

Наноструктурированные реагенты на основе железа в процессах биологической очистки сточных вод

© 2020. **Й. В. Кобелева**, к. т. н., ст. преподаватель,
А. С. Сироткин, д. т. н., профессор, зав. кафедрой,
Т. В. Вдовина, к. т. н., доцент, **Н. Н. Шургалина**, магистрант,
Е. И. Сидорова, магистрант,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: ioldiz-ksu@mail.ru

В качестве современных инновационных предложений в технологиях водоочистки и водоотведения промышленных предприятий и коммунально-бытовых объектов выступают совместные во времени и в пространстве процессы биологической и реагентной очистки для повышения эффективности удаления разнообразных примесей воды и улучшения физиологических характеристик, биохимических и эксплуатационных свойств микроорганизмов – деструкторов загрязняющих веществ. При этом актуальной является оценка влияния вносимого реагента на микробное сообщество активного ила (АИ). Одно из перспективных направлений в развитии процессов совместной биологической и реагентной очистки сточных вод (СВ) – разработка инновационных реагентных препаратов на основе наноструктурированных металлов, в частности, железа. В данной работе представлены результаты по получению наночастиц железа, экспериментальному определению дозировки наночастиц железа в систему очистки СВ. Выполнен сравнительный анализ эффективности применения наноструктурированных реагентов на основе железа в процессах биологической очистки СВ для удаления соединений фосфора. Кроме того, эффективность процессов очистки оценивали по изменению концентраций органических веществ, соединений азота, фосфора, а также по ферментативной активности микробного сообщества АИ. Результаты экспериментальных исследований показали, что при применении наноструктурированных реагентов улучшается важнейший технологический параметр процесса – седиментация АИ. Полученные результаты свидетельствуют о повышении эффективности очистки СВ во всех образцах с железосодержащими реагентами. Анализ состояния микробного сообщества по ферментативной активности АИ показал, что при применении реагентных препаратов на основе наноструктурированного железа не отмечено ингибирования микробной активности.

Ключевые слова: активный ил, сточные воды, биологическая очистка, реагенты, наночастицы железа, дефосфотация, седиментация.

Iron-based nanostructured reagents in the processes of biological wastewater treatment

© 2020. **Y. V. Kobeleva** ORCID: 0000-0003-3203-9164, **A. S. Sirotkin** ORCID: 0000-0002-4480-9907,
T. V. Vdovina ORCID: 0000-0002-9439-8018, **N. N. Shurgalina** ORCID: 0000-0001-6174-2196,
E. I. Sidorova ORCID: 0000-0001-6090-1693,
Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: ioldiz-ksu@mail.ru

The joint in the time and in the space biological and reagent treatment processes act as the modern innovative proposals in water treatment and sewerage technologies in order to increase the efficiency of removing various water impurities and improve the physiological characteristics, biochemical and operational properties of microorganisms – destructors of pollutants. Moreover, it is relevant to assess the effect of reagent which is introduced into the microbial community of the activated sludge (AS). One of the promising directions of development for joint biological and reagent wastewater treatment is the design of innovative reagent preparations based on nanostructured metals, in particular iron. This work presents the results of obtaining iron nanoparticles, experimental determination of the dosage for iron nanoparticles in wastewater treatment system. Comparative analysis has been performed to assess how the iron-based nanostructured reagents used in the processes of biological wastewater treatment remove phosphorus compounds. In addition, the efficiency of the treatment processes was evaluated by the extent to which the concentrations of organic substances, nitrogen compounds, phosphorus were changed, as well as by the enzymatic activity of the AS microbial community. The results of experimental studies have shown that the use of nanostructured reagents improves the most important technological parameter of the process – sedimentation of the AS. The results indicate the increase in the wastewater treatment efficiency in all samples with iron-containing reagents. The analysis of the microbial community

state on the AS enzymatic activity has shown that the inhibition of microbial activity was not observed when applying the reagents based on nanostructured iron.

