

УДК 628.336

Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук
Сумський державний університет

ПРОЕКТУВАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ ВИДАЛЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

Розглянуто основні чинники ведення процесу осадження важких металів біогенним сірководнем. Проаналізовано умови ефективного функціонування технологічних систем на основі біохімічної сульфатредукції. Обґрунтовано можливість застосування гіпсових відходів як сульфурвмісних добавок при обробці органічних осадів. Розроблено кілька варіантів технологічної схеми видалення важких металів з органічних осадів стічних вод.

Біотехнологічні системи, осади стічних вод, іони важких металів, гіпсові відходи

Сьогодні здійснюються розробки нових методів детоксикації та знезараження органічних осадів стічних вод (ОСВ). Кожен з відомих напрямків викликає дискусії і потребує детального регламентування. Значна кількість досліджень ведеться в напрямку анаеробного збродження органічних осадів з утворенням добрива та виробництвом біогазу. Біогазові технології не забезпечують видалення важких металів до допустимих норм для ОСВ, що потрапляють на міські очисні споруди разом із зливними стоками та промисловими стічними водами.

Перспективним напрямком переробки ОСВ є системи анаеробної мікробіологічної деградації з осадженням важких металів (ВМ) біогенним сірководнем — продуктом життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ). Нерозчинні сполуки сірки, наприклад гіпсові відходи, можуть бути використані як дешева мінеральна сировина в біотехнологіях очищення осадів міських стічних вод від ВМ. Актуальними сьогодні є розроблення та впровадження таких технологічних систем.

Отже, першочергове значення має визначення основних чинників та умов проведення процесу осадження іонів важких металів за допомогою біогенного сірководню та розроблення технології видалення важких металів із суміші органічних і гіпсових відходів. Це важливе завдання, реалізація якого забезпечить зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище в регіонах України і є перспективним напрямком раціонального природокористування.

На нарощування біомаси СВБ у біореакторі та на вихід сірководню впливають такі чинники, як: наявність екзогенного джерела акцепторів електронів — сполук сульфуру; анаеробіоз; активна реакція середовища рН; хімічний склад ОСВ; вологість ОСВ; температура біоконверсії; доза завантаження біореактора, неперервність процесу; попередня підготовка субстрату; тривалість біоконверсії.

Внесення в органічні осади при анаеробному збродженні додаткового джерела сполук сірки, як екзогенного джерела акцепторів електронів для розвитку СВБ, сприятиме пригніченню росту конкурентних видів мікроорганізмів та збільшенню виходу сірководню — головного продукту метаболізму СВБ. Це забезпечить ефективне видалення важких металів у формі нерозчинних і малорозчинних сульфідів.

Як показали дослідження [4], джерелом аутогенного утворення сульфідів можуть бути не тільки розчинні сульфати, а й нерозчинні сульфати барію, свинцю та сульфід кальцію. Ріст СВБ на малорозчинних субстратах обумовлений високою спорідненістю мікробних клітин до сульфат/сульфід іонів [4]. На наш погляд, доцільним є використання гіпсових відходів як джерела сульфату в процесі анаеробної біохімічної сульфатредукції. До технологічних процесів, при проведенні яких утворюються сульфурвмісні нерозчинні неорганічні відходи, належать [7]: при виробництві мінеральних кислот — ортофосфорної (фосфогіпс та фосфопівгідрати), при хімічній переробці деревини (гідролізний гіпс); при виробництві комплексних добрив з мінералів і гірських порід; при обробці водних розчинів деяких солей (кремнегіпс), при очищенні промислових газів, що містять SO_2 (сульфогіпс); при обробці водних розчинів кислот, що утворюються при виробництві діоксиду титану (титаногіпс); при виробництві солей з озерної рапи, морської океанської води (рапний гіпс).

У процесі біохімічної сульфатредукції з використанням гіпсових відходів як джерела сульфату відбуватимуться такі хімічні перетворення: окиснення органічних сполук до бікарбонатів; відновлення сульфату кальцію до H_2S ; підлужнення середовища внаслідок використання протонів при відновленні сульфату та утворення сульфідів металів (MeS).

