

УДК 628.316

ХМАРСКАЯ Л.А., канд. хим. наук, ассистент,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

ДОМАНСКАЯ Л.А., инженер-технолог

Канализационные очистные сооружения Коммунального предприятия

«Алчевское производственное управление водопроводно-коммунального хозяйства», г. Алчевск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНЫЙ ИЛ ОЧИСТНОЙ СТАНЦИИ г. АЛЧЕВСКА

Проведена оценка влияния соединений некоторых тяжелых металлов на свойства биоценоза активного ила очистных сооружений г. Алчевск. Обнаружено, что наибольшей токсичностью среди исследуемых веществ обладают соединения меди (II). Однако при этом медь (II) сульфат показал способность значительно снижать показатель ЛКП (число лактозопозитивных кишечных палочек). Проведена оценка адаптационной способности активного ила к данному виду загрязнений.

Ключевые слова: тяжелые металлы, токсическое воздействие, биологическая активность, активный ил.

The influence of compounds of some heavy metals on the properties of active sludge's biocenosis of Alchevsk treatment facilities was evaluated. It was revealed that copper compounds are the most toxic of the investigated materials. However, the copper (II) sulfate showed the ability to significantly reduce rates of laktozopozitive coliforms' number. The estimation of the adaptive capacity of the activated sludge to this type of pollution was carried out.

Keywords: heavy metals, toxic effect, biological activity, active sludge.

Экологические проблемы промышленности развитых регионов во многом связаны с загрязнением объектов окружающей среды тяжелыми металлами. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдение за которыми обязательно во всех средах. По одной из классификаций на сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы, при этом оценивается их высокая токсичность для живых организмов при относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации [1]. Как результат длительного влияния загрязняющих веществ, содержащих данный вид загрязнителей, на здоровье населения – высокий уровень сердечно-сосудистых, онкологических заболеваний, болезней органов дыхания и пищеварения.

Тяжелые металлы – наиболее распространенная группа токсичных трудноокисляемых загрязнителей, которые содержатся в сточных водах, поступающих на очистные сооружения одного из промышленных городов Луганской области – г. Алчевска. Наличие в Алчевске большого числа промышленных предприятий (коксохимического, металлургического производств, гальванического цеха), а также сети заправок и учреждений бытового обслуживания привело к ежедневному образованию большого объема городских сточных вод, которые представляют собой смесь промышленных и бытовых стоков. При этом объем промышленных стоков зачастую достигает 80 % от общего объема

сточных вод, поступающих на центральные очистные сооружения.

Центральные очистные сооружения представляют классическую схему биологической очистки сточных вод на биофильтрах. Данная технология является устаревшей, и выполнен проект, предусматривающий внедрение системы полной биологической очистки (СПБО). Более 4 лет назад в эксплуатацию была введена экспериментальная очередь СПБО, производительностью 10 % от общей проектной мощности очистных сооружений. Это привело к кардинальному изменению технологического режима: четкое распределения аэробно-анаэробной зон, наличие загрузок, применение реагентов и др., а также условий обитания активного ила и его свойств.

Как правило, в литературе [2] описано действие тяжелых металлов на жизнедеятельность отдельных микроорганизмов, которое изучается в лабораторных условиях без учета условий работы реальных очистных сооружений. Полученные данные о токсичности тех или иных металлов зачастую носят противоречивый характер. Достоверная информация о действии таких веществ на состояние биомассы активного ила, полученная для условий конкретных очистных сооружений, является необходимой и актуальной. Она позволит обеспечить наиболее оптимальные условия для глубокой очистки сточных вод не только г. Алчевск, но и в городах с аналогичной проблемой, связанной с высокой концентрацией не биогенных элементов в воде, подаваемой на биологические очистные сооружения. Полученные результаты позволят в дальнейшем оценивать состояние активного ила при различных ситуациях, а также принимать необходимые меры по восстановлению работоспособности биомассы.

В качестве веществ, моделирующих загрязнения тяжелыми металлами, были использованы соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки «хч». Состав гидробионтов активного ила изучался при помощи метода прямого счета клеток с применением световой микроскопии (микроскоп Bresser BioDiscover 20x-1280x) в препарате, подготовленном на анализируемой пробе воды. Для определения pH среды использовали pH-метр pH-150 МИ. Определение объема ила, осевшего за 30 минут, проводили согласно методике [3]. Содержание лак-

тозоположительных кишечных палочек (показатель ЛКП) определяли титрационным методом.