Keywords: active sludge, wastewater, biological treatment, reagents, iron nanoparticles, dephosphorization, sedimentation.

Утилизация и обезвреживание сточных вод (СВ) представляет собой одну из самых важных экологических проблем настоящего времени. С целью её решения разработано множество разнообразных технологических приёмов, в основе которых лежат физико-химические и биохимические процессы деградации нежелательных примесей – компонентов СВ [1]. Большую историю имеют также биологические методы очистки СВ, которые широко используются в настоящее время [2].

В технологиях водоотведения промышленных предприятий и коммунально-бытовых объектов традиционно реализуются процессы механической, физико-химической и биологической очистки, где важнейшим технологическим этапом является биологическая очистка СВ, эффективность которой зависит от состава и состояния микробного сообщества, в частности, во флокулированном виде – активном иле (АИ) в аэрационных сооружениях – аэротенках.

При этом следует отметить, что традиционная биологическая очистка СВ не обеспечивает достаточной глубины удаления биогенных элементов, что приводит к процессам эвтрофикации водоёмов и, как следствие, к нарушению водных экосистем и гибели их обитателей. Согласно современным воззрениям, главенствующая роль в эвтрофикации водоёмов принадлежит фосфору, поэтому для сдерживания процессов эвтрофикации необходимо в первую очередь удалять соединения фосфора. Соединения азота и фосфора традиционно являются постоянными компонентами коммунально-бытовых СВ, однако в настоящее время и на промышленных объектах всё чаще возникают проблемы удаления биогенных элементов [3, 4]. В последнее время для осаждения различных примесей используются коагулянты. Метод очистки СВ осаждением загрязняющих примесей в виде труднорастворимых соединений является одним из основных, применяемых на производствах [5].

Обычно в водоочистке для удаления соединений фосфора применяют реагенты на основе солей железа и алюминия, такие как FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и другие [6, 7]. Однако эффективность их применения является недостаточно высокой, в связи с чем продолжаются поиски и разработка новых реагентных препаратов.

Одним из перспективных направлений является разработка и изучение инновационных реагентов на основе наноструктурированных металлов. К таким реагентным препаратам относятся Biokat P500 и Nanofloc A644 компании VTA (Австрия) [8, 9], рекомендованные для применения в процессах биологической очистки СВ в непосредственном контакте с микроорганизмами (МО), участвующими в удалении примесей из воды.

Кроме того, исследовательский интерес представляет применение реагентного раствора металлических наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) в процессах очистки СВ от биогенных элементов самостоятельно. Большинство исследований описывают применение наноструктурированного оксида железа Fe_3O_4 для очистки грунтовых вод [10–14]. При этом было отмечено стимулирование микробной активности при применении Fe_3O_4 в форме наночастиц, что способствует повышению эффективности биологической очистки СВ [15].

Таким образом, целью настоящей работы являлась сравнительная оценка эффективности применения наноструктурированных реагентов на основе железа с известными реагентами в процессах биологической очистки сточных вод.

Объекты и методы исследования

В качестве исследуемых реагентных препаратов в работе выступали инновационные реагентные препараты Biokat P500 и Nanofloc A644, а также образцы реагента на основе ферромагнитных наночастиц оксида железа, полученные в лабораторных условиях.

Реагентные препараты фирмы VTA являются комплексными коагулянтами-флокулянтами на основе солей железа и алюминия [8, 9]. Согласно паспортным данным, применение данных реагентов обеспечивает улучшение отделения биомассы АИ от очищенной воды, а кроме того, реагент Biokat P500 повышает эффективность дефосфатации СВ.

