

УДК 628.381.1

Марченко О.М., маг. асп.; Пшинко Г.М., д.х.н. с.н.с.

## БІОЛОГІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України  
03680, м. Київ, бул. Акад. Вернадського, 42., e-mail: honch@icswc.kiev.ua

Проблема утилізації осадів побутових стічних вод давно відома [1]. Вона полягає в небезпечності безпосереднього використання осадів в якості сільськогосподарського добрива або ґрунтоформуєчої речовини через великі концентрації в них важких металів (ВМ), які можуть чинити токсичну дію безпосередньо на рослинність та накопичуватись в трофічних ланцюгах екосистем [2].

До осадів побутових стічних вод відносять різні речовини, що утворюються на станціях очистки, та найбільше значення серед них має аеробно чи анаеробно стабілізований надлишковий активний мул, який зрештою мусить бути єдиним відходом роботи станцій. Такий осад містить велику кількість поживних речовин і тому може бути використаний як комплексне добриво, а в перспективі – як ґрунтоутворююча речовина.

Серед шляхів кондиціонування осадів побутових стічних вод найпростішим за реалізацією є вилуговування важких металів з твердої фази в рідку [3, 4]. Це досягається обробкою розчинами кислот, або бактеріальним вилуговуванням металів з осадів (біовилуговуванням), яке здійснюється бактеріями *Acidithiobacillus ferrooxidans* та *Acidithiobacillus thiooxidans*, або нативними осадам хемолітоавтотрофними бактеріями. В таких процесах вводяться сполуки двовалентного заліза або елементна сірка, які окиснюються бактеріями з утворенням неорганічних кислот. Перевага останніх способів в порівнянні з суто хімічними полягає в зменшенні витрати реагентів, і нижчих втратах фосфору та нітрогену з твердої фази осадів при збереженні високої ефективності видалення металів за не дуже низьких значень рН (2-3). Після проведення вилуговування оброблений осад розділяють на тверду та рідку фази шляхом ущільнення

або фільтр-пресування. Тверду фазу нейтралізують СаО для подальшого використання в якості добрива, а з рідкої – видаляють метали. Такий шлях є найпростішим, оскільки на станціях очистки стічних вод метали концентруються в осадах, тобто створюються умови для інтенсивного проведення процесу.

Існує дві точки зору відносно механізму вилуговування металів за допомогою *A. ferrooxidans* при додаванні сполук двовалентного заліза, а саме: а) окиснення бактеріями Fe(II) до Fe(III), яке хімічно окиснює сірку присутніх в осадах сульфідів металів до сірчаної кислоти; б) окиснення бактеріями Fe(II) до Fe(III), яке взаємодіє з OH<sup>-</sup> іонами і утворює малорозчинний гідроксид, при цьому на один іон Fe<sup>3+</sup> утворюється три H<sup>+</sup>-іони.

Мета роботи – оцінити можливість реалізації безреагентного біовилуговування ВМ з осадів стічних вод. Для цього проводили біовилуговування ВМ з осадів стічних вод в колбах та біореакторі з додаванням FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O як стимулятора активності нативних залізоокиснюючих бактерій.

### Матеріали та методи досліджень

В якості осаду стічних вод використовували неущільнений аеробно стабілізований надлишковий активний мул (НАМ) Бортницької станції аерації м. Києва (вологість 98,6 %).

Біовилуговування ВМ з НАМ в колбах за допомогою залізоокиснюючих бактерій проводили після попереднього отримання інокуляту бактерій. Для цього в НАМ додавали 2 мас./об. % FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в якості стимулятора активності нативних осадом залізоокиснюючих бактерій, і струшували в

