

М.М. ГАВРИЛОВ, А.А. ПИМЕНОВ, П.Е. КРАСНИКОВ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ), г. Самара, Российская Федерация

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ БИОДЕСТРУКЦИИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИПСА

Цель работы – экспериментальное определение эффективного способа трансформации растворимых солей тяжелых металлов, находящихся в осадках сточных вод (ОСВ), в нерастворимые комплексы, что позволит использовать осадок в качестве удобрения без вреда для окружающей среды и здоровью человека. Объектами исследования являлись ОСВ из Самарской, Рязанской областей и Республики Башкортостан. Полученные образцы представляли собой дурно пахнущую неоднородную субстанцию бурого-коричневого цвета с сильными адгезионными свойствами и влажностью выше 80%. В одну из емкостей каждого образца с полученной смесью для интенсификации процесса детоксикации ОСВ был добавлен гипс, по массе не превышающий 5% от массы всей смеси. Рассмотрены проблемы использования ОСВ в качестве органико-минеральных удобрений в сельском хозяйстве и городском озеленении, ввиду их загрязненности растворимыми формами солей тяжелых металлов. Приводятся результаты исследований по детоксикации ОСВ в результате процессов биодеструкции, и их интенсификация путем добавления кальций содержащих компонентов. Процесс биодеструкции ОСВ с помощью специально скомбинированной смеси органических отходов сельскохозяйственного производства позволяет существенно снизить концентрацию растворимых солей тяжелых металлов в течении 2-3 месяцев. Добавление в биодеструкционную смесь небольшого количества гипса позволяет ускорить протекания процесса перехода растворимых солей ТМ в нерастворимое состояние.

Осадки сточных вод, тяжелые металлы, биодеструкция, утилизация биошлама, утилизация избыточного активного ила.

Введение. С развитием промышленности и урбанизацией нашего общества объем загрязненной воды возрастает и требует тщательной очистки в соответствии с установленными нормами и правилами, при этом на территории очистных сооружений накапливаются осадки сточных вод (ОСВ), к которым относятся биошламы и избыточный активный ил (ИАИ). Этот процесс, в условиях интенсивного антропогенного воздействия на объекты биосферы, является глобальной экологической проблемой. Процесс переработки данного отхода в готовую продукцию или его обезвреживание с понижением класса опасности до V осложняет тот факт, что в осадках сточных вод могут быть превышены предельно допустимые концентрации тяжелых металлов [1,2].

Биологический метод переработки, включающий процесс биодеструкции, биошламов и ИАИ на сегодняшний день является самым целесообразным и эффективным. Он позволяет получить после обезвреживания ОСВ вторичную продукцию, которую возможно применять в рекультивационных целях. Но данный метод, без внесения до-

полнительных реагентов, не всегда позволяет быстро и эффективно снизить концентрации растворимых форм солей ТМ [4].

Объект исследования. ОСВ имеют сложный элементный состав, содержат значительное количество органического вещества, азота и зольных элементов, в первую очередь фосфора. Это обуславливает целесообразность их широкого использования в качестве нетрадиционных органических удобрений в сельском хозяйстве, а также при городском озеленении. Известно, что зачастую ОСВ по эффективности не уступают традиционным органическим и минеральным удобрениям, поэтому применение осадков в сельском хозяйстве в настоящее время приобретает особое значение, как наиболее эффективный способ их утилизации, что практикуется во многих странах, а в США и Великобритании имеет продолжительную историю и накопленный опыт. В США, по данным различных авторов, на сельскохозяйственные поля вносится от 15 до 40% от общего производимого количества ОСВ. Однако при использовании ОСВ возможно загрязнение почвы тяжелыми металлами

(ТМ). Так, по заявлению главы Министерства охраны природы Франции, около 25% ОСВ, получаемых на очистных сооружениях страны, из-за повышенной загрязнённости ТМ не подлежат использованию в качестве удобрения. В России до 1993 г. не менее 60% ОСВ не могло напрямую вноситься в почву из-за сверхнормативного содержания ТМ. Однако в настоящее время такое количество ОСВ не превышает 5-8% из-за спада промышленного производства, перепрофилирования работы промышленных предприятий и ужесточения контроля за качеством сбрасываемых в общегородскую канализацию промышленных сточных вод. В то же время при накоплении ОСВ на местах их размещения происходит смешивание старых отходов со вновь образовавшимися, что, в свою очередь, приводит к увеличению общего содержания ТМ в их смеси. Поэтому многолетнее бесконтрольное внесение в почву больших объемов таких смешанных осадков может приводить к загрязнению почв тяжёлыми металлами и попаданию их в биосферу. В результате посредством пищевых цепей это может отрицательно сказаться на здоровье и развитии растений, животных и человека [6, 7].