Эффективность совместной биологической и физико-химической очистки с применением Biokat P500 по комплексу параметров процесса была изучена и подтверждена ранее [16]; при этом интерес представляло детальное

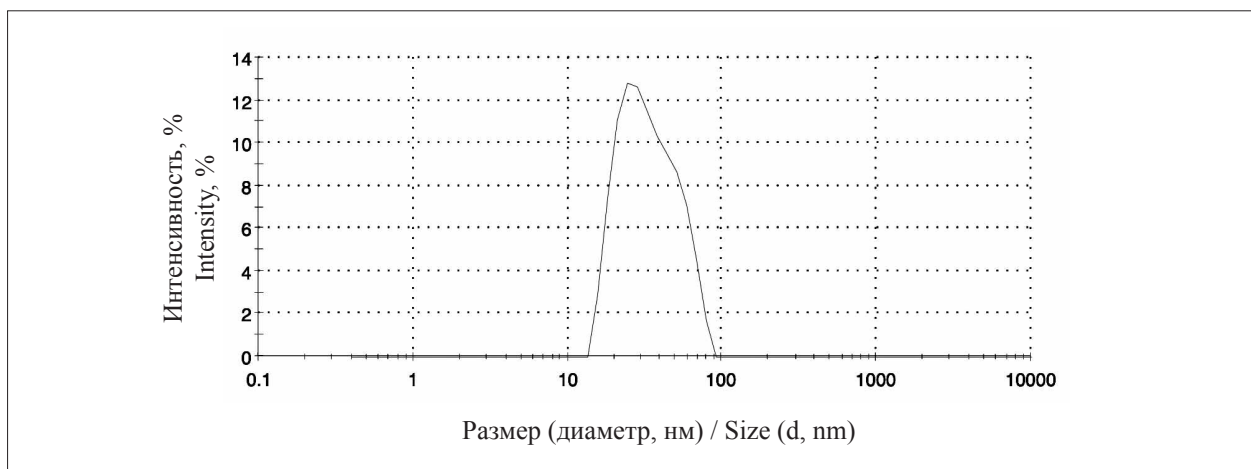


Рис. 1. Распределение частиц реагента Biokat P500 по размерам в растворе с дозировкой 50 мкл/дм³
Fig. 1. Particle distribution of reagent Biokat P500 by size in solution with a dosage of 50 $\mu\text{L}/\text{dm}^3$

изучение состава препарата и выявление зависимости эффективности очистки от наличия в составе железа в наноструктурированной форме. Для этого проводились исследования реагента Biokat P500 методом динамического рассеяния света на лазерном анализаторе наночастиц «Malvern Zetasizer Nano» (Великобритания) (рис. 1) [17, 18].

Интенсивность сигнала (по оси ординат) отражает относительную величину светорассеяния веществами в исследуемых образцах, таким образом, демонстрирует отклик системы на светопропускание.

Дозировки были выбраны, исходя из ранее проведённых исследований [16], и составили 10, 50 и 100 мкл/дм³. Для приготовления рабочих растворов в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Для сравнения размеров частиц с другим реагентом, имеющим в своем составе наноразмерные частицы, был выбран препарат того же производителя – коагулянт Nanofloc A644. Согласно паспортным данным [8, 9], в исследуемом реагентном препарате содержится железо в форме наноразмерных частиц ферромагнетита, что определяет высокую степень агрегирования отрицательно заряженных микробных клеток и улучшение седиментационных свойств биомассы АИ в присутствии реагента.

Помимо наноразмерного железа в составе Biokat P500 также присутствуют гидроксохлорид полиалюминия и сополимер эпихлоргидрина и диметиламина, что предполагает наличие в исходном растворе реагента частиц разного размера.

Экспериментальные исследования сравнительной оценки эффективности применения в процессах биологической очистки СВ

наночастиц Fe_3O_4 и реагентного препарата Biokat P500 проводили в лабораторных условиях. Активный ил вносили в модельный раствор коммунально-бытовых СВ в количестве, соответствующем 2 г/дм³ по сухому веществу. Периодическое культивирование АИ проводили в течение 4-х ч при нормальных условиях и непрерывной аэрации. В работе исследовали микробное сообщество АИ биологических очистных сооружений г. Зеленодольска Республики Татарстан.

