ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

УДК 628

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

СИНЕРГЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ЕКОЛОГІЧНОЇ ПРОБЛЕМИ НАКОПИЧЕННЯ МУЛОВИХ ОСАДІВ

У статті запропоновано синергетичний підхід до проблеми накопичення мулових осадів. Здійснено аналіз і експериментальне вивчення якісних перетворень у системі анаеробної мікробіологічної деструкції стоків та їх осадів, що засновані на процесах автокаталізу та ефекті синергізму.

Ключові слова: синергетика, анаеробна мікробіологічна деструкція, мулові осади.

В статье предложено синергетический подход к проблеме накопления иловых осадков. Сделан анализ и экспериментальное изучение качественных преобразований в системе анаэробной микробиологической деструкции стоков и их осадков, основанных на процессах автокатализа и эффекте синергизма.

Ключевые слова: синергетика, анаэробная микробиологическая деструкция, иловые осадки.

The article focused on the synergetic approach to the problem of sewage sludge accumulation. The analysis and experimental study of synergistic changes in the anaerobic microbial degradation of wastewater and sludge were carried out. They were based on autocatalytic processes and synergies.

Keywords: synergetics, anaerobic microbial degradation, sewage sludge.

Постановка проблеми. Синергетика вважається синтетичною наукою, яка заснована на єдиній концепції самоорганізації динамічних систем різної природи. Її ідеї не є простою сукупністю фізичних теорій та математичних методів. Це новий концептуальний погляд на науку. Але в синергетиці ще не сформована цілісна теорія самоорганізації, яку можна однаково справедливо застосувати до всіх систем фізичного світу, як до природних так і техногенних. Тому залежно від конкретних властивостей тієї чи іншої галузі науки синергетичний підхід трансформує свої відмінні особливості. Не виключенням стало застосування цього підходу до екологічних процесів, які являють собою інтегральну сукупність хімічних, біологічних, геологічних, гідрологічних, техногенних та інших процесів, що протікають в екосистемах різного рівня організації, і є по своїй суті відкритими системами. Однією з прикладних екологічних завдань, яка потребує вирішення, є проблема накопичення та утилізації відходів, зокрема стічних вод та мулових осадів. У цьому напрямку використання синергетичного підходу є дуже важливим. Адже тільки завдяки розгляду синергізму і автокаталізу природних систем можна проаналізувати дію на неї процесу утворення і накопичення мулових осадів на мулових картах з подальшою трансформацією в екосистемі. А також розробити такі технологічні процеси, які враховували б ці трансформації з можливістю переходу на екологічно безпечний рівень взаємодії з довкіллям.

Аналіз попередніх досліджень даної проблематики. На сьогодні основна маса мулових осадів (МО) міських стічних вод складується на переповнених мулових картах очисних споруд міських станцій аерації. Умови складування та зберігання осадів, як правило, не виключають забруднення ними поверхневих і підземних вод, ґрунтів і рослинності. Порушення норм безпеки на станціях аерації може призвести до надзвичайних екологічних

© Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю., 2015

наслідків для багатьох міст і до деградації природних гідрологічних екосистем. Залишається не вирішеним завдання видалення біогенних елементів із стічних вод та їх осадів, зокрема сполук фосфору, які викликають процес евтрофікації водойм, інтенсивне розмноження водоростей, ціанобактерій, які в процесі свого біологічного розвитку зменшують вміст кисню у воді, утворюють аноксигенні зони та токсичні метаболіти, що викликає масову загибель представників гідрофауни. Накопичення фосфору в біомасі активного мулу є однією з причин процесу його «вспухання», і, відповідно, порушення роботи станцій аерації очисних споруд. У той же час токсичний вплив важких металів, що є в МО, на компоненти біогеоценозів обумовлює зміну енергетичних потоків в екосистемі, впливає на зміну вільної енергії (ΔG), ентальпії (ΔH) та ентропії (ΔS) в реакціях метаболізму, іонного обміну, комплексоутворення [2]. Проблема поводження з МО, що накопичуються на мулових майданчиках та картах, досі не вирішена в більшості містах України [1-8].

