

УДК 628.336

Є.Ю. ЧЕРНИШ, аспірант, **Л.Д. ПЛЯЦУК**, докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри
Сумський державний університет (СумДУ), м. Суми

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД: МЕХАНІЗМИ ФІКСАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВИДАЛЕННЯ З ОСАДІВ

Визначено основні закономірності та механізми фіксації важких металів у компонентах осадів стічних вод (ОСВ) через дослідження, які проведені на надлишкових мулах і осадах з площадок складування міських очисних споруд м. Суми. Розглянуто механізми адаптації біологічних агентів до впливу важких металів в аспекті подальшої розробки біотехнології детоксикації ОСВ. Обґрунтовано можливість сумісної переробки ОСВ та фосфагіпсу шляхом анаеробної мікробіологічної конверсії з осадженням важких металів сірководнем, який отримано у біогенному процесі.

Ключові слова: механізми фіксації, важкі метали, осади стічних вод, фосфагіпс, біогенний сірководень.

На очисних спорудах комунальних підприємств накопичується велика кількість осадів стічних вод (ОСВ), які мають високу удобрювальну і меліоративну цінність. Через відсутність технології утилізації ОСВ зневоднюються на мулових майданчиках і складаються, під що відводяться значні земельні ділянки та, як наслідок, відбувається перевантаження території очисних споруд та забруднення навколишнього природного середовища.

Використання ОСВ, компостів на їх основі як добрива або ґрунтоунтів призводить до збільшення в ґрунтах вмісту органічної речовини, азоту, фосфору, інших макро- і мікроелементів – через осади, як правило, знижується кислотність ґрунтів, збільшується їх вологоємність, що особливо важливе для ґрунтів легкого гранулометричного складу, а також поліпшуються тепловий, водний і повітряний режими ґрунтів, зростає їх біологічна активність. Проте підвищений вміст важких металів (ВМ) в осадах стічних вод спричиняє необхідність проведення попередньої обробки ОСВ.

Ведуться розробки нових ефективних методів оброблювання ОСВ з подальшою їх утилізацією.

Більшість методів, що пов'язані з детоксикацією ОСВ міських очисних споруд, спрямовані на іммобілізацію ВМ у неактивні форми з можливістю використання органічних осадів як добрива. Кожен з наявних напрямків викликає дискусії і потребує детального регламентування – значна кількість досліджень здійснюється в напрямку анаеробного зброджування осадів з утворенням добрива та виробництвом біогазу, але таке оброблювання не забезпечує видалення важких металів до допустимих норм з тих ОСВ, що утворюються на міських очисних спорудах внаслідок зливних стоків і промислових стічних вод.

За мету даної роботи обрано визначення специфіки фізико-хімічних і біологічних механізмів зв'язування ВМ компонентами ОСВ та адаптації біологічних агентів до їх впливу в аспекті подальшої розробки біотехнології детоксикації ОСВ; як об'єкт дослідження – зразки надлишкового активного мулу та органічних осадів складування ОСВ з площадки складування міських очисних споруд м. Суми. Підготовка зразків передбачала механічне видалення чужорідних компонентів і сушіння.



Для отримання якісного як елементного, так і кількісного аналізу хімічного складу досліджуваних зразків використано рентгенівський мікроаналіз за площею. Дослідження здійснювались за допомогою скануючого електронного мікроскопу REMMA102 виробництва ВАТ «Селмі», що оснащений багатоканальним рентгенівським спектрометром з хвильовою дисперсією і дисперсією за енергіями. Зразки (декілька мікрограмів) наносилися на струмопровідний скотч, задалегідь наклеєний на предметні столики з алюмінію. Напівпровідниковий Si (Li) детектор з роздільною здатністю щодо енергії – 215 еВ, прискорююча напруга для електронного зонда – $U_{зона}=20$ кВ при струмі зонда $i=3$ нА. Час набору спектра у кожній точці – 100 с, зона збудження характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ), що формує аналітичний сигнал, розміром близько 4 мкм. Виміри виконували в п'яти точках на кожному зразку. Обробка спектрометричної інформації, виконання необхідних калібрувальних вимірювань, розшифровка характеристичних рентгенівських спектрів, якісний і кількісний електронно-зондовий аналіз проводилися за допомогою програмного забезпечення системи мікроаналізу. Концентрації елементів були визначені у вагових відсотках.