Використання неорганічних малорозчинних або нерозчинних сульфурвмісних відходів промислових виробництв, зокрема хімічної галузі промисловості, у процесі обробки ОСВ має такі переваги: дешева сировинна база; широка розповсюдженість відходів даного виду; збагачення осадів мікроелементами; сполуки сірки, що містяться у відходах, можуть вільно використовуватися СВБ як мінеральний субстрат для їх росту і утворення сірководню, що обумовлено високою спорідненістю мікробних клітин до сульфат/сульфід іонів; зниження техногенного навантаження гіпсових відходів на навколишнє середовище. Зауважимо, що доцільно використовувати промислові відходи IV класу небезпеки, тобто малонебезпечні. Вони не містять високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в анаеробному біореакторі. Їх застосування дозволить переробити ОСВ в екологічно чистий продукт.

Концентрація іонів сірчаних сполук повинна підтримуватися на рівні не менше як 1 г/л органічних осадів, що відповідає оптимальним умовам культивування СВБ при анаеробному збродженні з утворенням сірководню [8].

Серед усіх параметрів, що визначають умови анаеробного середовища, найважливішим є активна реакція середовища рН. Встановлено, що найінтенсивніший ріст бактерій і накопичення сірководню спостерігаються при

pH 6,5–7,5 [4]. Нейтральне значення pH сприятиме в основному збереженню сульфїду водню в розчині, за рахунок чого підтримується досить низький відновно-окислювальний потенціал життєздатності СВБ, наприклад <300 мВ.

При анаеробному збродженні оптимальним є вміст в органічних осадах твердих часток у межах 3–10% [5]. Тому так важливо підтримувати вологість ОСВ — не менше 85–97%, — що відповідає низькій концентрації твердих часток. При такій вологості забезпечуються нормальне протікання мікробіологічних процесів і безперешкодний обмін речовин на граничних поверхнях фаз, тобто в'язкість органічних осадів допускає вільний рух бактерій і газових пухирів між рідиною і твердими речовинами, що містяться в ній.

При проектуванні біотехнологічних систем на основі анаеробної сульфат-редукції доцільна попередня підготовка ОСВ. Змішування відходів до однорідної суміші та її стабілізація, яка досягається створенням початкових осередків факультативної анаеробної мікрофлори, що розкладає складні органічні сполуки ОСВ до більш простих, можна здійснювати в реакторі попередньої підготовки.

Використання мезофільного (природно-біологічного) режиму бродиння в процесі обробки органічних відходів суттєво знижує витрати енергії та спрощує конструкцію анаеробного біореактора.

Неперервний процес культивування мікроорганізмів має істотні переваги перед періодичним. Безперервна ферментація здійснюється в умовах сталого режиму, коли мікробна популяція та її продукти найбільш однорідні. Важливими є параметри режиму перемішування. Адже відомо, що перемішування впливає неоднозначно на процес газоутворення при мікробіологічній конверсії органічних субстратів. Позитивний вплив полягає в руйнуванні плаваючого шару органічної речовини за рахунок флотації пухирцями газу. Негативний вплив постійного перемішування полягає в тому, що бактерії постійно перебувають в дезорієнтованому стані, при цьому зменшується вихід продуктів метаболізму [3].

При визначенні масового співвідношення компонентів субстрату — органічних відходів і мінеральної сульфурвмісної добавки враховують, що співвідношення ХСК:SO₄²⁻ визначається коефіцієнтом використання органічних речовин, що легко розкладаються, і становить 0,8 г ХСК/г SO₄²⁻ [8].