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження – обґрунтування можливості застосування синергетичного підходу до розробки екологічно безпечних біотехнологічних систем, на прикладі процесу анаеробної мікробіологічної деструкції з вилученням біогенних речовин та детоксикацією стічних вод та мулових осадів. Відповідно до мети були поставлені наступні завдання:

– теоретичне обґрунтування синергетичних закономірностей зміни видового складу мікроорганізмів в системі анаеробної мікробіологічної деструкції стоків та їх осадів;

– експериментальне вивчення та аналіз синергетичних характеристик мулових осадів у процесі анаеробної мікробіологічної деструкції.

Методи досліджень. Методи дослідження базуються на біохімічному моделюванні досліджуваних процесів і концепції самоорганізації систем, що лежить в основі синергетичного підходу.

Вивчення структури зразків МО і позаклітинних утворень життєдіяльності мікроорганізмів проводили за допомогою рентгендифракційного методу. Дослідження були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07, крім того аналіз здійснювався за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного Ремма-102, оснащеного багатоканальним рентгенівським спектрометром з хвильовою дисперсією і дисперсією за енергіями. А також на рентгено-флуоресцентному спектрометрі ElvaX Light SDD для виявлення домішок важких металів у легкій матриці не гірше 1 ppm.

При культивуванні мікроорганізмів використовували фізичний метод створення анаеробних умов і застосовували механічний метод посіву. Забарвлення мікробних препаратів здійснювали за методом Грама і Циль-Нільсена. Мікрофотографії мікробних препаратів отримували й обробляли за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» і морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0». Контроль pH проводився з інтервалом в добу за допомогою pX-метр pX-150 (іонометр) з електродом скляним комбінованим «ЕКС-10603».

Результати та їх обговорення. Синергетична характеристика мулових осадів в процесі анаеробної мікробіологічної деструкції (АМД). З метою підготовки до культивування в умовах відсутності аерації мулові осади піддавалися автокаталітичній біодеструкції в ємності без доступу повітря протягом 14 діб при температурі 36^{o}C. Мікроскопічні дослідження зброджeного мулового осаду не виявили найпростіших, в мулі присутні поодинокі цисти. Надалі мул помістили в два реактори: контрольний (без сульфатів, які є джерелом акцепторів електронів для сульфатредукторів) і дослідний з додаванням фосфогіпсу ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (не менше 10 г / л, залежно від первинної активності сульфатредукторів), вихідна концентрація біомаси в реакторах – доза мулу становила 6,5 г / л. Моніторинг стану анаеробного мулу показав, що в біохімічній системі спостерігалося включення напівпрозорих дрібних частинок кристалічної структури в пластівцях мулу (рис. 1), що свідчить про утворення твердої мінеральної фази. Її аналіз показав наявність карбонату кальцію (кальцит).

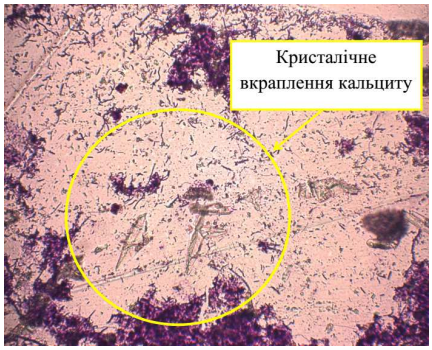

Рис. 1. Формування кристалічних структур в бактеріальній масі анаеробного мулу. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Грама. Зб.х100

В асоціації мікроорганізмів домінують ацетатотрофи (рис.2), що пов'язано з неповним окисленням органічної речовини до ацетатів. Отже, першорядне значення для стабільної роботи системи має видалення додатково утворених летких жирних кислот (ЛЖК). В іншому випадку відбувається закисання середовища, зниження pH до 4,0.

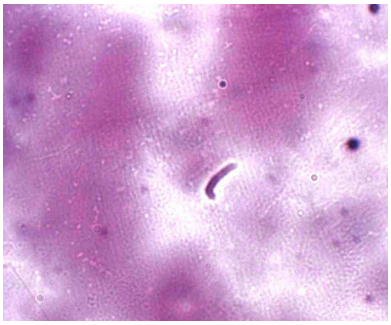

Рис. 2. Кислотостійка спороутворююча бактерія асоціації мікроорганізмів. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Циль-Нільсона. Зб. х200

На рис. 3 просторово представлений процес формування і розпаду агрегатів анаеробного МО. Значно більша кількість дрібних мінеральних часток в пластівцях мулу з пілотного реактора у порівнянні з контрольним вплинула на седиментаційні властивості мулу, тобто на властивості біофлукуляції. Слід зазначити, що на етапі дезінтеграції муловий індекс експериментального МО становив 60 ... 80 мл / г, в той час як на контрольній лінії він досягав 250 мл / г.