термостатній кімнаті (тут і далі 28°C) протягом 10 діб. Отриману накопичувальну культуру використовували як первинний інокулят, додавали його до свіжого НАМ в кількості 10 об./об. %, вводили 1 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , і струшували суміш в термостатній кімнаті протягом 3 діб. Власне біовилуговування проводиться як періодичне культивування бактерій в осаді з додаванням 10 об./об. % інокуляту та вищевказаного реагенту. Оброблений осад слугує інокулятом для наступного періоду культивування. Таких культивувань проводили 6, кожне в 2 повторностях. Також проводили 2 культивування як вказано вище, але з додаванням лише 0,5 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Біовилуговування ВМ з НАМ при вищій частці інокуляту проводили в біореакторі (на магнітну мішалку встановлена скляна ємність (2 дм<sup>3</sup>), з прикріпленням акваріумним нагрівачем (28°C) та проведенням аератором, приєднаним до акваріумного компресора). В біореактор наливали 1,8 дм<sup>3</sup> НАМ (ущільненого до вологості 98 % і витриманого в замкнених ємностях протягом 3 місяців для переведення металів у відновлені форми [5]), додавали 2 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і витримували до зниження рН до 2,5. Після цього (з 10-го дня) щодоби замінювали 1/3 частину об'єму реактора свіжим НАМ з доданням до нього 0,3 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , та пізніше без додавання цього реагенту.

Потенціометрично визначали рН; концентрації металів – за допомогою мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою після попередньої підготовки проб.

Оцінювали концентрацію бактерій в необробленому НАМ та в обробленому на 10 добу роботи реактора, висіваючи аліквоту обробленого осаду на тверде середовище Сільвермана і Люндгрена 9К [6]. Електронні мікрофотографії отримано в Лабораторії електронної мікроскопії Центру колективного користування НАН України на базі Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України (трансмисійний електронний мікроском JEOL JEM-1400).

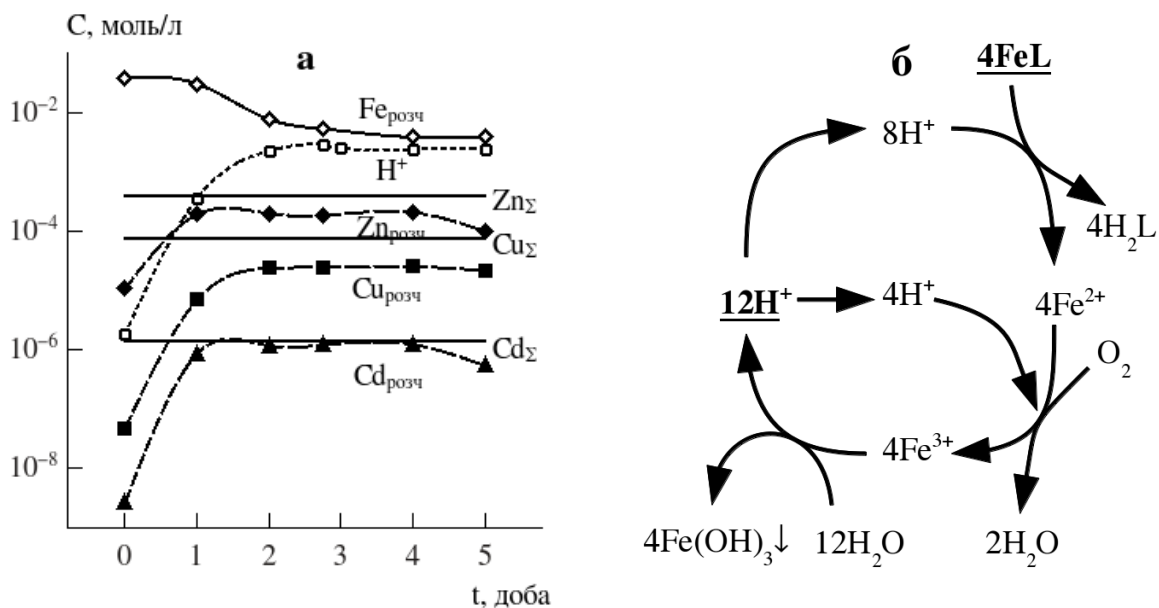
### Результати та їх обговорення

Для процесу біовилуговування металів при додаванні 1 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

показано (рис. 1а), що найбільш істотним є механізм, який полягає в окисненні  $\text{Fe(II)}$  бактеріями з наступним утворенням  $\text{Fe(OH)}_3$ , що супроводжується зниженням рН осадів і призводить до вилуговування важких металів. Знаючи кількість введеного заліза та його залишкову загальну концентрацію в рідкій фазі після біовилуговування, вирахували необхідний приріст зольності, який співпадає з експериментальними даними.

