

# Использование кальциево-магниевых МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ на возвратный **АКТИВНЫЙ ИЛ** с целью интенсификации работы биологических очистных сооружений

**Изучено влияние кальциевых материалов на возвратный активный ил, получены данные о выделении тяжелых металлов, рассмотрены возможности использования кислотно-щелочных сред.**

## Введение

**И**спользование метода биологической очистки сточных вод во всем мире весьма распространено [1] метод очистки достаточно эффективен, позволяет достигать на выходе санитарные нормы содержания вредных веществ. Биологический метод подходит для очистки стоков в городах с различной плотностью населения, экономически и экологически приоритетен. Метод, основанный на взаимодействии активного ила и загрязняющих веществ в сточной воде, имеет ряд преимуществ и недостатков. К важнейшим недостаткам можно отнести возможное вторичное загрязнение воды фосфатами, выделяемыми микроорганизмами возвратного активного ила во время отстаивания [2] во вторичном отстойнике и на стадии рециклинга. Помимо фосфатов, микроорганизмы возвратного активного ила могут быть перенасыщены тяжелыми металлами (ТМ) за счет их поглощения поверхностью клеток, физического и химического взаимодействия из поступающей на очистку воды [3]. Вследствие этого ухудшаются ассимиляционные свойства ила, снижается эффективность биологических очистных сооружений. Кроме того, из-за загрязнения ила ТМ осложняется решение проблем утилизации избыточных илов. Согласно литературным сведениям в настоящее время в мире наиболее распространено депонирование избыточных илов и осадков

**А.М. Дрегуло\***,  
аспирант факультета  
прикладной химии  
и экологии, ФГБОУ  
ВПО Санкт-  
Петербургский  
государственный  
университет  
технологии и дизайна

сточных вод. На рекультивацию, реконструкцию и строительство полигонов и накопителей осадков затрачивается более 20 % от всех средств, затрачиваемых на мероприятия в сфере обращения с отходами, в то время как на переработку осадков выделяется лишь 2 % [4]. Из общего количества избыточных илов и осадков в России в качестве удобрения в сельском хозяйстве используется лишь 1,5 %, а в качестве кормовых добавок всего 0,01 % [5].

В РФ и за рубежом были предложены различные способы обезвреживания твердых фаз, включая использование кальциевых материалов [6], магнитную обработку [7], извлечение ТМ из избыточных илов гуминовыми препаратами, применение природных хелатообразующих веществ с молекулярной массой от 300 до 105 и нерегулярной структурой. Все они направлены на извлечение ТМ из осадков, илов и шламов для использования их в качестве удобрения в сельском хозяйстве [8], применимы к илам с достаточно высокими концентрациями ТМ. Очень мало сведений о применении указанных методов к илам со сравнительно малым содержанием ТМ.

Сведений об извлечении ТМ из возвратного активного ила с целью интенсификации работы биологических очистных сооружений в литературе не обнаружено.

Одним из условий жизнедеятельности микроорганизмов возвратного активного ила является метаболическая регуляция, характерная, в первую очередь, для клеток микроорганизмов за счет резервирования в них

\* Адрес для корреспонденции: Adregulo@bk.ru

большого количества запаса веществ разного состава. Развитие клеток микроорганизмов зависит от постоянно меняющихся условий существования, от наличия жизненно необходимых метаболитов. В любой момент, благоприятный для роста и развития микроорганизмов, эти резервы должны использоваться, давая жизнь новым поколениям. В клетках микроорганизмов часто, особенно в стационарную фазу развития, накапливаются гранулы, состоящие из таких биополимеров, как гликоген, поли-β-оксимасляная кислота, полифосфаты. В живых клетках полифосфаты присутствуют в виде солей тех или иных ионов металлов (кальция, магния, калия и т.д.). Их можно рассматривать как резервы этих ионов и в этой связи можно предположить, что они в природе обладают ионообменными свойствами, за счет чего регулируется уровень содержания тех или иных катионов в клетках.

## Материалы и методы исследования

**И**нтенсификация работы очистных сооружений по обезвреживанию сточных вод от ТМ может быть осуществлена путем извлечения их из возвратного ила с помощью кальциево-магниевых малорастворимых солей.

При добавлении гипсовой крошки в дозе 0,5 г на 100 мл иловой суспензии при аэрации и перемешивании в течение 60 мин из возвратного активного ила выделяются в водную фазу ТМ, замещаемые ионами кальция и магния (табл. 1, 3).

Анализ содержания тяжелых металлов в воде и илах производился атомно-адсорбционным методом на приборе МГА-915.

## Результаты и их обсуждение

**П**ри использовании обработанного гипсовой крошкой возвратного ила на стадии очистки сточной воды, степень очистки исходной воды по железу возрастает на 42 %, меди на 20 %, никеля на 37 %. Содержание ТМ в обработанном иле значительно меньше, чем в исходном (табл. 2). В сухом веществе возвратного ила существенно изменяется содержание ТМ, что и оказывает соответствующее влияние на повышение эффективности биологической очистки исходной воды. Необходимо отметить, что при введении гипсовой крошки возрастает содержание кальция как в водной фазе, так и в возвратном иле.