Рис. 3. Формування агрегатів бактерій у процесі АМД. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Грама. Зб. х40

На рис. 4 схематично представлено процес гідролізу полімерних сполук пластівців МО з дезінтеграцією та повторною агрегацією анаеробного мулу Цей процес має першочергове значення для подальшого розвитку як метаногенов, так і сульфатредукторів.

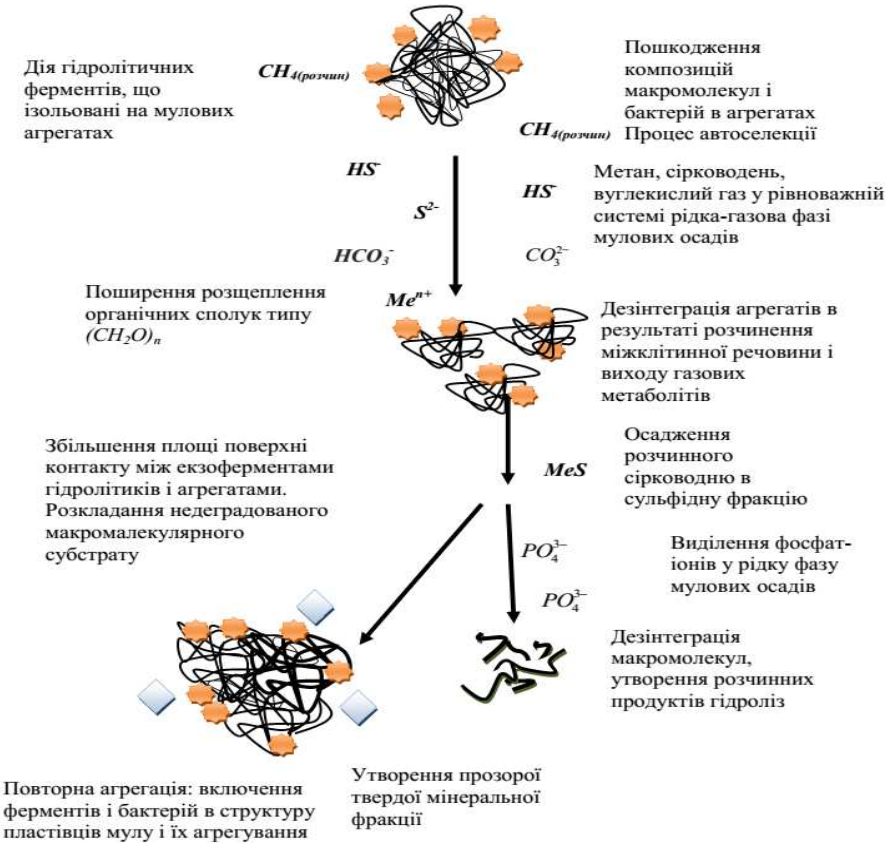

Рис. 4. Узагальнена схема чинників, що залучені в процес анаеробної мікробіологічної деструкції мулових осадів

Поблизу лінії рівноваги CH_4 розчин – CH_4 газ в МО формується активний шар, біля верхньої межі якого починають утворюватися бульбашки газу. В схемі відображено процес виділення фосфат-іонів із осадів та со-осадження розчинного сірководню з іонами металів в сульфідній формі.

Одним з важливих процесів є агрегація частинок з розширенням поверхні контакту між органічним залишком субстрату, відмерлою мікробною біомасою і гідролітичними мікроорганізмами. З іншого боку, їх максимальний діаметр був обмежений дезінтеграцією великих агрегатів. В результаті цього відносне положення індивідуальних бактерій в агрегатах безперервно змінювалось.