При додаванні 0,5 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  процес не відбувався, так як рН не знижувалося до значення  $< 5$ , що унеможливило вилуговування ВМ. Тому необхідно було проводити біовилуговування ВМ з НАМ за вищої частки інокуляту, що зазвичай роблять в біореакторах. Було запропоновано механізм процесу вилуговування ВМ з НАМ за допомогою залізоокиснюючих бактерій за неперервного хемостатного культивування бактерій в НАМ (рис. 1б). Ріст бактерій в НАМ підтримується за  $\text{pH} \leq 4$ ; лабільне закисне залізо витісняється з адсорбційних центрів осаду протонами при потраплянні НАМ в реактор і стає доступним бактеріям, які окиснюють його до окисного з утворенням  $\text{Fe(OH)}_3$  і поповненням концентрації  $\text{H}^+$ -іонів. Таким чином, дія залізоокиснюючих бактерій в запропонованому процесі полягає в підтриманні рН середовища в реакторі. Ефект вилуговування ВМ досягається завдяки ряду факторів, зокрема: сумарна концентрація заліза в НАМ значно вища за ВМ; проходженню окисно-відновних реакцій між  $\text{Fe(III)}$  і відновними формами металів [7]; можливості існування моодентатних адсорбційних комплексів  $\text{Fe(II)}$ , що зменшує кількість протонів, необхідних для його витіснення [8]; перерозподілу катіонів, в першу чергу лужноземельних металів, між рідкою фазою і зайнятими протонами адсорбційними центрами [9].

Залізо в НАМ знаходиться переважно у формі  $\text{Fe(OH)}_3$ , що підтверджується оцінкою концентрації окисного заліза для рН і  $E_h$  вихідного НАМ, яка складає  $\sim 10^{-18}$  М, і чисельно співпадає з отриманою з добутку розчинності гідроксиду  $\text{Fe(III)}$  [10] для рН  $\sim 7$ . Через це при зниженні рН осаду до  $\sim 3$  в рідку фазу переходить невелика частка заліза, а при подальшому зниженні – до 100 % [3].



**Рис. 1.** Концентрації металів (а) в рідкій фазі осадів при проведенні біовилуговування важких металів з осадів стічних вод в колбах та найбільш істотний механізм (б) процесу біовилуговування металів з осадів стічних вод.  $\Sigma$  – загальна концентрація металу в осаді; L – ліганд, з яким можливе зв'язування двовалентного заліза в осаді.

Встановлення рН~2,5 при проходженні процесу біовилуговування ВМ також підтверджує наявність великої кількості гідроксидів Fe(III), які починають дисоціювати за даної кислотності, чим спричиняють буферну дію.

Зміна концентрації заліза при проходженні процесу також вказує на утворення осаду Fe(OH)<sub>3</sub>, і не стає меншою за константу спорідненості до субстрату *A. ferrooxidans*, рівну 2.2 мМ (константа вказує концентрацію субстрату, яка забезпечує половину максимальної швидкості росту бактерій) [7]. Для досягнення концентрації розчинених форм заліза, які зможуть забезпечити ріст залізоокислюючих бактерій без введення реагенту, необхідно ущільнити осад, щоб концентрація лабільного заліза, яке виділяється в рідку фазу при зниженні рН складала ~1 мМ, а загальна – ~10 мМ. Ущільнення НАМ призведе до збільшення його буферної ємності щодо рН, але в меншій мірі, ніж збільшення концентрацій металів, так як сама лише рідка фаза має високу буферну ємність.