Жесткость исходной воды составляла 13 мг-экв/л; объем ила по массе составил 2,1; объем ила, осевшего за 30 мин, составил 910 мг/л.

Видовой состав активного ила: эпистилис – 2 б., вортицелла – 2 б., колподоы – 2 б., коловратки – 1 б., мелкие амебы – 1 б., водоросли – 2 б. Состояние биомассы: движущиеся – движения активные; эпистилис, вортицелла: открыты ротовые полости, жгутики находятся в активном движении; форма: бочкообразная, недеформированная, прочно прикреплены к стеблям.

Для изучения влияния загрязняющих веществ на биоценоз станции в лабораторных условиях была создана модельная (пилотная) установка, позволяющая имитировать процесс биохимической очистки, осуществляемый на данных очистных сооружениях. Данная установка включает аэрируемый блок (емкость с расположенными на дне мелкопузырчатыми аэраторами, имитирующая аэротенк с зонами активной нитрификации), позволяющий поддерживать концентрацию растворенного в воде кислорода на уровне не менее $4 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, а также емкость-отстойник (имитация вторичных отстойников).

Токсическое действие исследуемых металлов на биоценоз активного ила, в первую очередь, определяется формой соединения, в которой находится данный металл. Данная информация необходима для дальнейшего изучения взаимодействия таких соединений с химическими и биологическими составляющими биоценоза. В связи с этим в проводимых исследованиях фиксировали исходное соединение металла, а также постоянно контролировали изменения реакции среды. Это позволило рассчитать и построить диаграммы распределения «доля частицы – pH» [4, 5], показывающих форму и долю возможных частиц в растворе, для изучаемых водных систем.

Проведенный ранее исследования на Московских очистных сооружениях показали, что губительное действие на свойства активного ила оказывают концентрации веществ в диапазоне 1–5 мг/дм³. В связи с этим исследования проводились при усредненной концентрации 3 мг/дм³.

Токсическое действие металлов во многом зависит от продолжительности поступления: кратковременный залповый выброс или же сброс сточных вод продолжается на протяжении определенного времени с постоянным ростом концентрации загрязняющих веществ. Разовый кратковременный выброс приводит к стрессовой ситуации. Клетки микроорганизмов не способны быстро и в полном объеме выделять полисахаридный гель, необходимый для защиты от токсичных загрязнений. Это приводит к исчезновению чувствительных к токсинам форм микроорганизмов. Параллельно с этим увеличивается численность нитчатых бактерий,

устойчивых к данному воздействию, однако приводящих к вспуханию ила.

Действие медь (II) сульфата на свойства активного ила оценивали при концентрации 3 мг/л ($1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Как видно из диаграммы распределения (рис. 1), преобладающей формой в условиях эксперимента является аквакомплекс меди (II), значимые же количества малорастворимого медь (II) гидроксида образуются при pH более 7,55 ед.

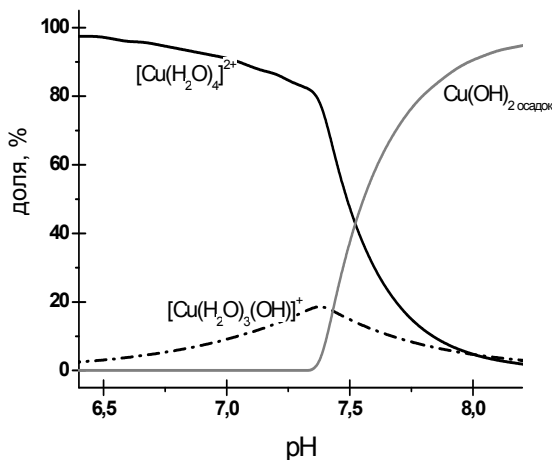


Рис. 1. Диаграмма распределения «доля – pH» для соединений медь(II) (3 мг/л)

Таким образом, основной формой металла, которая взаимодействует с клетками микроорганизмов активного ила, является именно аквакомплекс меди (II). Полученные данные о влиянии соединений двухвалентной меди на некоторые характеристики надиловой жидкости и активного ила представлены в табл. 1.

Действие цинк сульфата на свойства активного ила оценивали при концентрации 3 мг/л ($1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Как видно из диаграммы распределения (рис. 2), преобладающей формой в условиях эксперимента является аквакомплекс цинка, значимые количества комплекса состава $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ образуются при pH более 7,65.