В анаеробних умовах мікроорганізми мулових осадів здатні до вилучення органіки, при цьому витрачається енергія, що виробляється в результаті розпаду внутрішньоклітинних поліфосфатів. Внаслідок цього процесу відбувається виділення в зовнішнє середовище ортофосфатів. Заміщення металлокомплексів в мікробних клітинах на Ca^{2+} фосфогіпсу відбувається в процесі іонного обміну, що стимулює в свою чергу активність екзополіфосфатази, внаслідок чого вивільнений ортофосфат утворює з катіонами Ca^{2+} комплекси, які «викидаються» з клітини в зовнішнє середовище за допомогою транспортних систем. При цьому в процесі метаболізму сульфатредукторів відбувається утворення сірководню, що стимулює виділення металофосфатних комплексів, а сульфід та гідросульфід осаджується в сульфідній формі. У процесі АМД фосфати заліза руйнуються, і відбувається утворення сульфіду заліза. Ці процеси можна описати наступними біохімічними рівняннями:

$$2CH_3COOH + (HPO_3)_n + H_2O \rightarrow (C_2H_4O_2)_2 + a1_{PO}PO_4^{3-} + a1_H H^+$$

$$Fe_3(PO_4)_2 + 3SO_4^{2-} + 6C_{орг.} \rightarrow 3FeS\downarrow + 2PO_4^{3-} + 6CO_2,$$

де $a1_{PO}$, $a1_{H}$ – стехіометричні коефіцієнти; $C_{орг.}$ – органічний субстрат.

Рідка фаза мулових осадів збагачується фосфат-іонами, які можливо осадити в окремому резервуарі за допомогою хімічних реагентів та в подальшому використовувати як мінеральне добриво. Також було встановлено, що утворений в процесі карбонатного дихання мікроорганізмами вуглекислий газ зв'язувався з кальцієм в карбонат кальцію (кальцит) (табл. 1).

Таблиця 1

Склад зразка твердої фази мулових осадів після АМД

Елементний склад		Фазовий склад Рентгенівська дифракція
Рентгенофлуоресцентний аналіз	Мікроаналіз	
1	2	3
Si P S Ca	Si	JCPDS 74-1433 (гіпс)
Cr Mn Fe	S	JCPDS 77-1060 (кварц)
Ni Cu Zn Pb	Ca	JCPDS 37-475, 74-1051 (сульфіди заліза)
		JCPDS 11-293 (брушит)
		JCPDS 87-952 (оксид фосфору (V))
		JCPDS 86-2342 (кальцит)
		JCPDS 40-660 (маскагніт)
		JCPDS 79-43 (сульфід цинку)
		JCPDS 26-1116, 65-3928 (сульфіди міді)
		JCPDS 15-783 (сульфід свинця)
		JCPDS 65-395 (сульфід нікеля)
		JCPDS 10-345 (сульфід хрому)

Загальні закономірності синергетичних змін видового складу мікроорганізмів у системі анаеробної мікробіологічної деструкції стоків та їх осадів. Характеристики компонентів біохімічної системи мулових осадів у процесі АМД змінюються залежно від адаптивної динаміки зміни видів у функціональному еколого-трофічному угрупованні мікроорганізмів. Важливо те, що асоціація мікроорганізмів функціонує як єдине ціле з кооперативними трофічними зв'язками, що визначають план хімічних взаємодій відповідно до термодинамічних характеристик. Відбувається саморегуляція мікробіологічної системи, і впливати на цю саморегуляцію штучно необхідно осмислено, до того ж такий контроль не можна вважати регуляторним по відношенню до певних штамів бактерій при їх інокуляції в систему.

Отже, необхідно розглядати не локальну герметичну систему типу лабораторного культиватора, а промислові масштаби, наприклад, в технологічній системі переробки осадів і активного мулу на очисних спорудах великих міст. Забезпечення збільшення виходу біогазу проводиться шляхом поліпшення умов метаногенезу - знижуючи значення pH і т.д., але це опосередковано впливає на видовий склад метаногенів (гідрогенотрофних і ацитокластічних) та суміжних з ними по трофічних конкуруючих зв'язках груп мікроорганізмів (гомоацетогнів, сульфатредукторів, денітрифікаторів). При цьому домінантність в асоціації окремих видів і родів мікроорганізмів визначається термодинамічною вигодою використання різних акцепторів електронів (SO_4^{3-}, CO_2, CO, NO_3^- тощо).