Встановлено, що при біовилуговуванні ВМ з НАМ в біореакторі при введенні 0,3

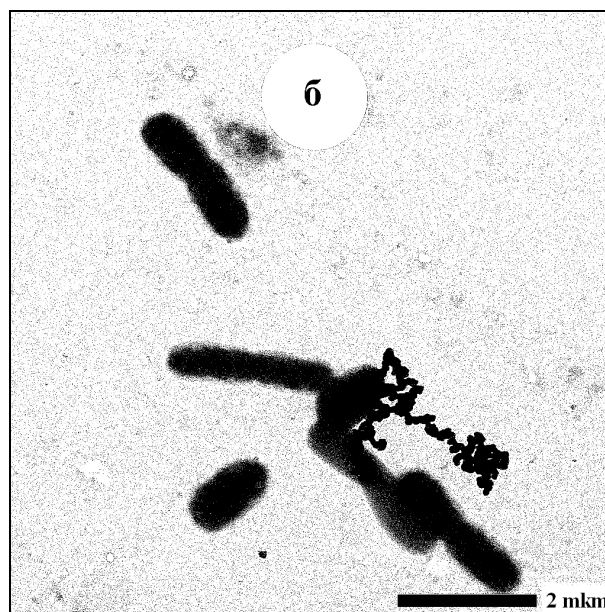
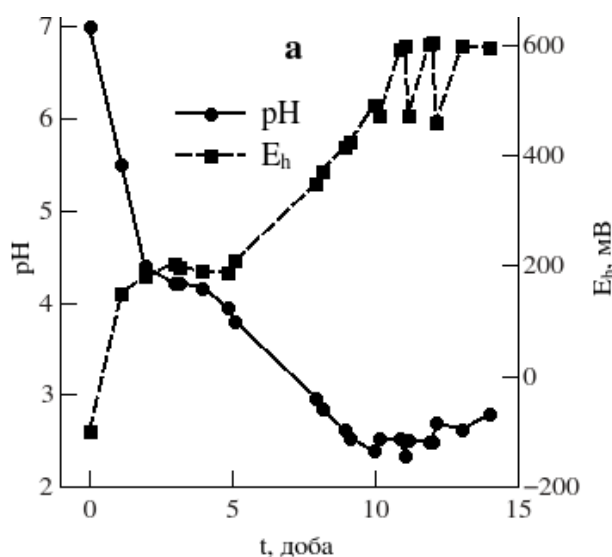
мас./об. % FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O процес відбувається, але рівноважне рН суттєво вище (рис. 2а, рівноважний стан не представлено). При проведенні процесу без додавання реагенту, рівноважне рН зростало вище за 4 і тому процес був неуспішним. З цього зроблено висновок, що лише ущільнення осаду до 98 % вологості не є достатнім для забезпечення безреагентного вилуговування ВМ з НАМ, і все ще необхідне додавання кислоти, як це показано в більшості робіт [3, 4, 11, 12]. Слід відзначити значне збільшення популяції залізоокислюючих бактерій (рис. 2б) в осаді, а саме: у вихідному НАМ виявили 200 кл/см<sup>3</sup> залізоокислюючих бактерій, а в обробленому – 10<sup>7</sup>. Варто відмітити, що проведення контрольних дослідів для процесу в реакторі, які б визначили суттєвість бактерій в даному процесі, не є необхідними, оскільки стартова послідовність для процесу чітко демонструє стабільність значень рН і E<sub>n</sub> близько 5-ї доби проходження процесу, за якого популяція бактерій є ще відносно низькою. Первинна зміна кислотності та окисно-відновного потенціалу НАМ спричинена аерацією осаду з насиченням вуглекислим газом, і спостерігається в контрольних дослідах в

колбах без додавання солі заліза. Окрім цього, рН також знижується завдяки розчиненню  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Основною проблемою при реалізації такого процесу є висока буферна ємність осадів стічних вод, обумовлена високими концентраціями неорганічних солей слабких кислот та основ, і адсорбційними комплексами. Оскільки висока кислотність необхідна для отримання ефекту вилуговування ВМ, необхідна така кількість

лабільного заліза в НАМ, щоб його конверсія в запропонованому циклі відновлювала баланс протонів.

В разі успішного проведення біовилуговування ВМ з НАМ, тверду фазу можна компостувати для підвищення рН [13]. ВМ з рідкої фази обробленого осаду можлив виділяти осадженням, змішуючи останню з рідиною, отриманою при ущільненні осаду [14], або з допомогою інших гідрометалургійних способів [3, 4, 15].