Для розуміння форм зв'язування металів і органічних речовин вивчали мінеральний склад активного мулу. Рентгендифракційні дослідження структури матеріалу виконано на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НПП «Буревісник», www.bourevestnik.spb.ru). Система автоматизації ДРОН-4-07 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК.

Кількість порошку мулу та осаду, що необхідна для дослідження на дифрактометрі, – 3–5 г. Розмір частинок не перевищував 1–5 мкм. Порошковий зразок насипали у кварцеву кювету і перемішували з гліцерином, що додавався у дуже малих кількостях. Для сполучення поверхні зразка з площиною фокусу рентгенівської трубки кювету зі зразком пригвинчували до утримувача, що знаходився на гоніометричному пристрої.

При зйомці використовувалося випромінювання $CuK\alpha$ (довжина хвилі 0,154 нм) та розпізнавання Бреггом-Брентано $\theta-2\theta$ (2θ – брегговський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації (швидкість – 1 об/хв), діапазон кутів 2θ від 15° до 105° . При фокусуванні за Брегга-Брентано фокус рентгенівської трубки і приймальна щілина детектора розташовані на окружності гоніометра, в центрі якої знаходиться плоский зразок. Реєстрація дифракційної картини здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обер-

тання детектора вдвічі більше швидкості обертання зразка. Кванти рентгенівського випромінювання, що дифрагуються від зразка, перетворюються блоком детектування в електричні імпульси, які при виході блоку детектування піддаються підсиленню, амплітудній дискримінації і далі використовуються як інформаційний сигнал для вимірювання і реєстрації швидкості рахунку імпульсів рентгенівського випромінювання. Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОО «Еталон ПТЦ») для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз здійснювалась за допомогою картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Щодо аналізу хімічного складу осади – спектри поглинання рентгенівського випромінювання відповідно до вмісту елементів у досліджуваних зразках надано на рис. 1, 2; електронне збільшення і розмірний маркер вказані на інформаційному рядку під кожним зображенням.

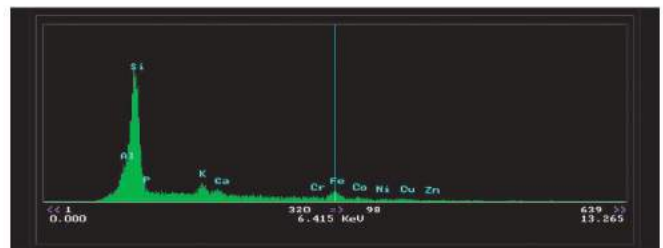


Рисунок 1 – Спектр рентгенівського мікроаналізу із зазначенням виявлених елементів у зразку надлишкового активного мулу

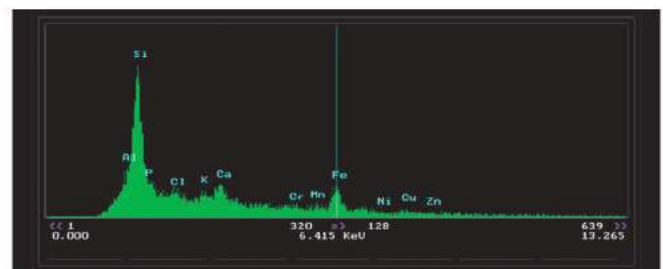


Рисунок 2 – Спектр рентгенівського мікроаналізу із зазначенням виявлених елементів у зразку осади стічних вод

Результати кількісного аналізу концентрацій хімічних елементів у мг/кг мулів та осаду наведено у табл. 1.

У виконаних раніше науково-дослідних роботах [1] встановлена можливість утворення комплексних сполук речовин з іонами ВМ і показана досить висока ступінь їх стійкості, яка зростає у порядку $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$.