При использовании ОСВ в качестве удобрений учитывают концентрацию в основном наиболее опасных восьми элементов (свинца, кадмия, цинка, меди, никеля, хрома, ртути и мышьяка). Это обусловлено тем, что они являются наиболее частыми компонентами антропогенных элементохимических ассоциаций. Многие из поллютантов обладают большим сродством к физиологически важным органическим соединениям и, как следствие, способностью нарушать их участие в процессах обмена в живых организмах. В результате этого снижается качество продукции растениеводства, которая становится источником повторного загрязнения пищевых цепочек, ведущих к человеку и травоядным животным. При высоком уровне загрязнения окружающей среды возможна гибель растительных организмов, летальные исходы у животных и человека [7, 8].

Токсичность ТМ в ОСВ связана прежде всего со свойствами атомов и ионов металлов, характеризующими их активность, способность вступать в связь с протоплазмой и ее компонентами. В токсическом действии солей металлов основное значение принадлежит самому металлу – катиону. Кислотный радикал может изменять этот эффект в не-

значительной степени (в силу изменения растворимости или степени диссоциации соли). Например, карбонаты менее токсичны в силу слабой диссоциации и растворимости [7].

При достаточной дозе введенного металла большое количество катионов поступает в циркуляцию и распределяется по всему организму, вступает в контакт со всеми тканями, нарушая их нормальное функционирование, чем обуславливается токсический и летальный эффект. При этом большое значение может иметь как быстрота, так и прочность образующихся в биологических средах комплексов металлов с такими биологически важными образованиями, как белки, ферменты, субстраты клеточных оболочек. Токсичность ТМ связана, в частности, с тем, что они блокируют активные центры ферментов и выключают их из управления метаболизмом. Общетокическое действие металлов может быть связано с неспецифическим торможением ряда ферментов в силу денатурации белков вообще. Но ряду металлов в то же время свойственно специфическое угнетение определенных ферментов уже в очень малых концентрациях. Поэтому особенности отравления отдельными металлами выявляются преимущественно при длительном контакте с ними [9].

Таким образом, неконтролируемое загрязнение окружающей среды ТМ, возникающее в результате необдуманного и бесконтрольного использования ОСВ, без их предварительной детоксикации в качестве нетрадиционных удобрений на землях сельхоз назначения угрожает жизни и здоровью человека. В связи с этим необходимо максимально снизить уровень поступления ТМ в биосферу при использовании ОСВ. Это возможно осуществить только в том случае, если будет разработан высокоэффективный и экологически безопасный метод снижения концентрации растворимых форм солей тяжелых металлов в ОСВ.

Экспериментальная часть. Целью работы является экспериментальное определение эффективного способа трансформации растворимых солей тяжелых металлов, находящихся в ОСВ, в нерастворимые комплексы, что, в свою очередь, позволит использовать осадок в качестве удобрения без вреда для окружающей среды и здоровью человека.

Объектами исследования являлись ОСВ из различных районов европейской части России, а именно из Самарской, Рязанской областей (далее – Самарские ОСВ, Рязанские ОСВ).

занские ОСВ) и Республики Башкортостан (ОСВ из Башкортостана). Полученные образцы представляли собой дурно пахнущую неоднородную субстанцию буро-коричневого цвета, с сильными адгезионными свойствами и влажностью выше 80%. Входной контроль ОСВ показал, что предельно допустимая концентрация некоторых раство-

римых солей ТМ превышает установленные в ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» нормы, что предопределяет необходимость предварительной подготовки для дальнейшего использования в качестве удобрения (табл. 1).