З кінетичної точки зору можна записати спрощене рівняння масбалансу ХСК ОСВ [6]:

$$Q_1 \times C_1 - r_{V,X} \times V_2 = Q_3 \times C_3, \quad (1)$$

де Q_1 — вхідний потік, м³/доба; C_1 — вхідна загальна концентрація (зважена та розчинна речовина), г/м³; V_2 — об'єм біореактора, м³; Q_3 — вихідний потік, м³/доба; C_3 — вихідна загальна концентрація (зважена та розчинна речовина), г/м³; $r_{V,X}$ — питома об'ємна швидкість видалення субстрату, наприклад швидкість гідролізу, кг/(м³ × доба), що визначається за формулою [5]

$$r_{V,X} = \frac{1 - Y_{\max}}{Y_{\max}} \times \mu_{\max} \times \frac{C_S}{C_S + K_S} \times X_B, \quad (2)$$

де K_s — константа насичення за субстратом, г/м³, гХСК(С)/м³; X_B — концентрація біомаси кгХСК(В)/м³; Y_{max} — максимальний коефіцієнт приросту біомаси кгХСК(В)/кгХСК(С); μ_{max} — максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів, у нашому випадку СВБ, доба⁻¹.

У практиці використання біореакторів прийнято, що завантаження субстратом проводять на 2/3 об'єму реактора. Доза добового завантаження сировини в біореактор знаходиться в межах 7–20 % об'єму субстрату від об'єму біореактора за добу [5].

Першочерговим значенням для системи осадження іонів ВМ біогенним сірководнем є найповніше видалення ВМ у формі сульфідів з рідкої фази зброджуваних органічних відходів. При розрахунку продуктивності біореактора за сірководнем враховують частку сульфїду, використовуваного на реакцію з ВМ за допомогою експериментальних коефіцієнтів. Питоме навантаження за субстратом визначають за формулою [8]

$$q^{XCK} = Q \times C_r, \quad (3)$$

де Q — витрати субстрату в біореакторі, л/доба; C_r — концентрація субстрату (легкорозчинної органічної речовини), г/л.

Таким чином, розрахунок дози завантаження біореактора та оптимального співвідношення робочого об'єму біореактора і постійної концентрації субстрату, що перебуває в ньому, визначається метаболізмом сульфїдогенного угруповання мікроорганізмів. Тобто, їх здатністю здійснювати деградацію органічної речовини ОСВ, яка поділяється на сполуки, що легко розкладаються, та речовини, важко піддавані деградації. Крім того, необхідно враховувати граничні навантаження на систему концентрацій токсичних речовин та адаптивні механізми мікробної клітини до різних інгібіторів, зокрема ВМ. Таким чином, при проектуванні технологічної системи необхідно враховувати кінетичні параметри мікробіологічної системи.

На наш погляд, при відсутності даних щодо кінетичних параметрів продуктивності СВБ можна розраховувати об'єм біореактора на основі об'ємного навантаження за формулою [6]

$$V_2 = Q_1 \times \frac{C_{XCK,1}}{B_{V,XCK}}, \quad (3)$$

де V_2 — об'єм біореактора; $C_{XCK,1}$ — концентрація ХСК речовин, що розкладаються, кг ХСК/м³; $B_{V,XCK}$ — об'ємне навантаження (за ХСК речовин, що піддаються біологічній деградації), кг ХСК/(м³×доба); Q_1 — кількість субстрату, що подається в систему, або об'ємна швидкість потоку, м³/доба.

Крім того, кількість органічної речовини, що додається за одиницю часу до субстрату, який знаходиться в біореакторі, відповідає кількості органічної речовини, котра вже була деградована до даного моменту.

Утворення в системі значної кількості надлишкового сірководню має токсичний вплив на сформоване в анаеробному біореакторі угруповання мі-

кроорганізмів, зокрема на СВБ. У такому випадку при проектуванні технологічної системи нами передбачено видалення біогазу з анаеробного біореактора.

Доцільним є трансформація газової фази, що містить сірководень, який не був задіяний у хімічних реакціях з іонами ВМ, у форму елементарної сірки унаслідок пропускання біогазу через шар твердого матеріалу, здатного адсорбувати сірководень з утворенням твердих сірковмісних сполук на поверхні матеріалу. Періодичну регенерацію шару можливо здійснювати шляхом розкладання сірковмісних сполук і виділення парів елементарної сірки.

Тривалість біоконверсії залежить від навантаження за ХСК органічних сполук, температури процесу, наявності токсичних речовин (інгібіторів) тощо. Для мезофільного режиму бродіння на практиці використання біогазових технологій установлено час повного циклу збродження близько 10 діб [3]. Вибір тривалості перебування субстрату в біореакторі залежить від швидкості процесу мікробіологічної деградації конкретного виду сировини й заданого ступеня деградації.