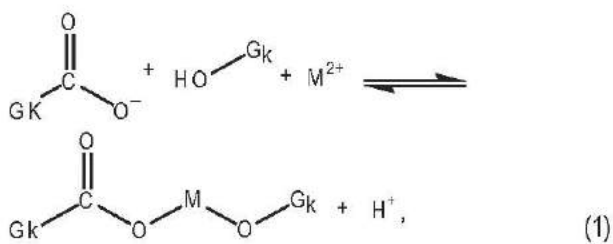
Таблиця 1 – Вміст хімічних елементів у надлишковому активному мулі та осаді стічних вод з площадок складування, мг/кг

Хімічний елемент	Вміст у зразку надлишкового активного мулу, мг/кг	Вміст у зразку осаду стічних вод, мг/кг
Al	158880.023	117070.340
Si	669230.022	541970.123
Co	61.013	не виявлено
P	4450.054	49640.100
K	40110.980	24610.081
Ca	17790.077	53380.432
Cr	197.432	217.010
Fe	784.400	15497.130
Ni	353.102	не виявлено
Cu	1878.009	1335.090
Zn	550.001	1250.013
Mn	не виявлено	289.001

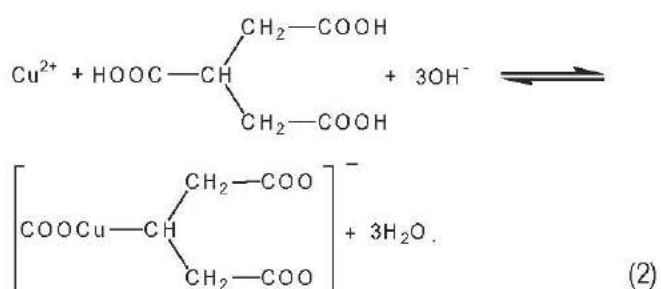
Осадження металів у складних комплексах з органічною речовиною – важливий механізм закріплення ВМ в органічних осадах і ґрунтах. Реакції в окисних умовах спричиняють окиснення органічної речовини, що провокує супутній вихід ВМ у ґрунтовий розчин. Це обумовлює небезпеку у використанні ОСВ як добрива у сільському господарстві.

Наявність в оксикислотах і амінокислотах двох і більше функціональних груп

(-OH і -COOH, -NH₂ і -COOH і т. д.) сприяє зростанню їх комплексоутворюючих властивостей, які яскраво проявляють гумусові кислоти (гумінова кислота) [2], а також саліцилова кислота [3] в слаболужному середовищі



де – Gk- гумінова кислота;



Для розуміння форм зв'язування металів і органічних речовин вивчений мінеральний склад активно-

го мулу та осадів – спектри надано на рис. 3 і 4. У результаті аналізу спектрів було отримано інформацію про форми знаходження ВМ у надлишковому мулі і осадах та визначено їх розподіл за фазами ОСВ. Виявлено основні компоненти мінеральної складової, серед яких кварц – SiO₂, сполуки заліза у вигляді фосфат гідроксиду заліза – Fe₄(PO₄)₃(OH)₃, сполуки алюмінію, кремнію у вигляді двошарового гідратного комплексу потазіуму з октаедричним розташуванням молекули H₂O – (K₂O)₄(Al₂O₃)₅(SiO₂)₇(P₂O₆)₈·H₂O (осад) та анорзиту – Ca(Al₂Si₂O₈) (мул). Можливо припустити імовірність перетворення у мінеральній частині ОСВ (внаслідок реакції обмінного розкладання) анорзиту та потазіуму з включенням у їх структуру оксидів металів, наприклад, (Cu, Zn)O₂(Al₂Si₂O₈) тощо. Важливо відмітити, що органічна та мінеральні компоненти ОСВ взаємнопроникні, тобто вони хімічно з'єднуються у складні органо-мінеральні комплекси. Значна роль в адсорбції органічних речовин силкатами, алюмосилкатами і оксидами, імовірно, належить водневим зв'язкам, в утворенні яких беруть участь кисневі атоми або гідроксильні групи твердої поверхні і гідроксильні чи аміногрупи органічних молекул. В ОСВ присутній фосфат, що знаходиться у зв'язаній формі як Fe₄(PO₄)₃(OH)₃ та вилучений з біогенного кругообігу. Високий вміст в ОСВ фосфатів спричинений видаленням фосфору з побутових стоків і промислових стічних вод шляхом осадження хімічними речовинами. Так, фосфати заліза мають низьку розчинність та обмежують подальше використання ОСВ у сільському господарстві.

Резистентність мікроорганізмів до ВМ зумовлена чотирма можливими механізмами [3, 4]: 1) утворення менш токсичного продукту за рахунок окислювально-відновних реакцій в цитоплазмі; 2) біосорбція – зв'язування металів функціональними групами клітинної поверхні; 3) біоаккумуляція як наслідок взаємодії з компонентами цитоплазми і активними групами ферментів; 4) осадження іонів ВМ за допомогою мікробних метаболітів у формі нерозчинних сполук у позаклітинному просторі.

