групп бактерий активного ила не наблюдается и при концентрации в среде ионов меди 20 мг/дм<sup>3</sup>. Численность тест-культур на порядок ниже уже при концентрации ионов металла 1 мг/дм<sup>3</sup>. Более чувствительными из них оказались клетки штамма *Acinetobacter calcoaceticus*, а изоляты бактерий активного ила, выращенные на ацетатно-минеральной среде (культура 2) проявили высокую адаптацию к ионам меди (даже при концентрации в среде меди 100 мг/дм<sup>3</sup> их численность составила  $2,8 \cdot 10^8$  кл/см<sup>3</sup>), а для других микроорганизмов эта концентрация оказалась бактериостазной.

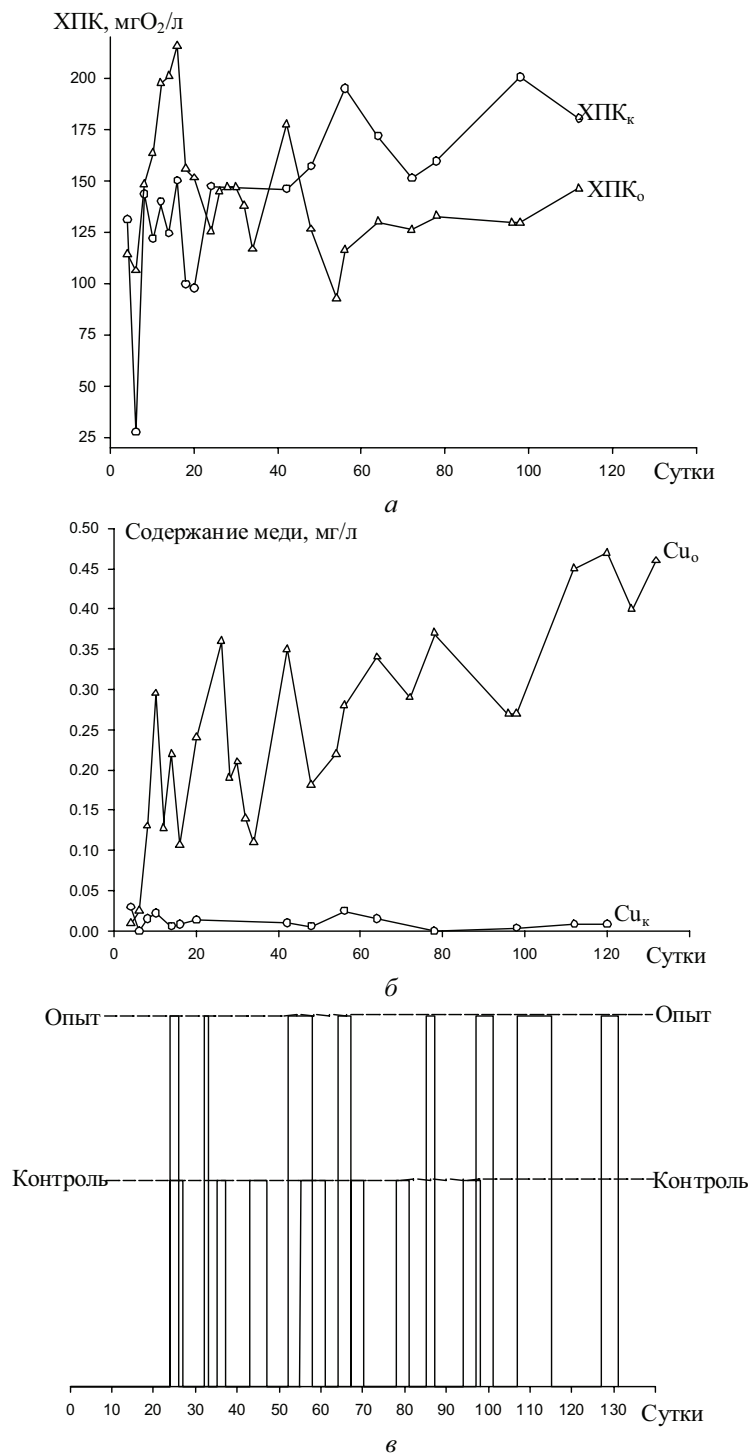


Рис. 2. Изменение величины ХПК (а), содержания Cu (б) и время появления и продолжительность существования зооглеев (в) в обработанных водах (о – опытный вариант Cu – 10 мг/дм<sup>3</sup>; к – контрольный опыт)