Таблица 1

Содержание ТМ в полученных ОСВ, по сравнению с допустимыми значениями

№	Металл	Самарские ОСВ, мг/кг	Рязанские ОСВ, мг/кг	ОСВ из Башкортостана, мг/кг	Допустимые значения в соответствии с ГОСТ, мг/кг	
					I*	II**
1	2	3	4	5	6	7
1	Свинец	0,35	245,28	0,14	250	500
2	Кадмий	0,27	0,03	0,04	15	30
3	Цинк	1,40	0,58	1741,47	1750	3500
4	Медь	1689,62	1585,94	1721,12	750	1500
5	Никель	1189,24	554,83	698,21	200	400
6	Хром	63,17	19,38	14,21	500	1000
7	Ртуть	0,86	0,11	0,17	7,5	15
8	Мышьяк	0,02	0,002	0,02	10	20

* Возможно использовать ОСВ для всех видов сельскохозяйственных культур, кроме овощных, грибов, зеленных и земляники.

** Возможно использовать ОСВ для зерновых, зернобобовых, зернофуражных и технических культур.

Из данных, представленных в таблице 1, можно сделать следующие выводы: превышение концентрации таких ТМ как, медь и никель характерно для всех полученных образцов. Близки к превышению предельно допустимой концентрации свинца и цинка ОСВ, полученные из Рязани и Башкортостана, соответственно. Концентрация кадмия, хрома, ртути и мышьяка во всех представленных образцах находится в пределах допустимых норм. Полученные результаты сравнивались с требованиями ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений», так как предполагается, что обработанные ОСВ в дальнейшем можно будет использовать в качестве сельхозудобрения.

Для проведения эксперимента по биодеструкционной переработке ОСВ и уменьшения содержания в них растворимых солей тяжелых металлов, каждый образец был разделен на 3 части (масса одной части составила 10 кг), каждая из которых была размещена в пластиковой емкости. Для каждого образца во все емкости, кроме одной (нулевой) была добавлена специально разработанная смесь, в основном состоящая из органических отходов сельскохозяйственного сектора экономи-

ки. Объем добавляемой смеси не превысил 40% от объема обезвреживаемой части.

В одну из емкостей каждого образца с полученной смесью для интенсификации процесса детоксикации ОСВ был добавлен гипс, по массе не превышающий 5% от массы всей смеси.

Все емкости были размещены в помещении с нормальной влажностью и температурой, колеблющейся в интервале от 23 до 27°C. В течение трех месяцев еженедельно содержимое каждой емкости перемешивалось.

Один раз в месяц получившиеся смеси подвергались количественному химическому анализу на содержание в них растворимых форм солей ТМ.

Обработав полученные данные по металлам, чье содержание превышено во всех полученных образцах (рис. 1а, 1б, 1в, 2а, 2б, 2в), наблюдается резкое снижение концентрации ТМ на протяжении 3 месяцев. Проводимые в последующие месяцы определения ТМ не выявили никакой динамики.

Из-за разнородности как по физическим, так и по химическим составляющим ОСВ нельзя точно определить, как быстро и с какой интенсивностью будет проходить процесс биодеструкционного обезвреживания ОСВ. Так, на рисунках 1а, 1б, 1в

наглядно можно заметить, что требуемый результат, в 1500 мг/кг меди, наступает уже на первом месяце эксперимента. С никелем же (рисунок 2а, 2б, 2в) дела обстоят не так однозначно, так как требуемый результат, в 200 мг/кг наблюдается и в первый месяц эксперимента для ОСВ полученных из Рязани, и во второй месяц – ОСВ из республики Башкортостан, и на третий месяц – ОСВ из Самарской области. Но данный процесс объединяет тот фактор, что по истечении третьего месяца эксперимента, активность процесса обезвреживания снижается и перестает быть заметной.

Из рисунков 1а, 1б, 1в, 2а 2б, 2в так же можно увидеть, что интенсификация

процесса детоксикации ТМ с помощью гипса является очень действенной и позволяет на порядок ускорить процесс обезвреживания. При этом конечное содержание растворимых форм солей ТМ по истечении трех месяцев значительно меньше, чем при обычном процессе биодеструкции.

Что касается остальных ТМ – свинца, кадмия, цинка, хрома, ртути и мышьяка, то их концентрации в образцах, также резко снижаются и перестают представлять какую-либо опасность для окружающей среды при использовании ОСВ в качестве удобрения. При этом прослеживается такая же закономерность при добавлении гипса, как в случаях с медью и никелем.