Розглядаючи різні механізми вилучення ВМ з надлишкових активних мулів та осаду, слід враховувати здатність мікроорганізмів розкладати комплекси ВМ з органічними сполуками. При цьому можливі процеси заміщення ВМ на кальцій. Зауважимо, що введення фосфат-іонів і перемішування інтенсифікують процес вилучення важких металів з ОСВ [3] і за інших рівних умов дозволяють здійснювати більш глибоке подальше осадження ВМ у нерозчинних формах – рис. 5 (за К. Браейерлі та ін., 1988) [4].

Механізми детоксикації осадів стічних вод

На наш погляд, перспективним напрямком переробки ОСВ є системи анаеробної мікробіологічної деграда-

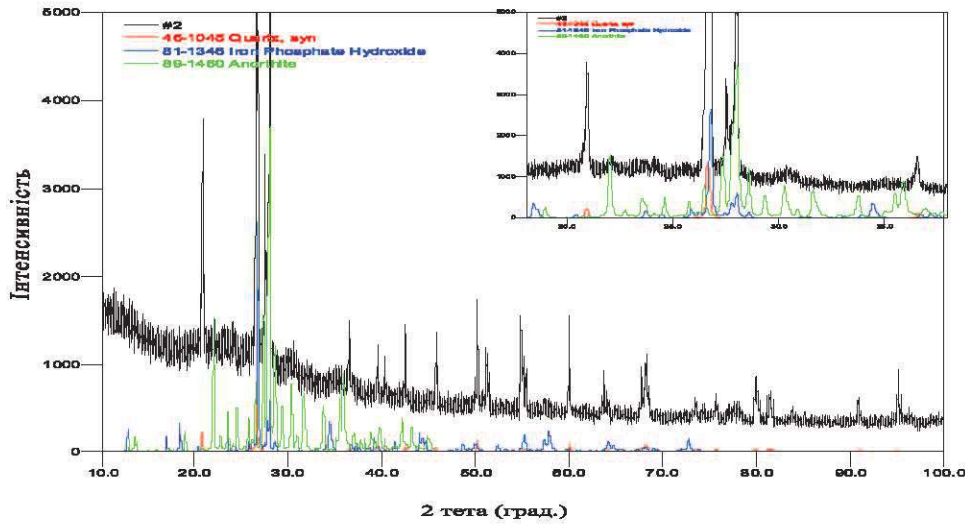


Рисунок 3 – Спектр мінеральної складової активного мулу

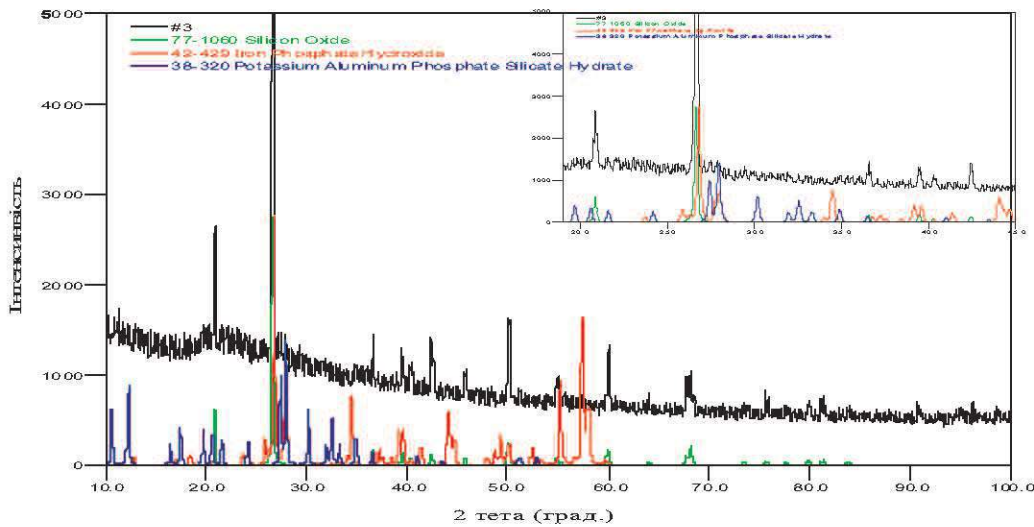


Рисунок 4 – Спектр мінеральної складової органічних осадів

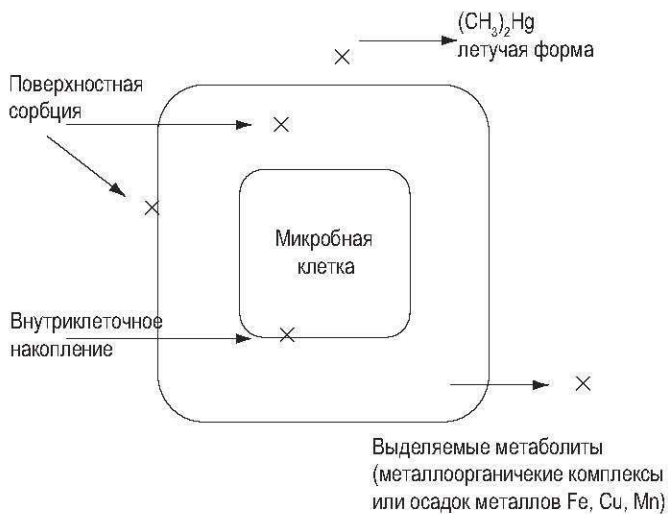
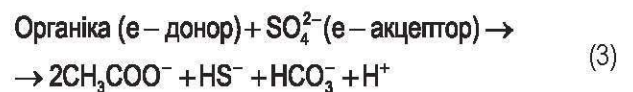
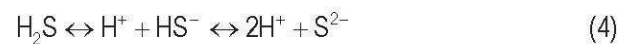


Рисунок 5 – Можливі типи взаємодій між металами (X) і мікробною кліткою



Сірководень у водному середовищі дисоціює на іони водню і сірки



Хімічні реакції, що відбуваються в осадах, схематично можливо записати у вигляді



ції з осадженням ВМ біогенним сірководнем – продуктом життєдіяльності сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ)

де Me – загальне позначення іонів ВМ; MeS – загальне позначення сульфідів ВМ.

Процес сульфатредукції можливо використовувати для біологічного відновлення фосфатів. Механізм мікробіологічної редукції, що здійснюється СВБ, описує спрощена узагальнююча реакція [5]:



де С – органічний субстрат.

Мікробіологічні дослідження [6] довели, що мінеральним субстратом при культивуванні СВБ можуть бути не тільки розчинні сульфати, а також і нерозчинні сульфати барію, свинцю і т.