У результаті аналізу основних параметрів та умов проведення процесу розроблено кілька варіантів технологічної схеми видалення важких металів з ОСВ і гіпсових відходів. (рис.1, 2).

За технологічною схемою, наведеною на рис. 1, сирий органічний осад з первинних відстійників разом з надлишковим активним мулом і гіпсовими відходами надходять через лінію 1 в реактор попередньої підготовки 2, оснащений механізмом для змішування відходів. Гіпсові відходи додають у кількості, що забезпечує надходження до суміші органічних осадів концентрації іонів сульфату в межах 1–3 г/л. У реакторі 2 відбуваються гомогенізація і стабілізація суміші відходів. Після того суміш надходить в анаеробний біореактор 3 неперервної дії, де відбувається анаеробне збродження відходів з біогенним осадженням важких металів у формі нерозчинних сульфідів. рН суміші відходів у процесі обробки підтримується в межах 6–7,5 введенням нейтралізуючого агента. Потім зброджена суміш з розчинним у ній сірководнем потрапляють у відстійник 4 для розділення на тверду та рідку фракції. Тверда фракція із сульфідами металів відокремлюється з відстійника через лінію 5, рідка – надмулова вода відводиться через лінію 6 відповідно до технологічного регламенту міських очисних споруд. Біогаз з надлишковим сірководнем пропускається через шар твердого матеріалу в адсорбері 7, здатному поглинати сірководень з утворенням твердих сірковмісних сполук на поверхні матеріалу. Очищений біогаз 8 надходить в атмосферу.

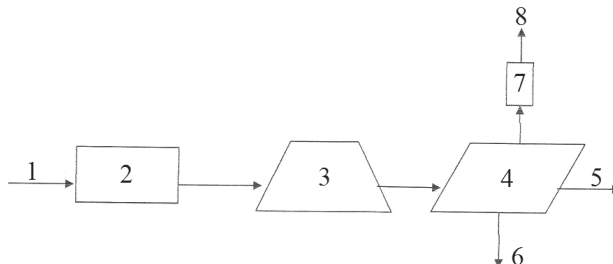


Рис. 1. Технологічна схема видалення важких металів з органічних осадів стічних вод (варіант 1)

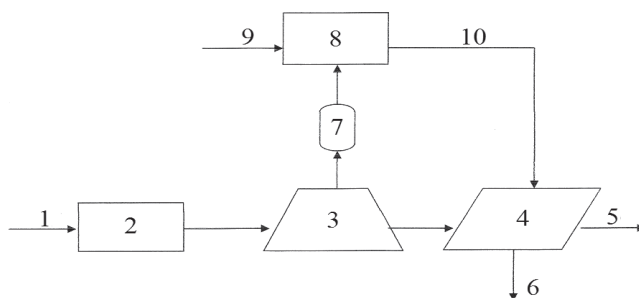


Рис. 2. Технологічна схема видалення важких металів з органічних осадів стічних вод (варіант 2)

На рис. 2 зображена технологічна схема, де гіпсові відходи додають у кількості, що забезпечує надходження до суміші органічних відходів концентрації іонів сульфату більше 3 г/л. При цьому біогаз з надлишковим сірководнем відводиться в газгольдер 7 і використовується для видалення важких металів з наступної партії органічних осадів, що надходять через лінію 9 в окрему камеру анаеробного бродіння 8. Далі оброблені осади через лінію 10 потрапляють у відстійник 4, де змішуються зі зброденими відходами з анаеробного біореактора 3. Ця технологічна схема особливо прийнятна для обробки сирого органічного осаду, що містить високі концентрації важких металів.

Таким чином, визначено основні фактори ведення процесу осадження ВМ біогенним сірководнем, зокрема: наявність екзогенного джерела акцепторів електронів — сполук сульфуру; анаеробіоз; активна реакція середовища рН; хімічний склад ОСВ; температура біоконверсії; доза завантаження біореактора; попередня підготовка субстрату; час обробки і т.д. Проаналізовано умови ефективного функціонування біотехнологічних систем детоксикації органічних осадів. Обґрунтовано можливість застосування гіпсових відходів як мінерального субстрату для СВБ. Розроблено технологічні рішення впровадження таких систем.