Определение дозировки наночастиц оксида железа в суспензии АИ для обеспечения эффективного процесса очистки вод было проведено по наиболее важным показателям очистки вод. Для реагента Biokat P500 дозировка была определена из результатов ранее проведённых экспериментов [16] и составила 50 мкл/дм³, для раствора ферромагнитных наночастиц оксида железа дозировку установили опытным путём, она составила 100 мкл/дм³.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения размера частиц и их доли в составе реагентов, а также разброс полученных значений по дисперсности частиц представлены в таблице 1.

Результаты наблюдений использованной методики измерений [17, 18] указывают на то, что основные растворы реагентов обладают полидисперсностью, о чём свидетельствует наличие частиц двух фракций в диапазоне от 60 до 354 нм для Biokat P500 и от 1 до 9 нм – для раствора Nanofloc A644. В растворе реагента Biokat P500 частицы значительно крупнее, чем в реагенте Nanofloc A644, что, как было сказано выше, может быть связано с

Таблица 1 / Table 1

Размеры частиц и их доля в исследуемых образцах
Particle sizes and their proportion in the test samples

Исследуемый образец Test sample	Доля частиц определённого размера в образце Fraction of particles of a certain size in the sample	
	средний размер (диаметр, нм) the average size (diameter, nm)	доля, % fraction, %
Biokat P500	354±7	51,3±1,0
	63,2±1,2	48,7±1,0
Nanofloc A644	8,1±0,1	87,8±1,8
	1,50±0,03	12,20±0,24

Таблица 2 / Table 2

Размеры частиц и распределение их по объёму в растворах реагента
Particle size and volume distribution in reagent solutions

Исследуемый образец Test sample	Доля частиц определённого размера в образце Fraction of particles of a certain size in the sample	
	средний размер (диаметр), нм the average size (diameter, nm)	доля, % fraction, %
Biokat P500 10 мкл/дм ³ / 10 µL/dm ³	316±6	50,0±1,0
	33,2±0,6	43,5±0,8
Biokat P500 50 мкл/дм ³ / 50 µL/dm ³	13,7±0,2	6,5±0,1
	35,6±0,7	100,0±2,0
Biokat P500 100 мкл/дм ³ / 100 µL/dm ³	18,5±0,3	73,1±1,4
	86,3±1,7	26,9±0,5

присутствием в составе **Biokat P500** полимерных компонентов и комплексов.

На следующем этапе были проанализированы рабочие растворы реагента **Biokat P500** в дистиллированной воде, приготовленные из его основного раствора (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о неоднородном распределении частиц в образцах с дозировками 10 и 100 мкл/дм³. Большей полидисперсностью из трёх исследуемых сред обладает образец с дозировкой 10 мкл/дм³, для которого размеры частиц варьируют от 13 до 316 нм.

Наибольшей гомогенностью обладает образец с дозировкой 50 мкл/дм³, в котором весь объём раствора составляют частицы размером 35,6 нм (рис. 1, табл. 2).

Следует предположить, что размер частиц реагента в рабочем растворе в достаточно узком интервале от 30 до 40 нм может являться определяющим для морфологии агрегатов биомассы, формирующихся в контакте с такими растворами реагента.

Что касается наночастиц оксида железа, получаемых при осаждении щёлочью (NaOH), то, согласно литературным данным [15, 20], их размеры находятся в диапазоне от 1 до 10 нм и имеют шарообразную форму (рис. 2), что соответствует среднему размеру частиц в растворе реагента **Nanofloc A644** (табл. 1).