д. Та на цей час не існує розробленої технології, що заснована на використанні твердих мінеральних нерозчинних субстратів для проведення процесу сульфатредукції. Перспективність впровадження таких систем у промисловість належить до сфери утилізації відходів виробництва і зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище у цілому. Отже, ми вважаємо ефективним внесення гіпсових відходів як мінеральної добавки до осадів і надлишкового мулу для інтенсифікації процесу біогенного сульфідогенезу з осадження іонів ВМ з рідкої фази мулів та осадів у вигляді сульфідів. Прикладом цього є фосфогіпс – багатотоннажні відходи виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

Фосфогіпс містить, в основному, дигідрат сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і домішки фосфату, який не розклався, фосфорнокислих солей і силікатів (табл. 1). За фізичними властивостями він близький до суперфосфату. Дія фосфогіпсу на зброджений органічний осад зумовлена тим, що сірчаноокислотний залишок, який входить до його складу, є джерелом акцепторів електронів для СВБ та зв'язує аміачний азот у сульфат амонію (табл. 2).

Таблиця 2 – Склад фосфогіпсу в перерахунку на оксиди, %

CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	K	H ₂ O
30–42	44–52	0,3–5,0	0,2–2,0	1–4	0,3–10	0,1–1,0	25–40

Використання гіпсових відходів, зокрема хімічної гапузі промисловості, в процесі обробки ОСВ має такі переваги: дешева сировинна база; широке розповсюдження відходів даного виду; збагачення осадів мікроелементами (сполуки сірки, які містяться у відходах, можуть вільно використовуватися СВБ як мінеральний субстрат для їх росту і утворення сірководню, що обумовлено високою спорідненістю мікробних клітин у сульфат/сульфіт іонів); зниження техногенного навантаження гіпсових відходів на навколишнє середовище. Зауважимо, що доцільно використовувати відходи IV класу небезпеки, тобто мало-

небезпечні. Вони не містять високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в анаеробному біореакторі. Їх застосування дозволить переробити ОСВ в екологічно чистий продукт.