1. Динкель В. Г. Очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / В. Г. Динкель, Ф. Б. Фрекен, М. С. Клявлин, Ю. Ю. Смирнов // Нефтегазовое дело. Т. 2, 2004. — С. 209–215. 2. Заварзин Г. А. Введение в природоведческую микробиологию / Г. А. Заварзин, Н. Н. Колотилова. — М.: Кн. дом «Университет», 2001. — 256 с. 3. Землянка О. О. Вибір раціональних режимів роботи реактора біогазової установки / О. О. Землянка, М. В. Губинський // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. — 2009. — Вип. 1. — С. 112–120. 4. Карначук О. В. Образование и растворение серосодержащих минералов сульфатредуцирующими бактериями: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.07 / О. В. Карначук. — Томск, 2006. — 200 с. 5. Семеновко И. В. Проектирование биогазовых установок / И. В. Семеновко. — Сумы: ПФ «МакДент», 1996. — 347 с. 6. Хенце М. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армозс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван — М.: Мир, 2004. — 471 с. 7. Щукина Е. Г. Комплексное использование минерального сырья и отходов промышленности при производстве строительных материалов / Е. Г. Щукина, Р. Р. Беппле, Н. В. Архинцева. — Улан-Удэ, 2004. — 55 с. 8. Poinapen J. Biological sulphate reduction with primary sewage sludge in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor — Part 1: Feasibility study / J. Poinapen, M. C. Wentzel, G. A. Ekama // Water SA. Vol.35, n. 5. Oct. 2009. — P. 525–534.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрены основные факторы ведения процесса осаждения тяжелых металлов биогенным сероводородом. Проанализированы условия эффективного функционирования биотехнологических систем на основе анаэробной сульфатредукции. Обосновано возможность применения гипсовых отходов как сульфурсодержащих добавок при обработке органических осадков. Разработано несколько вариантов технологической схемы удаления тяжелых металлов из органических осадков сточных вод.

ENGINEERING TECHNOLOGY SYSTEMS OF REMOVING HEAVY METALS FROM SEWAGE SLUDGE

The basic factors of the process of deposition of heavy metals biogenic hydrogen sulfide are considered. The conditions of effective functioning of biotechnological systems of anaerobic sulphatredution are analyzed. The possibility of applying gypsum waste products as sulfurcontain additives for the processing of sewage sludge is substantiated. Several versions of the technological scheme of removing heavy metals from sewage sludge are formed.

Стаття надійшла 02.09.2011

УДК 797. 212

В. В. Пижов

Українська академія друкарства

ІГНОРУВАННЯ В УКРАЇНІ МАСОВОГО НАВЧАННЯ ВМІННЮ ПЛАВАТИ: ПРИЧИНИ І НАСЛІДКИ

Окреслено та проаналізовано окремі причини і наслідки ситуації, що склалася в Україні з навчанням плаванню.

Уміння плавати, масове навчання, ігнорування, потреба в розв'язанні проблеми

У теорії фізичного виховання тільки один навик визначено як життєво необхідний — уміння плавати. Як відомо, стародавні греки, характеризуючи невігласа, казали: «не вміє ні читати, ні плавати». За даними федерації плавання України, сьогодні в цій сфері панує повна безграмотність: лише 7–10% населення вміє плавати [1]. Проведені нами дослідження [5–8] свідчать, що більшість тих, хто вміє плавати, опанували цей навик самостійно і 90–95% з них плавають, використовуючи техніку, яка справляє суттєву загрозу для життя. Таким чином, можна констатувати відсутність у країні дієвої системи навчання плаванню різних верств населення, насамперед дітей.

Метою даної статті є викладення та аналіз окремих причин і наслідків ситуації, що склалася з навчанням плаванню.

Для прикладу, розглянемо стан навчання плаванню школярів. Тут слід звернути увагу на кілька аспектів причини. Один з них — відношення до проблеми шкільних учителів з фізичної культури, які мають у розпорядженні ба-