



УДК 628.355,544.77.032,544.722.1,544.638

К. В. Калініченко, Г. М. Ніковська, З. Р. Ульберг

Поверхневі властивості та стійкість мулових колоїдних систем в процесах екстракції важких металів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. І. Тарасевичем)

Зіставлено вплив біологічної та хімічної екстракції важких металів на фізико-хімічні властивості мулових біоколоїдів і стійкість концентрованих мулових суспензій, що утворені на станції біологічного очищення муніципальних стічних вод. Встановлено, що найбільш значні зміни відбуваються в біологічному гетеротрофному процесі: збільшення органічної компоненти на ~10%; гідрофобізація поверхні біоколоїдів; зниження їх негативного заряду; підвищення швидкості седиментації в 10–20 разів у порівнянні з хімічними процесами.

В результаті поширеного біологічного очищення муніципальних стічних вод у всьому світі щорічно утворюються мільйони тонн забруднених важкими металами стабілізованих (знешкоджених) мулових відходів [1–3]. Вони являють собою седиментаційно стійкі концентровані суспензії, які включають біологічні клітини, їх метаболіти, продукти трансформації забруднень, сполуки важких металів. Утилізація мулових відходів є актуальною проблемою для всього світового співтовариства. Завдяки наявності біоелементів (мікро- і макроелементів, вітамінів, амінокислот тощо), корисних мікроорганізмів та органічної речовини найбільш раціональним є їх використання як добрива після видалення важких металів [4].

У попередніх наших дослідженнях була показана можливість часткового видалення важких металів з мулових осадів у процесах екстракції — хімічної (кислотної) та біологічної (під впливом метаболітів мулових мікроорганізмів) [5]. Залежно від умов експозиції склад і відповідно властивості мулів можуть змінюватися і відображатися на їх удобрювальній цінності. Важливим етапом процесу переробки мулових відходів одночасно з видаленням важких металів є дестабілізація мулової суспензії і концентрування осаду.

Метою роботи було дослідження впливу процесів екстракції важких металів на поверхневі властивості мулових колоїдів і седиментаційну стійкість мулових суспензій.

© К. В. Калініченко, Г. М. Ніковська, З. Р. Ульберг, 2014

Експериментальна частина. Об'єкт дослідження — гетерогенна, багатокомпонентна мулова суспензія з концентрацією твердої фази 25 г/л, яку було відібрано на виході з очисних споруд станції біологічного очищення побутових стічних вод м. Київ.

Гідрофобність біоколоїдів визначали методом контактного кута змочування, електроповерхневі властивості — методом електроосмосу в модифікаціях, що запропоновані для природних колоїдів [6–8]. Зміну концентрації органічної речовини у муловому осаді вивчали гравіметричним методом. Седиментаційну стійкість мулової суспензії оцінювали за швидкістю осадження біоколоїдів з використанням методу турбідиметрії [9, 10]. Вміст мікробних екзополісахаридів у суспензії аналізували антроновим методом.

Результати та їх обговорення. Вихідна мулова суспензія характеризувалася високою стабільністю, яка зберігалася впродовж року. З одного боку, це зумовлено присутністю екзополісахаридів (ЕПС) (5 г/л), що виступають, ймовірно, в ролі стабілізатора мулової колоїдної системи, з іншого — високою концентрацією біоколоїдів (25 г/л за сухою масою), при якій, за даними літератури, починається процес структуроутворення [11, 12].