Таким чином, відбувається видалення ВМ зі складних органічних комплексів ОСВ з подальшим осадженням їх у формі нерозчинних сульфідів, які не доступні для рослин і виключені з біохімічних міграційних циклів металів.

ВИСНОВКИ

Дослідження, що проведені на надлишкових мулах і органічних осадах з площадок складування міських очисних споруд м. Суми, дозволили виявити деякі закономірності розподілу металів за складовими ОСВ.

Розглянуто основні механізми зв'язування ВМ у компонентах ОСВ. Для металів характерне осадження у вигляді комплексу органічною речовиною за механізмом комплексоутворення з функціональними групами гумусових кислот та інших органічних компонентів мулів, що входять до складу рослинних тканин, мікроорганізмів тощо. Аналізуючи різні механізми вилучення ВМ з надлишкових активних мулів та осаду, слід урахувувати здатність мікроорганізмів до розкладання комплексів ВМ з органічними сполуками, при цьому імовірно процеси заміщення ВМ на кальцій.

Перспективним напрямком переробки ОСВ є системи анаеробної мікробіологічної деградації з осадженням ВМ біогенним сірководнем – продуктом життєдіяльності СВБ. Так, фосфогіпс є джерелом сульфатів, необхідних для росту СВБ і кальцію для більш ефективного вилучення ВМ з їх органокомплексів. Отже, відбувається не фізичне видалення ВМ, а їх біохімічне видалення, тобто переведення у форму нерозчинних сульфідів, які не доступні для рослин. Крім того, у процесі сульфатредукції відбувається біологічне відновлення фосфатів, поліпшуються удобрювальні властивості ОСВ і відбувається їх знезараження.

Таким чином, високоякісні органо-мінеральні добрива можливо отримати з ОСВ, що пройшли анаеробну стабілізацію в умовах біосульфідогенезу.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Детоксикация осадков сточных вод биологических очистных сооружений/ Глушанкова И.С. // Чистый город. – 2009. – № 1 (45). – С. 37–41. Электронный вариант - <http://clean-city.h19.ru/45.html>.
2. Котюк, Ф.О. Зниження рівня екологічно небезпечного впливу осадів міських стічних вод на навколишнє сере-



- довище: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техніч. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека»; Харківська нац. академія міського господарства МОН України. – Харків, 2006. –16 с.
3. **Зыкова И.В.** Обеззараживание избыточных активных илов и осадков от тяжелых металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Санкт-Петербург, 2008.
 4. **Т.Г. Волова.** Биотехнология. - Новосибирск: изд-во Сибирского отделения РАН,1999. – С. 175. – 252 с.
 5. **J. Suschka, A. Machnicka, S. Poplawski.** Phosphates recovery from iron phosphates sludge. *Environ. Technol.*, 22 (2001) 1295–1301.
 6. **Карначук, О.В.** Образование и растворение серосодержащих минералов сульфатредуцирующими бактериями: дис. д-ра биол. наук: 03.00.07 «Микробиология». – Томск, 2006 – 200 с.

Поступила в редакцию 02.07.2012

Исследования, проведенные на избыточных мулах и осадках с площадок складирования городских очистных сооружений г. Сумы, позволили выявить основные закономерности и механизмы фиксации тяжелых металлов в компонентах осадков сточных вод (ОСВ). Рассмотрены механизмы адаптации биологических агентов к влиянию тяжелых металлов в аспекте дальнейшей разработки биотехнологии детоксикации ОСВ. Обоснована возможность совместной переработки ОСВ и фосфогипса путем анаэробной микробиологической конверсии с осаждением тяжелых металлов сероводородом, полученным в результате протекания в биогенных поцессах.

Investigation of sewage sludge of Sumy wastewater treatment plant was carried out. The basic regularity and metal fixing mechanisms of sludge components were formed. The mechanisms of biological agent's adaptation to heavy metals toxic impact were determined. It is basic aspect of further development of sewage sludge detoxification biotechnology. The possibility of co-processing of sewage sludge and phosphogypsum in the anaerobic condition with heavy metal removing under reaction with biogenic hydrogen sulfide was substantiated.