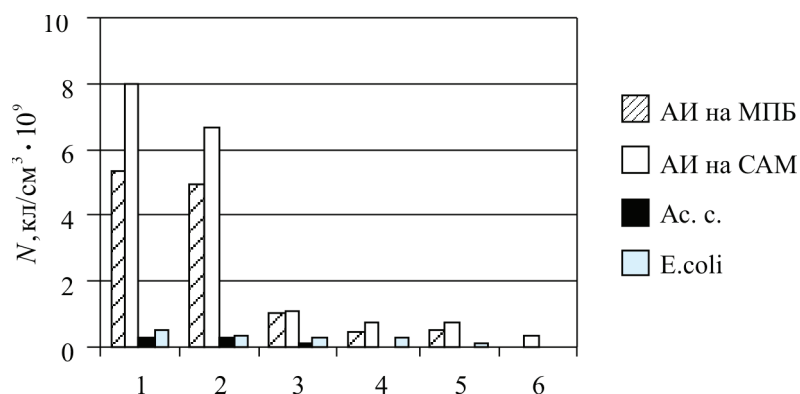


Рис. 3. Сравнительная характеристика влияния меди на рост различных культур микроорганизмов (на оси абсцисс – концентрация меди, мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 100)

Нами установлено, что концентрация меди в сточной воде на уровне 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (контрольный вариант) не вызывает изменения в эффективности очистки СВ активным илом. Очищенная вода содержала медь на уровне ПДС (0,03 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 2, б). Накопление меди происходило в АИ и за 132 сут составило 8,5 мг/г сухого ила, что согласуется с данными [17]. Видимо, это предельная концентрация накопления меди в активном иле. Наряду с этим, в АИ увеличилось содержание и другого металла: железо возросло в 2,6 раза. Скорее всего, высокое содержание в субстрате меди способствует выбросу из клетки полисахаридов, связывающих металлы в комплексы. Это косвенно подтверждает контрольный опыт, где АИ практически не аккумулировал металлы в сравнении с исходным состоянием ила (табл. 1).

Наблюдалось циклическое относительное ухудшение качества очистки воды от ионов меди в опытном варианте (Cu – 10 мг/дм<sup>3</sup>) особенно в первой половине испытываемого срока (65–70 сут), что совпадало с образованием «зооглеев – флонов» (рис. 2, в). Эта зооглейная масса в своей основе полисахаридной природы [18], образуя более крупные скопления, по всей видимости, уменьшала физическую поверхность полимеров, сорбирующих ионы металла. В последующих циклах, где образование «флонов» не совпадало по времени с качеством очистки СВ, постепенно с меньшей продолжительностью цикла нарастало содержание меди в очищенной воде. Последнее свидетельствует об изменении физиологической активности микроорганизмов активного ила и его видового состава [19, 20], что подтвердилось на втором этапе наших исследований.

Таблица 1

**Физические показатели активного ила и содержание в нем металлов при очистке СВ в условиях РПА за 132 сут**

Показатели	Первый этап		Второй этап		
	Контр. вариант	Опытный вариант	Контр. вариант	Фоновый вариант	Залповые конц-ции
<i>Исходные параметры</i>					
Концентрация (сухого) ила, мг/дм <sup>3</sup>	7,02	5,92	33,45	33,45	33,45
Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г	114	135	30	30	30
Содержание Си, мг/г сухого ила	0,3365	0,33	0,256	0,256	0,256
Содержание Fe, мг/г сухого ила	13,89	0,83	9,92	9,92	9,92
<i>Конечные параметры</i>					
Концентрация (сухого) ила, мг/дм <sup>3</sup>	28,83	19,15	54,56	46,87	43,78
Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г	35	53	18	27	23
Содержание Си, мг/г сухого ила	0,0305	8,559	0,19	0,8	2,5
Содержание Fe, мг/г сухого ила	4,164	10,815	12,2	8,3	6,73
Степень концентрирования металла в АИ:					
• меди:					
к контролю	1,0	281,0	1,0	4,21	13,158
к исходному	0,0905	25,94	1,347	3,125	9,766
• железа:					
к контролю	1,0	8,597	1,0	0,681	0,552
к исходному	0,3	13,03	1,23	0,837	0,678

Авторы работ [16, 21–23] по токсичному воздействию на микроорганизмы металлов на повышенном фоне ионов железа отдают ему приоритет перед ионами меди. Вероятность снижения степени очистки СВ от меди в условиях высокого фона содержания железа изучалась на втором этапе исследований.