Згідно з методикою вилуговування металів, необхідне десятиразове розведення мулової суспензії, яке супроводжується її дестабілізацією і седиментацією колоїдів. У досліджуваних мулових колоїдах зконцентровані сполуки важких металів (Zn, Cu, Mn, Ni, Co, Cr, Pb) у концентраціях до 800 мкг/л [13]. Екстракцію важких металів проводили, як описано в роботах [5, 13], у хімічних процесах — дистильованою водою та розчином HCl при рН 2–3, а також у біологічних — під впливом метаболізуючих мікроорганізмів. Специфічна мікробіологічна активність ініціювалася додаванням в мулову суспензію поживних субстратів: елементної сірки — джерела енергії для хемотрофів, що окиснюють її до сірчаної кислоти; глюкози й ацетату — джерел вуглецю та енергії для ацидогенних і алкалігенних гетеротрофів, які окиснюють ці речовини до оксикарбонових кислот і вуглекислоти відповідно. При цьому важкі метали екстрагуються з мулового осаду у вигляді водорозчинних сірчанокислих солей (хемотрофний метаболізм), комплексів з оксикарбоновими кислотами (гетеротрофний ацидогенний вектор метаболізму) і малорозчинних ультраколоїдних частинок гідроксокарбонатів (гетеротрофний алкалігенний вектор метаболізму). Як відомо, ці сполуки важких металів екологічно безпечні [5]. Тривалість хімічного процесу — 2 год; біологічного процесу в хемотрофному режимі — до 30 діб, у гетеротрофних — до 2 діб. Результати хімічного та біологічного вилуговування важких металів на прикладі цинку демонструє табл. 1.

При переробці мулових відходів важливо забезпечити ефективне концентрування біоколоїдів. Вплив умов проведення процесу екстракції важких металів на стабільність мулових суспензій ілюструє рис. 1. Швидкість седиментації мулових колоїдів при біологічній екстракції важких металів (див. *в–д*) вище у 10 і 20 разів, ніж при хімічній (див. *а, б*) — інкубація в дистильованій воді і розчині HCl. У досліджуваному діапазоні рН 2,0–9,0 для

Таблиця 1. Ефективність екстракції (*E*) цинку з мулових осадів у різних умовах експозиції

Елюент	Субстрат	Тривалість, год	рН _t	<i>E</i> , %
				Zn
Дистильована вода	—	2	6,4–6,7	10,0
HCl	—	2	2,0–2,5	83,0
Метаболізуючі мікроорганізми:				
хемотрофи	Сірка	480	2,5–3,0	81,0
гетеротрофи ацидогени	Глюкоза	48	3,5–4,0	80,0
гетеротрофи алкалігени	Ацетат натрію	48	9,2–9,4	78,0