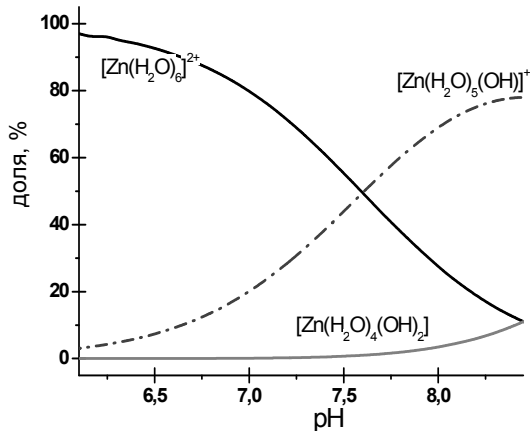


Рис. 2. Диаграмма распределения «доля – pH» для соединений цинка (3 мг/л)

Таким образом, основной формой металла, которая взаимодействует с клетками микроорганизмов активного ила, является аквакомплекс цин-

ка. Данные о влиянии соединений цинка на некоторые параметры надиловой жидкости и состояние активного ил приведен в табл. 2.

Таблица 1

Некоторые показатели надиловой жидкости и состояние активного ила при действии медь(II) сульфата

Параметры		t, °C	Активная кислотность, ед. рН	Состояние надиловой жидкости	Состояние биомассы
Исходное		13,0	7,12	Вода прозрачная, без цвета и примесей	Движущиеся: движения активные; эпистилис, вортицелла: открыты ротовые полости, жгутики находятся в активном движении; форма: бочкообразная, недеформированная, прочно прикреплены к стеблям
2 часа	Анаэробные	17,0	7,2	Прозрачность явно улучшилась	Явных изменений в худшую сторону не наблюдается
	Аэробные	17,0	7,66	Прозрачность не изменилась по сравнению к исходной	Появились изменения формы «колокольчиков» эпистилиса и вортицелл (бочкообразная переходит в шарообразную, происходит отрыв от стебля). Коловратки исчезли
4 часа	Анаэробные	18,0	7,21	Началось вспухание хлопка активного ила появилась мутность	Заметного ухудшения качества и количества микроорганизмов не наблюдается
	Аэробные	18,0	7,77	Началось вспухание хлопка активного ила, появилась мутность	Усилилось видоизменение формы микроорганизмов: появилось больше шарообразного эпистилиса (изменение формы начинаются от стебля), цист не наблюдается, колподо – активны
24 часа (через 5 ч доза увеличена до 5 мг/л)	Анаэробные	19,0	7,05	Вспухание хлопка активного ила, появилась мутность	Множественные включения нерастворенной органики, множественные цисты, резкое увеличение серо-зеленых серосодержащих водорослей, хлопок ила рыхлый, клейкообразный, колподо – отсутствуют, эпистилис – измельченный, много шарообразной формы
	Аэробные	19,0	7,62	Вспухание хлопка активного ила, появилась мутность.	Множественные включения нерастворенной органики, множественные цисты, резкое увеличение серо-зеленых серосодержащих водорослей, хлопок ила рыхлый, клейкообразный, колподо – отсутствуют, эпистилис – измельченный, много шарообразной формы

Таблица 2

Некоторые показатели надиловой жидкости и состояние активного ила при действии цинк сульфата

Параметры		t, °C	Активная кислотность, ед. рН	Состояние надиловой жидкости	Состояние биомассы
Исходное		13,0	7,14	Вода прозрачная, без цвета и примесей	Движущиеся: движения активные; эпистилис, вортицеллы: открыты ротовые полости, жгутики находятся в активном движении; форма: бочкообразная, недеформированная, прочно прикреплены к стеблям
2 часа	Анаэробные	15,0	7,01	Прозрачность явно улучшилась	Явных изменений в худшую сторону не наблюдается
	Аэробная	15,0	7,52	Прозрачность не изменилась по сравнению к исходной, мутность не появилась	По сравнению с медью изменения в сторону ухудшения менее выражены: колподо, вортицеллы, эпистилис – активно работающие, единичные изменения формы в сторону шаровидности
4 часа	Анаэробные	18,0	6,90	Улучшилась прозрачность, вспухание ила не наблюдается	Колподо, вортицеллы, эпистилис - активно работающие, единичные изменения формы в сторону шаровидности, но отрыва от стебля не наблюдается
	Аэробные	18,0	7,95	Прозрачность, вспухание ила не наблюдается	Активность микроорганизмов возросла, уменьшилось количество шарообразных, увеличения водорослей нет, мало нерастворимой органики