*Второй этап* исследований был направлен на определение эффективности очистки сточных вод от ионов меди и железа при периодических (залповых) концентрациях: меди – 1 мг/ дм<sup>3</sup>, железа – 20 мг/ дм<sup>3</sup> на фоне регулярного присутствия в СВ этих металлов (Си – 0,2 мг/ дм<sup>3</sup>; Fe – 1 мг/дм<sup>3</sup>). Как показал эксперимент, присутствие ионов железа в сточной воде в концентрациях до 10 мг/ дм<sup>3</sup> не оказывает отрицательного влияния на качество очистки воды от металлов, если со-

держание меди в обрабатываемой воде не превышает  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . В этих условиях биологическая очистка СВ методом продленной аэрации оказывается работоспособной практически бесконечно долгое время.

При повышенных концентрациях металлов в воде в залповом режиме ( $\text{Cu} - 1 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{Fe} - 20 \text{ мг/дм}^3$ ) с цикличностью в 8–10 дней в очищенной воде наблюдалось низкое содержание железа (до следовых концентраций). Содержание меди в очищенной воде по сравнению с ПДС ( $0,03 \text{ мг/дм}^3$ ) циклично возрастало в 2–2,5 раза в течение первого месяца испытаний. В этот период происходила адаптация активного ила [8] к повышенному содержанию в субстрате металлов. Снижение концентрации меди в очищенной СВ до ПДС произошло в последующий период испытаний (рис. 4, б). Определенной характеристикой физиологических изменений активного ила явилось изменение величины рН очищенной воды, которая монотонно росла с 7,2 до 8,5 в этом режиме питания АИ (рис. 4, в). При этом высокие концентрации металлов в исходной воде несколько снизили величину рН очищенной воды на 0,2–0,25 единицы по сравнению с контрольными вариантами ( $\text{pH}_k$  – без введения меди и железа,  $\text{pH}_\phi$  – с постоянным добавлением  $\text{Cu} - 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{Fe} - 1 \text{ мг/дм}^3$ ).

Активный ил в опыте с залповыми концентрациями металлов накопил меди в 10 раз больше, чем в контрольном опыте (см. табл. 1). Однако накопление железа в опытных вариантах не наблюдалось, но и в обработанной активным илом воде концентрация ионов железа была на уровне чувствительности анализа (менее  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ). Здесь, скорее всего, доминировали физико-химические свойства ионов металлов к образованию нерастворимых соединений и гидроксидных форм [21] над физиологическими свойствами клеток микроорганизмов к сорбции (комплексобразованию) клеточными полимерами этих соединений в среде с рН 7,8–8,2.

Как следует из табл. 1, сорбция гидроксидных форм меди доминирует над сорбцией железа, так как коагуляция гидроксида железа (II) происходит при более высоких рН (более 9,0), а в процессах биосорбции АИ, видимо, происходит замена железа на медь. В условиях аэрации железо (II) окисляется в железо (III), гидроксидные формы которого при  $\text{pH} \geq 7,0$  практически полностью выводят железо в осадок. Не исключается также и образование нерастворимого фосфата железа (III), так как на стадии голодания в режиме продленной аэрации происходит физиологический выброс фосфатов [22, 23].