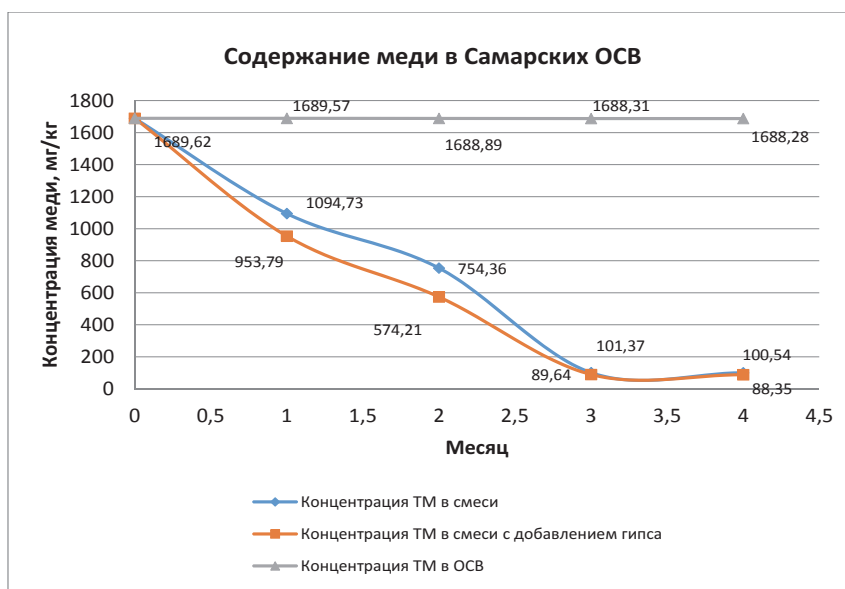


Рис. 1а. Содержание меди в Самарских ОСВ по истечении 3-х месяцев

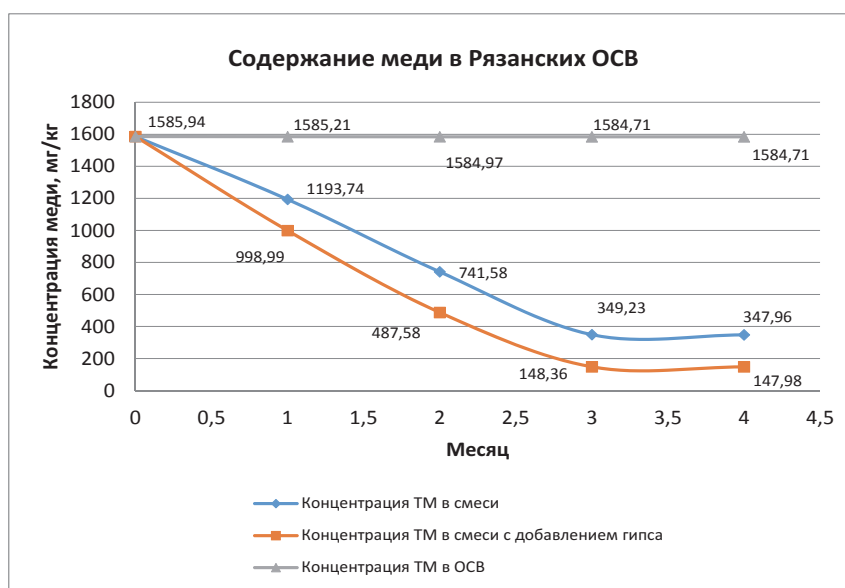


Рис. 1б. Содержание меди в Рязанских ОСВ по истечении 3-х месяцев

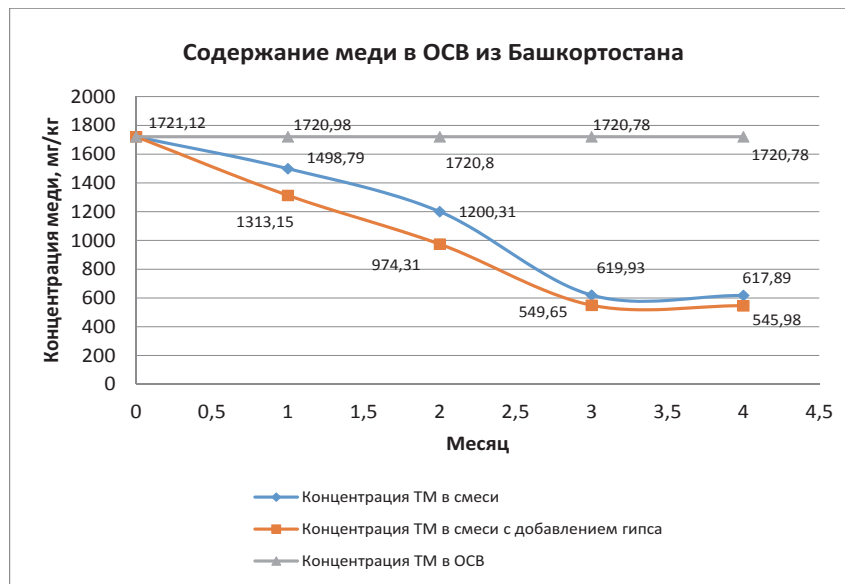