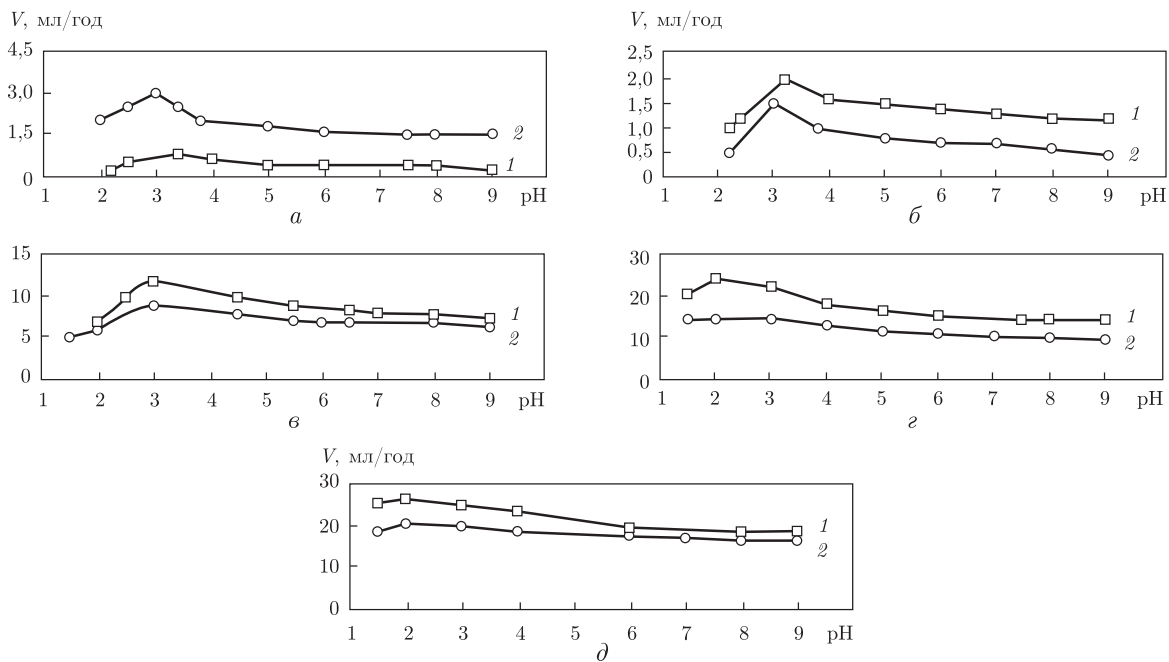


Рис. 1. Вплив рН на швидкість седиментації мулових колоїдів при інкубації в різних умовах: 1 — сирі мулові колоїди, 2 — відмиті від ЕПС центрифугуванням.
 а: інкубація в дистильованій воді; б, в, г, д: відповідно в розчині НСІ, в умовах хемотрофного, гетеротрофного ацидогенного і алкалігенного метаболізму

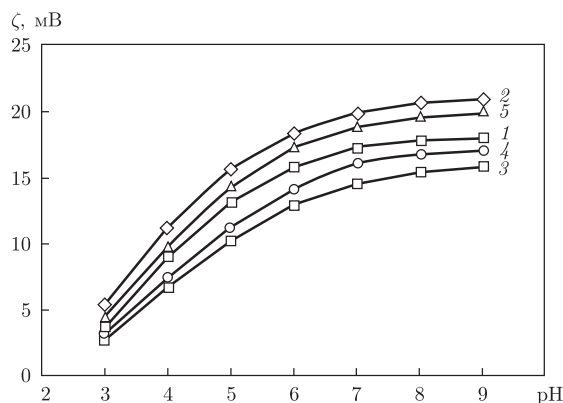


Рис. 2. рН-залежність ζ -потенціалу мулових колоїдів при інкубації в різних умовах: 1... 5 — мулові колоїди після експозиції відповідно в дистильованій воді, в розчині НСІ, в умовах гетеротрофного алкалігенного і ацидогенного, а також хемотрофного метаболізму

всіх систем мало місце підвищення швидкості седиментації в кислому середовищі. Вочевидь, швидкість седиментації мулових колоїдів максимальна при вилюговуванні важких металів під дією гетеротрофних біоценозів, особливо алкалігенів (див. д).

Дослідження електроповерхневих властивостей мулових колоїдів у процесах видалення важких металів проводили у діапазоні рН 3,0–9,0 після звільнення їх від домішок рідкої фази (рис. 2). Криві рН залежності зарядів всіх досліджуваних біоколоїдів характеризувалися монотонним зниженням негативного ζ -потенціалу від ~ 20 при рН 9 до 3 мВ при рН 2,8–3,0. Шляхом екстраполяції наведених кривих на вісь абсцис знаходимо, що точка

ізоелектричного стану мулових колоїдів відповідає рН $\sim 2,5$. Форма кривих рН залежності ζ -потенціалу дозволяє припустити, що за формування поверхневого заряду вивчених колоїдів в різних умовах інкубації відповідальні кислотні, головним чином, карбоксильні групи. ІЧ спектроскопічні дослідження підтвердили цей висновок [14]. Отримані дані вказують на підвищення негативного заряду мулових колоїдів при видаленні позитивно заряджених важких металів. У той самий час при біологічній екстракції металів за участю гетеротрофних біоценозів можна відзначити зниження негативного заряду біоколоїдів у порівнянні з контрольною експозицією в дистильованій воді (див. криві 3, 4 на рис. 2).