**Таблица 1**

Содержание тяжелых металлов (%) в водной фазе до и после обработки возвратным активным илом и илом, обработанным гипсовой крошкой

Показатели	Исходная вода	Вода после биологической очистки	Исходная вода после обработки обезвреженным илом
	Концентрация мг/дм <sup>3</sup>		
Железо общее	2,60±0,57	1,70±0,37	0,14±0,4
Медь	0,013±0,004	0,011±0,0061	0,02±0,006
Цинк	0,055±0,02	0,017±0,005	0,039±0,01
Марганец	0,071±0,02	0,088±0,02	0,018±0,045
Никель	0,012±0,03	0,006±0,002	0,006±0,002

**Таблица 2**

Содержание тяжелых металлов в твердой сухой фазе возвратного активного ила и ила, обработанного гипсовой крошкой

Показатели	Исходный возвратный ил	Возвратный ил, обработанный гипсовой крошкой
	мг/кг	
Железо общее (%)	7,06 ± 0,03	4,03 ± 0,02
Медь	159 ± 1,8	144 ± 2,0
Цинк	928 ± 6,5	591 ± 5,3
Марганец	543 ± 5,5	294 ± 4,0
Никель	8,7 ± 1,7	1,2 ± 1,0

При обработке возвратного ила доломитовой мукой в условиях, что и с гипсовой крошкой при аэрации и перемешивании, степень очистки исходной воды по меди 7 %, цинка 20 %, марганца 17 % эффективней обычной биологической очистки. Сравнивая полученные данные обработки возвратного ила гипсовой крошкой и доломитовой мукой, видна разница в замещении ионов ТМ возвратным илом применительно к каждому материалу. Так, например, при обработке гипсовой крошкой эффективно удаляется железо (на 42 %), медь (на 20 %), никель (на 37 %), при обработке доломитовой мукой эффективно удаляется цинк (на 20 %), марганец (на 17 %), что свидетельствует о возможном использовании и комбинировании в применении этих материалов.

Замещение ТМ на кальций происходит вследствие того, что ионы кальция связываются с полярными группами отрицательно заряженной цепи спирали полифосфатов, состоящей из поли-β-оксимасляной кислоты, т.е. ионы кальция являются «родными» ионами при образовании цепи спирали

**Таблица 3**

Результаты извлечения тяжелых металлов из водной фазы возвратным активным илом и илом, обработанным доломитовой мукой

Показатели	Исходная вода	Вода после биологической очистки	Исходная вода после обработки обезвреженным илом
	Концентрация мг/дм <sup>3</sup>		
Железо общее(%)	4,00 ± 0,88	0,22 ± 0,07	0,35 ± 0,10
Медь	0,019 ± 0,05	0,027 ± 0,001	0,026 ± 0,001
Цинк	0,08 ± 0,023	0,46 ± 0,015	0,04 ± 0,01
Марганец	0,19 ± 0,05	0,033 ± 0,01	0,03 ± 0,009
Никель	0,01 ± 0,001	0,006 ± 0,002	0,002 ± 0,002

**Таблица 4**

Наличие тяжелых металлов в сухой фазе возвратного активного ила и возвратного ила, обработанным доломитовой мукой

Показатели	Исходный возвратный ил	Возвратный ил обработанный доломитовой мукой
	Концентрация мг/дм <sup>3</sup>	
Железо общее %	8,4 ± 0,4	3,18 ± 0,02
Медь	153 ± 1,9	93 ± 2,4
Цинк	809 ± 6,0	322 ± 4,1
Марганец	532 ± 6,0	396 ± 4,2
Никель	0,31 ± 0,01	0,083 ± 0,002

полифосфатов [10]. Спираль поли-β-оксимасляной кислоты имеет разные стороны – «каналы», через которые проникают ионы кальция и ионы ТМ из клетки и внутрь ее – наружу ориентированы гидрофобные (отталкивающие воду и имеющие большое сродство с жироподобными элементами биомембраны части молекулы, а внутрь – полярные оксигруппы. Ионы кальция и ионы магния, как наиболее схожего с кальцием, являются приоритетными за счет селективности микроорганизмов к другим

**Таблица 5**

Влияние pH на содержание тяжелых металлов мг/кг в возвратном активном иле

Показатели	pH 12	pH 10,2	pH 8,0	pH 7,5	pH 6,8	pH 4,3	pH 2,2
Железо общее	6,0 ± 0,03	6,3 ± 0,07	7,03 ± 0,04	7,07 ± 0,04	6,5 ± 0,03	6,5 ± 0,03	6,4 ± 0,037
Медь	63 ± 2,23	121 ± 2,8	107 ± 2,37	92 ± 2,4	100 ± 2,18	110 ± 2,1	65 ± 2,63
Цинк	358 ± 4,0	1141 ± 7,6	1084 ± 8,2	1122 ± 8,36	1200 ± 7,26	808 ± 6,12	778 ± 4,5
Марганец	156 ± 3,4	354 ± 9,11	556 ± 6,09	553 ± 6,04	453 ± 5,11	190 ± 3,69	178 ± 3,94
Никель	6,9 ± 1,88	5,8 ± 1,1	16,0 ± 2,2	13,0 ± 2,16	6,0 ± 1,9	6,0 ± 1,82	5,94 ± 2,28