Для исследования самостоятельного применения наночастиц оксида железа Fe₃O₄

в процессах очистки СВ в лабораторных условиях был получен реагентный препарат на основе таких наночастиц путём капельного внесения 1,5М раствора NaOH к смеси растворов FeSO₄ · 7H₂O и FeCl₃ · 6H₂O (1:2) [21]. Полученный раствор имеет чёрный цвет и гомогенную структуру, а также реагирует

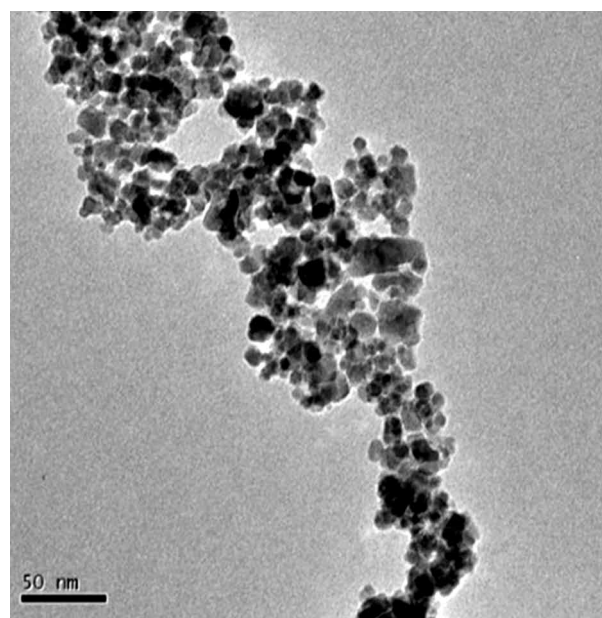


Рис. 2. Внешний вид наночастиц оксида железа в светлом поле трансмиссионного электронного микроскопа [15]

Fig. 2. Appearance of iron oxide nanoparticles in the bright field of a transmission electron microscope [15]

на неодимовый магнит, с помощью которого осадок Fe_3O_4 легко отделяется для промывки и дальнейшего использования.

Следует отметить, что исследователи при получении наночастиц Fe_3O_4 в лабораторных условиях указывают на их ферромагнитные свойства и за счёт этого высокую способность к агрегированию наночастиц. Таким образом, структура реагентного препарата на основе наночастиц Fe_3O_4 , полученного в первоначальной форме, может быть неустойчива к хранению и, как следствие, это приведёт к низкой эффективности его применения [15, 20].

Сравнительная оценка эффективности применения в процессах биологической очистки СВ наночастиц Fe_3O_4 и реагентного препарата Biokat P500 проводилась по общей загрязнённости, определяемой значениями химического потребления кислорода (ХПК), содержания соединений азота (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), фосфатов, скорости отделения АИ от очищенной СВ. Кроме того, в присутствии исследуемых реагентов оценивали состояние МО АИ по активности дегидрогеназ – ферментов, катализирующих внутриклеточные окислительно-восстановительные реакции.

Полученные результаты (табл. 3) показали, что при применении реагентов улучшается основной технологический параметр – седиментация биомассы АИ, оценённая по скорости его осаждения: в среднем на 33%

для Biokat P500 и на 25% для наноразмерного реагента Fe_3O_4 .

Удаление общего количества органических веществ (по ХПК) для выбранных дозировок протекает по сравнению с контролем эффективнее в присутствии обоих реагентов; для раствора Biokat P500 – в среднем на 10% эффективнее, чем для раствора Fe_3O_4 . В сравнении с контрольной пробой без реагентов, в пробах с Biokat P500 и Fe_3O_4 удаление фосфат-ионов протекает эффективнее на 75 и 68% соответственно.

Согласно результатам (табл. 3), в процессе биохимического окисления соединений азота, состоящего из биотрансформации ионов аммония до нитрит-ионов и далее до нитрат-ионов, во всех трёх пробах наблюдается снижение концентрации ионов аммония с дальнейшим увеличением концентрации нитрат-ионов. Полученные данные подтверждают эффективное протекание обеих фаз процесса нитрификации и указывают на отсутствие ингибирования нитрифицирующих групп МО как одних из самых чувствительных в составе АИ.

Анализ состояния микробного сообщества по ферментативной активности АИ (табл. 3) показал, что при применении исследованных реагентных препаратов не отмечено отрицательного влияния, и дегидрогеназная активность составила в среднем 1–2 мг формазана на 1 г абсолютно сухого вещества биомассы.