У процесах екстракції важких металів з мулових колоїдів відзначено зниження вмісту ЕПС у хімічних процесах у дистильованій воді та розчині НСІ до 1,20 і 1,00 г/л та у біологічних процесах за участю хемотрофних мікроорганізмів та ацидогенних і алкалігенних гетеротрофів до 0,1, 0,45, 0,30 г/л відповідно.

Для оцінки впливу ЕПС на стійкість мулових суспензій було проведено вилучення екзополімерів (шляхом центрифугування) і ресуспендування осадів в аліквоті дистильованої води. Встановлено, що при великих концентраціях ($> 1,00$ г/л) ЕПС грають стабілізуючу роль, при менших — діють як флокулянт (див. рис. 1).

Дослідження гідрофобності сирих, що містять екзополісахариди (табл. 2, рядок 1), і відмитих від ЕПС зразків (рядок 2) мулових колоїдів після видалення металів у різних режимах демонструють підвищення гідрофільності пулу ЕПС (рядок 3) у процесах екстракції металів у порівнянні з контрольною експозицією в дистильованій воді; після звільнення від ЕПС показники гідрофобності мулових колоїдів, інкубованих у розчині НСІ, а також у присутності хемотрофного метаболіту — біогенної H_2SO_4 , — подібні і близькі до θ° контролю. У той самий час виявлено виражену гідрофобізацію поверхні відмитих від ЕПС біоколоїдів при вилуговуванні металів в умовах гетеротрофного метаболізму. Це корелює із зниженням негативного заряду біоколоїдів у порівнянні з контрольною експозицією в дистильованій воді (див. криві 3, 4 на рис. 2) і з найбільшою ефективністю седиментації мулових систем при вилуговуванні металів під дією гетеротрофних мікроорганізмів.

У процесах видалення важких металів у різних режимах відбувається зміна органічної компоненти мулового осаду в порівнянні з вихідним осадом. Отримані результати показали, що муловий осад містить 52,0% органічної речовини; після хімічної (кислотної) екстракції металів — 45,0%; після біологічної екстракції за участю хемотрофів — 31,5%, гетеротрофів — 62,0 — 65,8%. Згідно з вимогами Державного стандарту України щодо осадів стічних вод для сільськогосподарського застосування, вміст органічної речовини має бути не меншим

Таблиця 2. Значення контактного кута змочування біоматеріалу

Зразок	Контактний кут змочування, град		
	1	2	3
Муловий осад	53,0	40,0	25,0
Те саме після хімічної екстракції	45,0	38,0	10,0
Те саме після біологічної екстракції за участю:			
хемотрофів	2,0	36,0	2,0
ацидогенних гетеротрофів	53,5	90,0	5,0
алкалігенних гетеротрофів	30,0	90,0	5,0

Примітка. 1 — суспензія з ЕПС; 2 — те саме, відмите від ЕПС; 3 — пул ЕПС (сконцентрований висушуванням супернатант).

за 40% [15]. Очевидно, що найбільш перспективною є конверсія мулового осаду у добриво під дією гетеротрофних біоценозів.

Таким чином, виконані дослідження показали, що стійкість мулових суспензій обумовлена високою концентрацією твердої фази і мікробних екзополімерів. У процесах біологічної екстракції металів концентрація ЕПС знижується до оптимальних значень для протікання ефективної флокуляції та седиментації мулових колоїдів. Важливу роль у дестабілізації мулової колоїдної системи мають такі фактори, як гідрофобізація поверхні біоколоїдів, зниження їх негативного ζ -потенціалу, що в комплексі з оптимізацією вмісту твердої фази і ЕПС спричинює підвищення швидкості їх седиментації в 10–20 разів у порівнянні з хімічними процесами. Можливість ефективного розділення мулової суспензії та седиментації осаду виключно важлива для створення колоїдно-хімічного процесу кондиціонування та утилізації мулових відходів.