металлам, поэтому и происходит одна из стадий внутриклеточного ионного обмена. При таком способе замещения не возникает негативной нагрузки на микроорганизмы активного ила. Об этом свидетельствует то, что попадая в среду неочищенных стоков обработанный ил начинает активно заменять полученные ионы кальция и магния на ионы ТМ.

Концентрации ТМ в твердой фазе возвратного активного ила, обработанного гипсовой крошкой или доломитовой мукой (табл. 2, 4), подтверждают эффективность предложенного способа обработки обезвреживания и утилизации возвратных илов.

Одним из путей увеличения эффективности извлечения ТМ при использовании кальциево-магневых материалов возможно изменение pH среды активного ила (табл. 5).

Результаты исследования свидетельствуют о малой эффективности извлечения ТМ из возвратных илов в интервале pH 6,8-8,0. При значительных изменениях pH в щелочную (10,2) или кислую сторону (4,3) происходит выделение ТМ, которые ингибируют жизнедеятельность микроорганизмов возвратного ила. При pH, близких к значениям 2,2 и 12, выделение ТМ увеличивается, ил мгновенно вспухает, что делает совершенно не допустимым использование подобных сред при осуществлении процесса.

## Заключение

**И**ммобилизация микроорганизмов на твердых поверхностях кальциево-магневых материалов, при их использовании в качестве источника питания и ионообменника, создает возможность замены ТМ на кальций и магний в микроорганизмах и выделения ТМ в водную фазу, не ингибируя жизнедеятельность микроорганизмов. Данный метод воздействия на возвратный активный ил поможет существенно сократить затраты на дорогостоящие химреагенты при очистке стоков, повысить качество очистки, значительно снизить выделение ТМ из активного ила в водную фазу на стадии рециклинга, что положительно скажется на качестве окружающей среде.

При таком подходе возможно не только обеспечение высокого уровня очистки сточных вод от ТМ, но и к приведению соответствия качества обезвреживания илов и осадков требованиям санитарных норм, превращению их из экологически опасных отходов в ценный продукт.

### Литература

1. Карелин Я.А. Биохимическая очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности / Я.А. Карелин, М.: Пищевая промышленность, 1974. С. 21-24.
2. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос 2003. 210 с.
3. Экологический фактор в водопользовании / В.Л. Васильев, В.В. Плюхина // Использование и охрана природных ресурсов России. 2001. № 5. С. 58-63.
4. Бикбулатов И.Х. Хранилище реактор для избыточного активного ила, сырых осадков и шламов / И.Х. Бикбулатов, А.К. Шарипов // Инженерная экология. 2000. №5 С 47-52.
5. Пат. 2220923 РФ / Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы Панов В.П., Зыкова И.В., Макашова Т.Г., Панова Н.Е. Заявлено 05.04.2002. Опубликовано 10.01.2004, Бюл. № 1.

### Ключевые слова:

биологическая  
очистка сточных вод,  
тяжелые металлы,  
возвратный  
активный ил

6. Панов В.П. Тяжелые металлы: промышленность и защита окружающей среды / В.П. Панов, И.В. Зыкова, С.А. Чекренев // Химические волокна. 2008. № 3. С. 55-59.
7. Скворцов Л.С. Обезвреживание и обеззараживание избыточного ила канализационных очистных сооружений для получения экологически безопасных органических удобрений / Л.С. Скворцов, В.Я. Варшавский // Чистый город. 2006. № 1. С. 42-44.
8. Торунова М.Н. Обезвреживание и утилизация осадков сточных вод городских очистных сооружений / М.Н. Торунова, В.В. Исаев, Б.А. Бакоев // Экология и промышленность России. 1998. Август. С. 18-20.
9. Панов В.П. Аккумуляция тяжелых металлов активным илом биологических очистных сооружений / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева // Материалы Юбилейной НТМК. Санкт-Петербург. 2000. Ч. 2. С. 16-17.
10. Кулаев И.С. Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология / И.С. Кулаев, В.М. Вагабов, Т.В. Кулаковская М.: Научный мир, 2005. 77 с.



A.M. Dregulo

## CALCIUM MATERIALS FOR INTENSIFICATION OF BIOLOGICAL TREATMENT PLANTS

The effect of calcium materials on return activated sludge has been studied. Data on the allocation of

heavy metals, and the possibility of using the acid-alkaline mediums have been presented.

**Key words:** biological wastewater treatment, heavy metals, return activated sludge