На рис. 5 представлена схема зміни функції Гіббса – вільної енергії утворення структури біохімічної системи з біологічним агентом – домінантним видом мікроорганізмів або еколого-трофічною групою, що безпосередньо задіяні в процесі АМД відходів. При цьому, рушійною силою несамодовільних процесів є цикл обміну речовин і енергією.

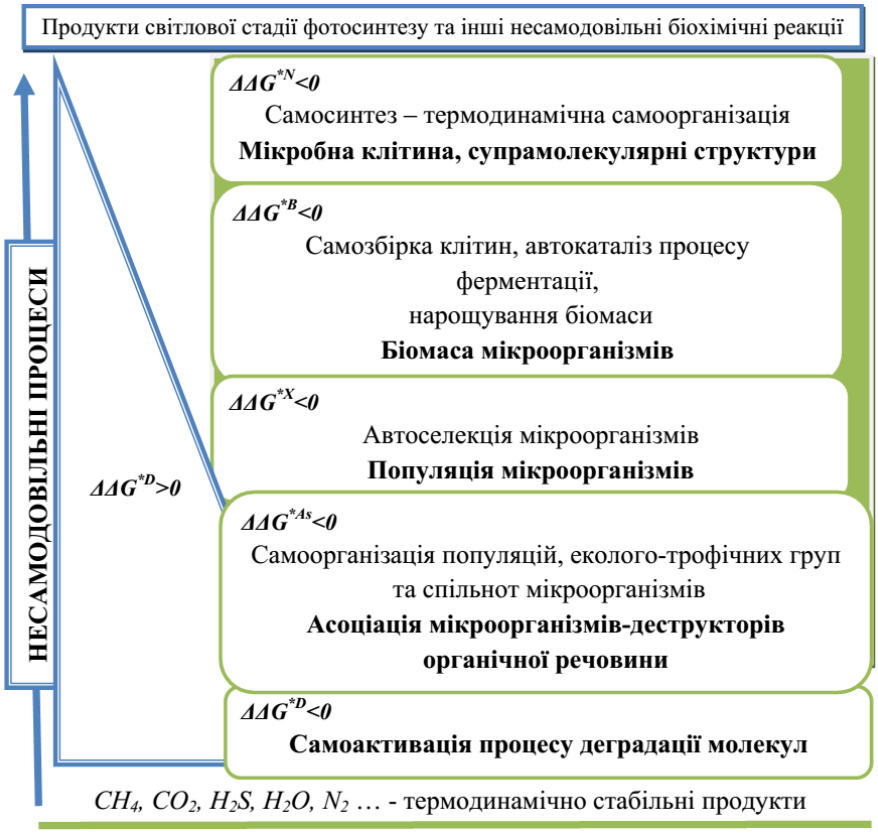

Рис. 5. Схема зміни функції Гіббса утворення складних мікроекосистем, ΔG^{*i} при виникненні та біодеградації хімічних зв'язків в складних органічних сполуках (D), клітинах (N) і біомасі (B), популяціях мікроорганізмів (X), асоціаціях (As)

З точки зору «темнових» мимовільних процесів рушійною силою самоорганізації та розвитку біоструктур всіх ієрархічних рівнів є «термодинамічні сили». Слід зазначити, що функція Гіббса утворення молекул, супрамолекулярних структур, як складних систем, в умовах біотехнологічної системи часто збігається з функцією Гіббса утворення відповідних природних систем.

Стійкість екосистем не може бути збережена і забезпечена, якщо буде порушений закон внутрішньої динамічної рівноваги. Він діє як регулятор навантажень на навколишнє середовище за умови, що не порушені «баланс компонентний» і «баланс просторовий». Саме ці «баланси» є нормами розробки енергоефективних та ресурсозберігаючих технологій, це вони повинні лежати в основі розробки заходів з охорони навколишнього середовища. Суть цього закону полягає в тому, що біохімічна система (штучна чи природна) володіє внутрішньою енергією, речовиною, інформацією та динамічною якістю, що пов'язані між собою настільки, що будь-яка зміна одного з цих показників викликає в інших або в тому ж, але в іншому місці або в інший час, супутні функціонально-кількісні зміни, що зберігають суму матеріально-енергетичних, інформаційних і динамічних показників усієї біохімічної системи. Це і забезпечує системі такі властивості як збереження рівноваги, замикання циклу і її «самовідновлення», «самоочищення».