**Рис. 2.** Вплив росту популяції залізоокислюючих бактерій в осаді стічних вод на рН і  $E_h$  осаду (а) при проведенні біовилуговування важких металів в біореакторі та мікрофотографія залізоокислюючих бактерій (б), виділених з осаду і вирощених на синтетичному середовищі 9К.

### Висновки

На основі експериментальних досліджень запропоновано механізм безреагентного біовилуговування металів з осадів, згідно якого для живлення бактерій  $\text{Fe(II)}$  не додається в якості реагенту, а використовується лише наявний в осадах. Перевірка показала недостатність вмісту заліза в осадах для подолання їх буферної ємності і зниження рН до  $< 4$ . Тому зроблено висновок про необхідність додаткового введення кислоти, як це практикується в роботах даного типу, або введення лише  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Проте така концентрація загального заліза в осадах може бути

достатньою для підтримання росту залізоокислюючих бактерій при попередньому витримуванні осадів в анаеробних умовах. Отримані результати показали необхідність проведення подальших досліджень для встановлення механізму вилуговування ВМ з осадів стічних вод без додавання солей  $\text{Fe(II)}$ . Зокрема, необхідний пошук можливостей подальшого ущільнення осаду, яке, з одного боку, спричинить вищу концентрацію важких металів у вилуженому екстракті, а з іншого – створить технічні проблеми, оскільки в'язкість осаду збільшиться при зменшенні його вологості, і для перемішування слід вдаватися до складніших технічних рішень.

### Список використаних джерел

1. Долина Л.Ф., Машихина П.Б. Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения. Днепропетровск: *Континент*, 2014. С. 211.
2. Eisler R. Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals. Amsterdam: *Elsevier*, 2007. P. 950.
3. Babel S., del Mundo Dacera D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Manag.* 2006, 26, 988-1004.
4. Pathak A., Dastidar M.G., Sreekrishnan T.R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 2343-2353.
5. Rapin F., Tessier A., Campbell P.G.C., Carignan R. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.* 1986, 20, 836-840.
6. The Prokaryotes: In 7 vol. Vol. 5: Proteobacteria: Alpha and Beta Subclasses. Ch. ed. M. Dworkin. Singapore: *Springer*, 2006. P. 919.
7. Ingledew W.J. Thiobacillus ferrooxidans. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph. *Biochim. Biophys. Acta.* 1982, 683, 89-117.
8. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Coll. Interf. Sci.* 2004, 277, 1-18.
9. Bermond A.P. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environ. Technol.* 1992, 13, 1175-1179.
10. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: *Наука*, 1983. С. 266.
11. Couillard D., Mercier G. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. *Water Res.* 1991, 25, 211-218.
12. Couillard D., Mercier G. Removal of metals and fate of N and P in the bacterial leaching of aerobically digested sewage sludge. *Water Res.* 1993, 27, 1227-1235.
13. Форстер К.Ф., Вейз Д.А.Дж. Экологическая биотехнология. Л.: *Химия*, 1990. С. 384.
14. Данилович Д.А., Аджиенко В.Е. Перспективные технологии в области обработки осадков сточных вод. *ВСТ*. 1996, 12-14.
15. Peng G., Tian G., Liu J., Bao Q., Zang L. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology. *Desalination.* 2011, 271, 100-104.

Стаття надійшла до редакції: 07.08.2015.

## BIOLEACHING OF HEAVY METALS FROM MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE

Marchenko O.M., Pshinko G.N.

The bioleaching of heavy metals from a municipal sewage sludge was investigated by means of an experiments in flasks and in semi-continuous stirred tank reactor, based on the process with addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  salt as a stimulant for the native to sludge ferrous iron oxidizing bacteria. Based on the flask experiments results, the mechanism of possible reagent-free bioleaching process was stated, and a hypothesis – that higher efficiency of the heavy metals bioleaching would be possible if sludge was thickened before being fed to a bioreactor. The experiment for elucidation of the hypothesis showed lack of an acid-producing substrate in sludge only, but higher efficiency due lowering of reagent amounts added.