Влияние соединений шестивалентного хрома исследовали путем добавления калий дихромата концентрацией 3 мг/л ($1,02 \cdot 10^{-6}$ моль/л). В рабочем диапазоне pH (7,0...8,0) равновесие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ полностью смещено в сторону образования хромат-ионов. Это также отмечалось визуально по желтому цвету надилловой жидкости. Основные характеристики и состояние биомассы при воздействии соединений хрома (VI) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые показатели надилловой жидкости и состояние активного ила при действии калий дихромата

Параметры	t, °C	pH	Состояние надилловой жидкости	Состояние биомассы	
Исходные	13,0	7,26	Вода прозрачная, без цвета и примесей	Движущиеся: движения активные; эпистилис, вортицеллы: открыты ротовые полости, жгутики находятся в активном движении; форма: бочкообразная, недеформированная, прочно прикреплены к стеблям	
2 часа	Анаэробные	15,0	7,14	Появился светло-коричневый цвет	Изменение формы ворцетилл и эпистилиса в сторону шарообразной, отрыва от стеблей не наблюдается, колподы и коловратки исчезли
	Аэробные	15,0	7,78	Светло-желтый цвет	Изменение формы ворцетилл и эпистилиса в сторону шарообразной, отрыва от стеблей не наблюдается, колподы и коловратки исчезли
4 часа	Анаэробные	17,0	7,19	Светло-коричневый цвет	Колподы, вортицеллы, эпистилис – активно работающие, единичные изменения формы в сторону шаровидности, но отрыва от стебля не наблюдается, уменьшается размер ворцителл и эпистилиса
	Аэробные	17,0	7,95	Светло-желтый цвет	Активность микроорганизмов возросла, уменьшилось количество шарообразных, небольшое увеличения водорослей, появились колподы

Как видно из полученных результатов, в анаэробной зоне происходит подкисление среды, а также частичный переход соединений хрома из шестивалентного в трехвалентное состояние, о чем свидетельствует изменение окраски надилловой жидкости.

Необходимо отметить, что при воздействии шестивалентного хрома на активный ил в течение всего периода наблюдались резкие сократительные движения вортицелл. По нашему мнению такое поведение может предшествовать отрыву «колокольчиков» от стебля, что свидетельствует об ухудшении условий обитания активного ила.

Как можно предположить, основной причиной токсического действия исследуемых тяжелых металлов на активный ил является взаимодействие аквакомплексов меди и цинка с мембранными структурами клетки микроорганизмов [6]. Это приводит к изменению физико-химических свойств клеточных мембран биоценоза и последующему нарушению нормальной жизнедеятельности клеток.

Хромат-ион, являясь достаточно сильным окислителем, также приводит к повреждению мембранных компонентов клеток микроорганизмов и нарушает нормальное функционирование биоценоза активного ила.

Сравнение влияния соединений изучаемых металлов на состояние биоценоза активного ила позволяет сделать вывод, что наибольшей токсичностью обладают соединения меди (II). А все исследуемые металлы можно расположить в ряд по

степени их токсичности для микроорганизмов: $\text{Cr} < \text{Zn} < \text{Cu}$.

В связи с тем, что медь (II) сульфат проявлял наибольшую токсичность, были проведены дополнительные эксперименты по оценке степени удаления меди в процессе биологической очистки. В ходе экспериментов установлено, что содержание загрязнителя снижается на 88 % (с 3 мг/л до 0,36 мг/л).

Параллельно с вышеприведенными экспериментами оценивали влияние этих соединений на показатель ЛКП (число лактозопозитивных кишечных палочек). Соединения цинка и хрома не показали антисептических свойств, в то время как сульфат меди вызвал снижение содержания патогенных бактерий в 3 раза, что хорошо согласуется с литературными данными об антисептических свойствах двухвалентной меди.

Выводы

1. Проведено сравнение токсического действия металлов на активный ил, предложен ряд токсичности металлов: $\text{Cr} < \text{Zn} < \text{Cu}$.

2. Снижение концентрации ионов меди в сточных водах в результате биологической очистки достигает 88%.

3. Продемонстрированы антисептические свойства меди: снижение показателя ЛКП в 3 раза, тогда как цинк сульфат и калий дихромат показатель ЛКП не изменяют.

4. В аэробной зоне во всех случаях происходит увеличение значения pH среды, что оказывает бла-

гоприятный эффект на процессы биохимической очистки.

5. Активный ил, регулярно подвергается воздействию солей металлов, имеет высокую степень адаптации.