Висновки. Аналіз біохімічних процесів, що відбуваються під час АМД з точки зору їх простої сумації є помилковим. Вони визначають новий рівень самоорганізації системи з надбанням нових якісних характеристик, які обумовлюють екологічну безпеку продукту обробки мулових осадів та стоків. У цьому і полягає синергізм як ефект «2 + 2 = 5», що означає прагнення досягти таких результатів, які не є «нульовою сумою доданків». І кожна біохімічна реакція протікає в взаємодії з різними факторами та іншими реакціями (хімічними, фізичними, біологічними) у системі, обумовлюючи один одну. Відповідно формується найбільш оптимальний варіант розвитку системи.

Актуальним є подальший розвиток синергетичної теорії управління складними

природно-техногенними системами. При цьому властивості екосистеми, її синергетичні характеристики проявляються при взаємодії з факторами навколишнього середовища, що можна розглядати як інтегральна сукупність суміжних середовищ. Отже, наступним етапом становлення синергетики екологічних процесів є формування синергії проектування екобезпечних технологічних процесів, одним із напрямків якого є біотехнологія АМД з вилученням біогенних речовин та детоксикацією відходів.

Література

1. Благодарная Г. И. Развитие технологии анаэробной обработки осадков как источник альтернативной энергии на муниципальных очистных сооружениях / Г. И. Благодарная, А. А. Шевченко // Коммунальное хозяйство городов : научно-технический сборник. – Харьков : ХНАГХ, 2009. – № 88. – С. 117-122.

2. Бобух Л. В. Развитие теоретических основ процессов изменения энергоэлементного состояния физических и биологических систем / Л. В. Бобух, К. А. Бобух, Т. А. Бобух // Инженерная экология. – 2004. – № 3. – С. 56-60.

3. Воробьева Р. П. Использование осадков сточных вод / Р. П. Воробьева, А. С. Давыдов, Л. Ф. Новикова, Е. А. Пивень [и.др.] // Агрохимический вестник. – 2000. – № 6. – С. 36-37.

4. Исследование глубокой минерализации осадка сточных вод Донецких очистных сооружений / В. Н. Чернышев, В. И. Нейздойминов, В. Ф. Кижаев [и др.] // Весник ДонНАСА. – 2010. – Вып. 6 (86). – С. 163-170.

5. Савич В. И. Влияние тяжелых металлов на процессы деградации почв / В. И. Савич, В. А. Раскатов, В. А. Седых, А. К. Саидов // Арго XXI. – 2011. – № 10-12. – С. 46-48.

6. Садова Ю. М. Отримання біогазу шляхом інтенсифікації біологічного очищення стічних вод від екологічно небезпечних забруднювачів / Ю. М. Садова, А. О. Дичко // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2012. – Випуск 1 (72). – Частина 1. – С. 174-177.

7. Kim Jongmin. Combined anaerobic/aerobic digestion: effect of aerobic retention time on nitrogen and solids removal / Jongmin Kim, John T. Novak // Infilco Degremont Inc., Richmond, VA 23059, USA. Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation Water Environ Res. – 2012. – № 84 (9). – P. 753-760.

8. Vermicomposting of wastewater sludge from paper-pulp industry with nitrogen rich materials / C. Elvira, L. Sampedro, J. Dominguez [et al.] // Soil Biel. Biochem. – United Kingdom : Elsevier Limited, 1997. – Vol. 29, № 314. – P. 759-762.

Поступила в редакцію 11 квітня 2015 р.

UDC 661.632

Andrienko N. I., Plyacuk L. D.,
Chernish E.Yu.
Sumy State University

TECHNOLOGY OF OBTAINING ENRICHED PHOSPHATE MATERIALS WITH REMOVAL OF HEAVY METALS IN WASTELESS PROCESS

У статті запропоновано підхід до безвідходного (маловідходного) процесу виробництва мінеральних добрив. Представлені результати проведених досліджень з утилізації тонкодисперсного високогомогенізованого суспендованого відходу, що утворився при розкладанні фосфоритів азотнокислотном способом з отриманням товарного продукту у вигляді NPK – добрива марки 10:10:10. Технологія отримання збагачених фосфоритів, яка описана в статті, не вимагає спеціального обладнання і може бути реалізована на виробничій

© *Andrienko N. I., Plyacuk L. D., Chernish E.Yu., 2015*