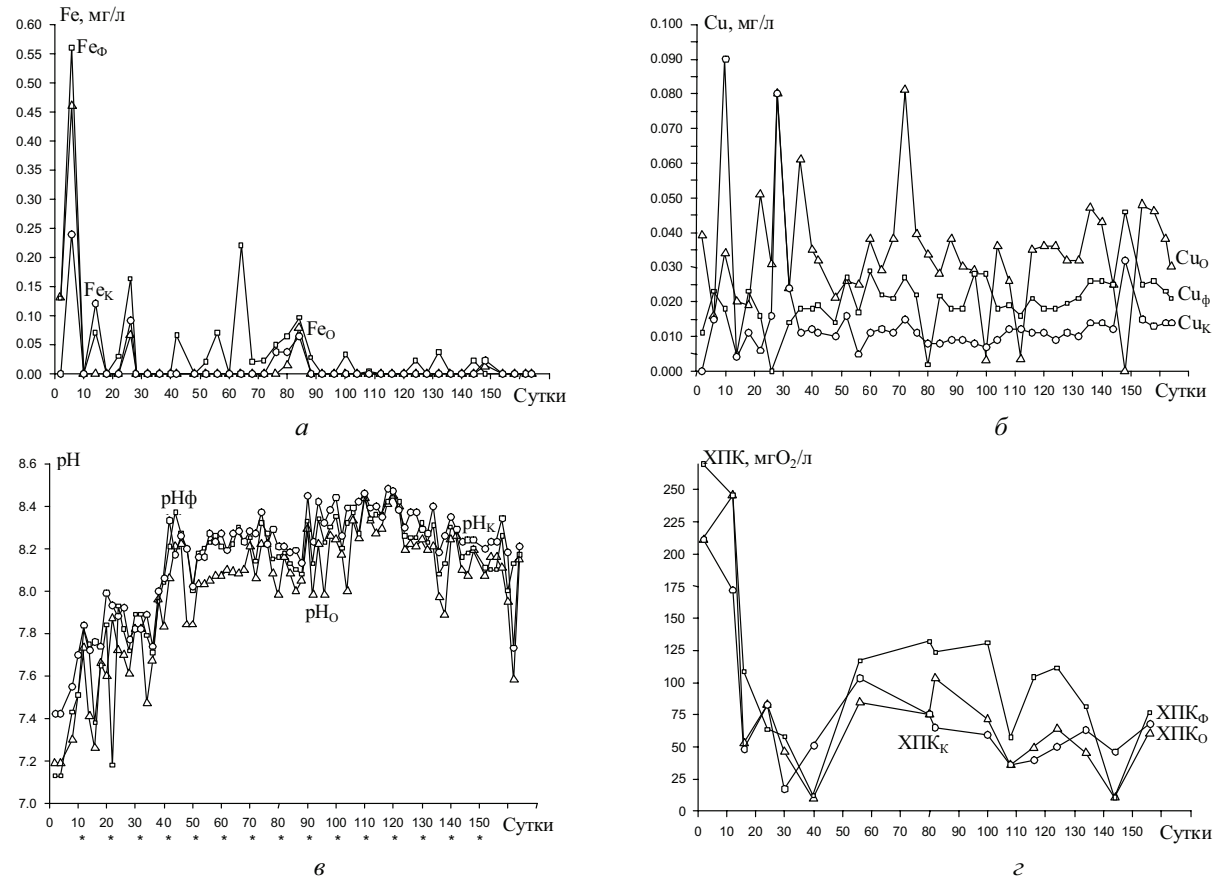


Рис. 4. Изменение содержания Fe (а), Cu (б), величин pH (в), ХПК (г) в обработанных водах (к – контрольный опыт; ф – фоновые концентрации Fe и Cu; о – залповые концентрации Fe и Cu; \* – сутки, в которые вводились залповые концентрации Fe – 20 мг/л и Cu – 1 мг/дм<sup>3</sup>, на фоне Fe – 1 мг/л и Cu – 0,2 мг/л)

Следует отметить, что на первом этапе исследований железо накапливалось в активном иле, но значительно в меньшей степени (примерно в 100 раз), чем медь.

Наряду с этим присутствие металлов в субстрате влияет на физические свойства активного ила также неоднозначно. Активный ил, накапливая металлы, становится плотнее, тяжелее. В то же время активный ил контрольных вариантов (см. табл. 1) оказался плотнее (иловый индекс, содержание сухого вещества).

Результаты проведенных микробиологических исследований отработанного активного ила в этих условиях (табл. 2) свидетельствуют о том, что повышение концентрации ионов меди и железа в сточной воде способствует обеднению видового состава сообщества микроорганизмов АИ. Богатая питательная среда (субстрат) способствует развитию доминирующих типов («генералистов» – более 50 % от общего количества), отличающихся друг от друга. Минеральная бедная среда снижает типовое разнообразие колоний, но один тип их присутствует во всех образцах активного ила испытанных вариантов, являясь типом «генералистов» [18].