Таблица 3 / Table 3

Результаты сравнительного анализа эффективности процессов комплексной биологической и реагентной очистки сточных вод / Results of a comparative analysis of the effectiveness of the processes of complex biological and reagent wastewater treatment

Показатель/проба Indicator/sample	Начальная концентрация Initial concentration	Контроль Control	Biokat P500	Наноразмерный Fe_3O_4 Nano-sized Fe_3O_4
ХПК, мг O_2 /дм ³ / COD (Chemical Oxygen Demand), mg O_2 /dm ³	360±108	200±60	140±40	160±50
NH_4^+ , мг/дм ³ / mg/dm ³	14,0±3,4	0,80±0,24	0,40±0,12	0,20±0,07
NO_2^- , мг/дм ³ / mg/dm ³	2,00±0,05	1,00±0,02	0,60±0,01	0,4±0,01
NO_3^- , мг/дм ³ / mg/dm ³	0,58±0,21	5,6±1,3	7,7±1,8	7,1±1,6
PO_4^{3-} , мг/дм ³ / mg/dm ³	12,2±1,1	11,3±1,1	2,1±0,2	2,6±0,2
Скорость осаждения активного ила, мл/мин Sedimentation of active sludge, mL/min	1,8±0,1	1,8±0,1	2,4±0,2	2,2±0,2
Дегидрогеназная активность, мг формазана/г абсолютно сухого вещества биомассы Dehydrogenase activity, mg formazan/g absolutely dry matter of biomass	0,50±0,02	1,10±0,05	2,0±0,1	1,90±0,09

Заключение

Из полученных результатов следует, что реагент, содержащий наночастицы оксида железа Fe₃O₄, отличается меньшей эффективностью по сравнению с реагентным препаратом Biokat P500, в среднем, на 10% по удалению органических веществ, дефосфотации, седиментации АИ и дегидрогеназной активности АИ.

Следует отметить, что согласно литературным данным [15, 20] полученные частицы обладают сильными ферромагнитными свойствами и, как следствие, неустойчивостью в водной среде в наноформе, к агрегированию в более крупные частицы, от чего напрямую зависит эффективность их применения в процессах непрерывной очистки СВ.

Таким образом, актуальным для изучения остаётся стабилизация (капсулирование) наночастиц оксида железа в различные полимерные матрицы с дальнейшим исследованием применения полученных образцов в качестве высокоэффективных реагентных препаратов для очистки СВ.

References

1. Kravets V.V., Bukhgalter L.B., Akolzin A.P., Bukhgalter B.L. Higher aquatic vegetation as an element of industrial wastewater treatment // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 1999. No. 8. P. 20–23 (in Russian).
2. Kuznetsov A.E. Applied ecobiotechnology. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. 629 p. (in Russian).
3. Kovalchuk V.A. Cleaning of drains. Rivne: Rivnenska Drukarnya, 2002. 622 p. (in Ukrainian).
4. Sorokina I.D., Dresvyannikov A.F. Synthesis and evaluation of the efficiency of using iron-aluminum coagulant for water purification // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2009. No. 4. P. 146–158 (in Russian).
5. Taskaraeva K.A., Isaeva A.U., Bishimbaev V.K. Use of bacterial suspension *Thiobacillus ferrooxidans* for sewage purification // *Theoretical and Applied Ecology*. 2008. No. 3. P. 60–61 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-3-060-61
6. Dolina L.F. Wastewater treatment from biogenic elements. Dnepropetrovsk: Continent, 2011. 198 p. (in Russian)
7. Vasilenko L.V., Nikiforov A.F., Lobukhin T.V. Industrial wastewater treatment methods. Ekaterenburg: Uralskiy gosudarstvennyy lesotekhnicheskiiy universitet, 2009. 174 p. (in Russian).
8. Material safety data sheet VTA Biokat P 500 VTA Austria. GmbH, 2013. 8 p.
9. Material safety data sheet Nanofloc A644. VTA Austria. GmbH, 2013. 8 p.
10. Llanaez V., Rodea-Palomares I., Zhou Z., Rosal R., Fernandez-Piñas F., Bonzongo J.-C. Polyvinylpyrrolidone and arsenic-induced changes in biological responses of model aquatic organisms exposed to iron-based nanopar-