1. Berbecea A., Radulov I., Sala F. Agricultural use of sewage sludge pros and cons // Res. J. Agr. – 2008. – 40, No 2. – P. 15–20.
2. Vesilind P. A., Spinosa L. Part I: Sludge production and characterization. Production and regulations // Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization. – London: IWA Publ., 2001. – P. 3–18.
3. Matthews P. Part II: Options for biosolids utilization and sludge disposal. Agricultural and other land uses // Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization. – London: IWA Publ., 2001. – P. 41–73.
4. Евилевич А. З., Евилевич М. А. Утилизация осадков сточных вод. – Ленинград: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. – 248 с.
5. Никовская Г. Н., Калининченко К. В. Биовыщелачивание тяжелых металлов из иловых осадков биологической очистки муниципальных сточных вод // Химия и технология воды. – 2013. – 35, № 2. – С. 140–150.
6. Тажиббаева С. М., Мусабеков К. Б., Образымбетова А. Б. Поверхностные свойства дрожжевых клеток // Коллоид. журн. – 2003. – 65, № 1. – С. 132–135.
7. Бойко Ю. П., Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д. Методика исследования электроповерхностных свойств высокодисперсных веществ // Там же. – 1977. – 39, № 3. – С. 433–437.
8. Калининченко К. В., Никовская Г. Н., Ульберг З. Р. Изменение поверхностных свойств и устойчивости биокolloидов иловой системы при экстракции тяжелых металлов // Там же. – 2013. – 75, № 3. – С. 304–308.
9. Никовская Г. Н., Ульберг З. Р., Коваль Л. А. Коллоидно-химические процессы в биотехнологии тяжелых металлов из почвы // Там же. – 2001. – 63, № 6. – С. 820–824.
10. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – Москва: Мир, 1972. – 300 с.
11. Новаков И. А., Навроцкий А. В., Дрябина С. С. и др. Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции // Изв. ВолгГТУ. – 2007. – 31, № 5. – С. 116–119.
12. Урьев Н. Б., Кучин И. В. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. – 2004. – 73, № 1. – С. 39–62.
13. Калининченко К. В., Никовская Г. Н., Ульберг З. Р. Биоэкстракция тяжелых металлов из коллоидных иловых систем // Коллоид. журн. – 2012. – 74, № 5. – С. 576–581.
14. Калининченко К. В., Никовская Г. Н., Ульберг З. Р. Состояние тяжелых металлов в иловых коллоидных системах // Доп. НАН України. – 2012. – № 7. – С. 128–131.
15. ДСТУ ТУ 204 України 76–93 “Добрива з осадів стічних вод”.

К. В. Калиниченко, Г. Н. Никовская, З. Р. Ульберг

Поверхностные свойства и устойчивость иловых коллоидных систем в процессах экстракции тяжелых металлов

Сопоставлено влияние биологической и химической экстракции тяжелых металлов на физико-химические свойства иловых биокolloидов и устойчивость концентрированных иловых суспензий, образованных на станции биологической очистки муниципальных сточных вод. Установлено, что наиболее значительные изменения происходят в биологическом гетеротрофном процессе: увеличение органической компоненты на ~10%; гидрофобизация поверхности биокolloидов; снижение их отрицательного заряда; повышение скорости седиментации в 10–20 раз по сравнению с химическими процессами.

K. V. Kalinichenko, G. N. Nikovskaya, Z. R. Ulberg

Surface properties and stability of colloidal sludge systems in the processes of heavy metals extraction

The influences of biological and chemical extractions of heavy metals on the physical and chemical properties of sludge biocolloids and the stability of a concentrated sludge suspension formed on the municipal wastewater biological treatment plant are compared. The most significant changes occur at the biological heterotrophic process, namely: increase of the organic component by ~10%, hydrophobization of biocolloids surface, decrease of their negative charge, and increase of the sedimentation rate by 10–20 times as compared with chemical processes.