Проведенные исследования позволили получить достаточное количество информации о состоянии и свойствах активного ила. Это позволит в

дальнейшем прогнозировать эффективность биологической очистки при различных техногенных нагрузках, а также вовремя принимать соответствующие меры для снижения токсичного воздействия на активный ил, и в последующем восстановить количественный и качественный состав биомассы.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Агрохимия / Ред. Б.А. Ягодина. – М: Агропромиздат, 1989. – 655 с.
2. Бугаева, Т.В. Влияние структуры поверхности микроорганизмов на процессы биосорбции ионов металлов из растворов [Текст] / Т.В. Бугаева, Е.Е. Зинурова // Вода: химия и экология. – 2010 – №1. – С. 21-26.
3. Карюхина, Т.А. Химия воды и микробиология [Текст] / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова – М: Стройиздат, 1995. – 208 с.
4. Батлер, Дж.Н. Ионные равновесия [Текст] / Дж.Н. Батлер [пер. с англ.] – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
5. Alderighi, L. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species [Text] / L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca. // Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – Vol. 184, №.1 – P. 311-318.
6. Хмарская, Л.А. Взаимодействие никель (II), медь (II) и цинк (II) ионов с модельными мембранами [Текст] / Л.А. Хмарская, К.Е. Киливник, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 41-45.

Отримано редакцією 08.2013 р.

УДК 535-1:631.365

ЗАВАЛИЙ А.А., канд. техн. наук, доцент

Южный филиал Национального университета биоресурсов и природопользования Украины
«Крымский агротехнологический университет», г. Симферополь

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ СУШКИ НА ЛОТКЕ ИНФРАКРАСНОЙ КАМЕРЫ ДЛЯ СУШКИ ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ

Экспериментально определены поля скорости сушки и температуры продукта в ходе сушки на лотке инфракрасной камеры для сушки плодов и овощей с источниками излучения, вынесенными за пределы лотка. Установлено, что инфракрасная камера обеспечивает сушку в соответствии с требованиями стандартов, а наблюдаемая неравномерность сушки вызвана неравномерностью распределения потока теплового излучения по поверхности сушки.

Ключевые слова: инфракрасная сушка, плоды и овощи, скорость сушки.

The fields of drying rate and temperature of the product during drying tray camera for infrared drying of fruits and vegetables with radiation sources located outside the limits of the tray was experimentally defined. Found that the infrared camera provides drying in accordance with the standards, and the observed uneven drying due to uneven distribution of the flow of heat radiation on the surface drying.

Keywords: infrared drying, fruits and vegetables, drying rate.

Анализ работ по созданию и эксплуатации устройств инфракрасной сушки продуктов питания [1-11] показал, что основными недостатками, препятствующими широкому использованию инфракрасной сушки плодов и овощей, являются высокие энергетические затраты и низкая объемная производительность этих устройств, неравномерность влагосодержания в продукте сушки, загрязнение и выход из строя источников излучения. Основной причиной этих недостатков является размещение источников излучения непосредственно над продуктом сушки и, как следствие, неравномерное распределение тепловой мощности излучения по поверхности сушки. Выравнивание потока излучения увеличением количества источников приводит

к перегреву продукта сушки, а снижение температуры источника – к увеличению потерь мощности на конвективный теплообмен.

С целью создания эффективных устройств инфракрасной сушки плодов и овощей нами предложены схемы взаимного размещения источников излучения и поверхностей сушки, в которых источники вынесены за пределы этих поверхностей [12]. Тепловое излучение от источников на поверхность сушки направляют зеркально отражающие поверхности с высокой отражающей способностью, выполненные, например, из серебра или алюминия. Схемы такого взаимного расположения приведены на рис. 1.

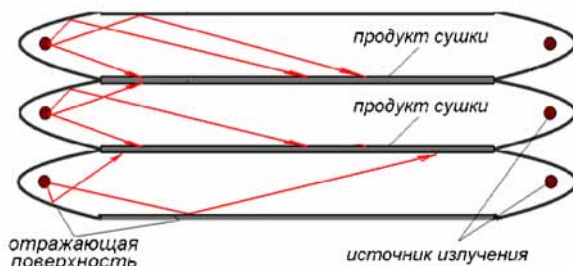


Рис.1. Схемы взаимного расположения источников излучения и продукта сушки

Предложенные схемы позволили создать камерные устройства инфракрасной сушки (рис. 2), в которых рабочий объем представляет собой пространство сушильной камеры, ограниченное поверхностями сет-