Таблица 2

**Микробиологические показатели образцов отработанного  
активного ила в условиях РПА**

Варианты условий работы АИ	Количество микроорганизмов			
	Среда 1		Среда 2	
	численность единиц $M$ , кл/см <sup>3</sup>	количество типов колоний	численность единиц $M$ , кл/см <sup>3</sup>	количество типов колоний
Контрольный	$6,4 \cdot 10^7$	22	$4,7 \cdot 10^7$	19
Фоновый	$1,0 \cdot 10^7$	12	$1,0 \cdot 10^7$	8
Залповые концентрации	$2,0 \cdot 10^8$	4	$2,0 \cdot 10^7$	15

Таким образом, наличие тяжелых металлов меди и железа в сточных водах оказывает непосредственное токсичное действие на активный ил при очистке в режиме продленной аэрации при концентрациях более 10 мг/дм<sup>3</sup>, хотя в сообществе микроорганизмов активного ила есть формы, устойчивые к концентрации в субстрате меди 100 мг/дм<sup>3</sup>. Жизнеспособность клеток микроорганизмов АИ сохраняется при всех испытанных концентрациях металлов в сточных водах, очищаемых

в РПА, в том числе и при периодических залповых концентрациях. Однако степень очистки сточных вод от ионов меди по сравнению с контрольным вариантом ниже.

### Список литературы

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Yu Liu, Joo-Hwa Tay. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process // *Biotechnology Advances*. – 2001. – Vol. 19. – P. 97–107.
3. Денисов А.А. Повышение эффективности и надежности биологической очистки сточных вод // *Обзор. информ. / ВНИИТЭИагропром*. – М., 1989. – 45 с.
4. Получение и культивирование гранул аэробных микроорганизмов в отъемно-доливном процессе очистки сточных вод / Г.И. Шагинурова, А.С. Сироткин, В.М. Емельянов, Т. Эттерер // *Биотехнология*. – 2003. – №3. – С. 80–89.
5. Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. – М.: Химия, 1987. – 160 с.
6. Карелин Я.А., Жуков В.Н., Репин Б.Н. Очистка производственных сточных вод в аэротенках. – М.: Стройиздат, 1973. – 223 с.
7. Gadd G.M. Bioremedial potential of microbial of metal mobilization and immobilization // *Current opinion in biotechnology*. – 2000. – Vol. 11. – P. 271–279.
8. Денисов А.А. Полунепрерывный режим аэробной биологической очистки сточных вод активным илом // *Научные основы производства ветеринарных препаратов: сб. науч. тр.* – М., 1989. – С. 131–145.
9. Пат. 1825484 АЗ SU, МКИ С 02F 3/02. Способ биологической очистки сточных вод / Денисов А.А., Феоктистов В.И. – № 4869389/26; заявл. 27.09.90.
10. ПНД Ф14.1:2.100–97. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титрометрическим методом. – М., 1997.
11. ПНД Ф14.1:2.48–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. – М., 1996.

12. ПНД Ф14.1:2.50–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – М., 1996.
13. Биоаккумуляция теллура бактериальными клетками / А.П. Соломенный, Г.А. Козлова, Ю.Г. Сойфер, Г.А. Чуракова // Химические проблемы защиты окружающей среды: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 1996.
14. Фактор нестабильности в процессе биodeградации / Г.М. Садовская, В.П. Ладыгина, М.И. Теремова, Ю.Л. Гуревич // Биотехнология. – 1995. – № 1–2. – С. 47–49.
15. Трунова О.Н. Биологические факторы самоочищения водоемов сточных вод. – Л., 1979. – 110 с.
16. Савлук О.С., Томашевская И.П., Бахурская Л.П. Антимикробные свойства меди // Химия и технология воды. – 1986. – №6. – С. 65–67.
17. Venkateswerln G., Siverama S.K.S. The mechanism of uptake of cobalt ions by *Neurospora crassa* // *The Foliochemical J.* – 1970. – Vol. 3. – P. 497–502.
18. Aubrif M., Gauthies M., Pesando D. Effects des pollutions chimiques v-a-vic de telemediateurs intervenant dans l'ecologie microbienne et planctonique en milieu marin 2 partie // *Revue internationale oceanographique medicale.* – 1975. – Vol. 37–38. – P. 68–88.
19. Васильев В.Б., Вавилин В.А. Сбалансированный рост популяции бактериальных клеток на сложном субстрате и формирование бактериального сообщества активного ила // *Сер. биол.* – 1992. – № 2. – С. 184–196.
20. Мацкивский В.И., Ефименко В.В. Оценка надежности функционирования активного ила. Возможности использования в технологии биологической очистки сточных вод // *Биологические науки.* – 1991. – № 1. – С. 150–159.
21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
22. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М.: Высшая школа, 1970. – 340 с.
23. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1972. – 477 с.

Получено 6.12.2010