- ticles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2016. No. 8. P. 234–246. doi: 10.1007/s11051-016-3604-x
11. Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water // *Water Research*. 2011. V. 45. No. 9. P. 2931–2942. doi: 10.1016/j.watres.2011.03.012
12. Gao J., Wang Y., Hovsepian A., Bonzongo J.-C. Effects of engineered nanomaterials on microbial catalyzed biogeochemical processes in sediments // *Journal Hazard Mater*. 2011. V. 186. No. 1. P. 940–945. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.084
13. Grieger K.D., Fjordbøge A., Hartmann N.B., Eriksson E., Bjerg P.L., Baun A. Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles for in situ remediation: risk mitigation or trade-off // *Journal Contam Hydrol*. 2010. V. 118. No. 3. P. 165–183. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.07.011
14. Yoon S.U., Mahanty B., Ha H.M., Kim C.G. Phenol adsorption on surface-functionalized iron oxide nanoparticles: modeling of the kinetics, isotherm, and mechanism // *J Nanopart Res*. 2016. V. 18. Article No. 170. doi: 10.1007/s11051-016-3478-y
15. Kobeleva J.V., Kirilina T.V., Nizamova A.A., Lisyukova Yu.V., Kablova M.A., Burnasheva I.R., Sirotkin A.S. Analysis of the state of activated sludge in the process of pilot tests of the VTA BIODAT P500 reagent for purification of wastewater from phosphorus compounds // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. V. 17. No. 10. P. 125–128 (in Russian).
16. Kobeleva Y.V., Sirotkin A.S., Vdovina T.V., Petrova E.V., Voznesensky E.F., Miftakhov I.S. Morphological analysis of activated sludge in the combined biological and reagent wastewater treatment // *Vestnik biotekhnologii i fiziko-khimicheskoy biologii im. Yu.A. Ovchinnikova*. 2017. V. 13. No. 2. P. 17–23 (in Russian).
17. Lizunova A.A., Efimov A.A., Urazov M.N., Sivodov D.A., Lisovskiy S.V., Skidin D.O., Loshkarev A.A., Volkov I.A., Ivanov V.V. Development and application of standard samples of the diameter of nanoparticles of colloidal solutions of aluminum, titanium, silicon and zinc oxides // *Etalony. Standartnye obraztsy*. 2013. No. 3. P. 16–20 (in Russian).
18. Kobeleva J.V., Sherstneva K.V., Kirilina T.V., Sirotkin A.S., Buttinger A., Leinweber V. Assessment of the influence of the promising reagent VTA BIODAT P 500 on the efficiency of the biological wastewater treatment process // *Voda: khimiya i ekologiya*. 2014. V. 76. No. 10. P. 95–100 (in Russian).
19. Prodan A.M., Iconaru S.L., Chifiriuc C.M., Bleotu C., Ciobanu C.S., Motelica-Heino M., Sizaret S., Predoi D. Magnetic properties and biological activity evaluation of iron oxide nanoparticles // *Journal of Nanomaterials*. 2013. Article No. 893970. P. 1–7. doi: 10.1155/2013/893970
20. Ciobanu C.S., Iconaru S.L., Gyorgyetal E. Biomedical properties and preparation of ironoxide-dextran nanostructures by MAPLE technique // *Journal Chemistry Central*. 2012. V. 6. Article No. 17. doi: 10.1186/1752-153X-6-17
21. Sidorov A.I., Sulman E.M., Grebennikova O.V., Matveeva V.G. Magnetically detachable biocatalysts based on immobilized enzymes // *Aktualnaya biotekhnologiya*. 2018. V. 26. No. 3. P. 264–265 (in Russian).