Рис. 1в. Содержание меди в ОСВ из республики Башкортостан по истечении 3-х месяцев

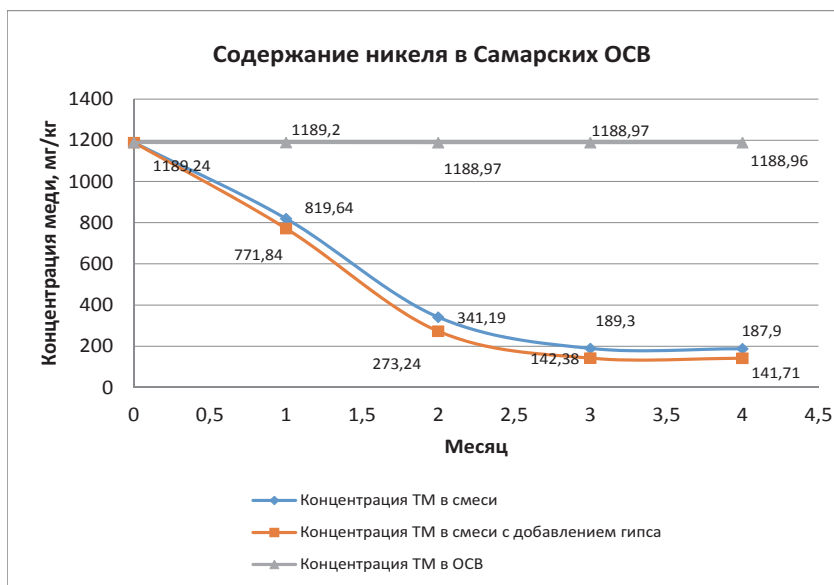


Рис. 2а. Содержание никеля в Самарских ОСВ по истечении 3-х месяцев

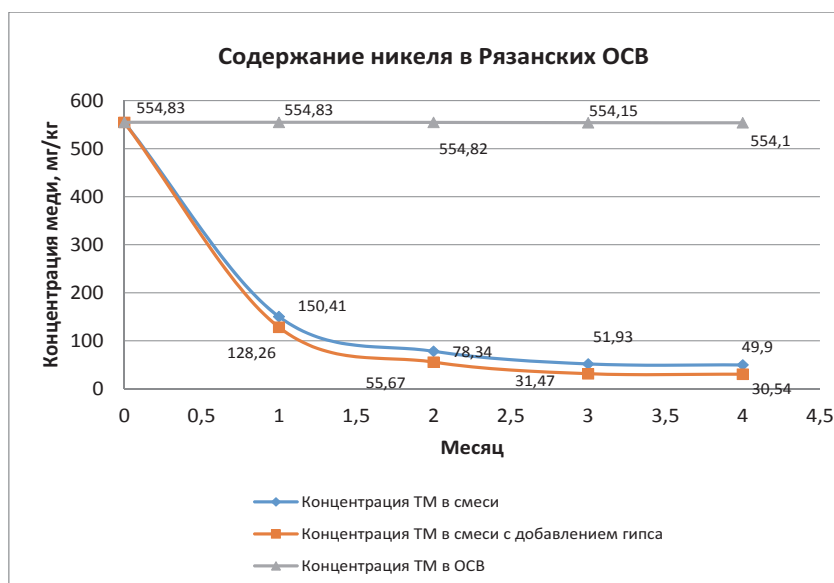


Рис. 2б. Содержание никеля в Рязанских ОСВ по истечении 3-х месяцев

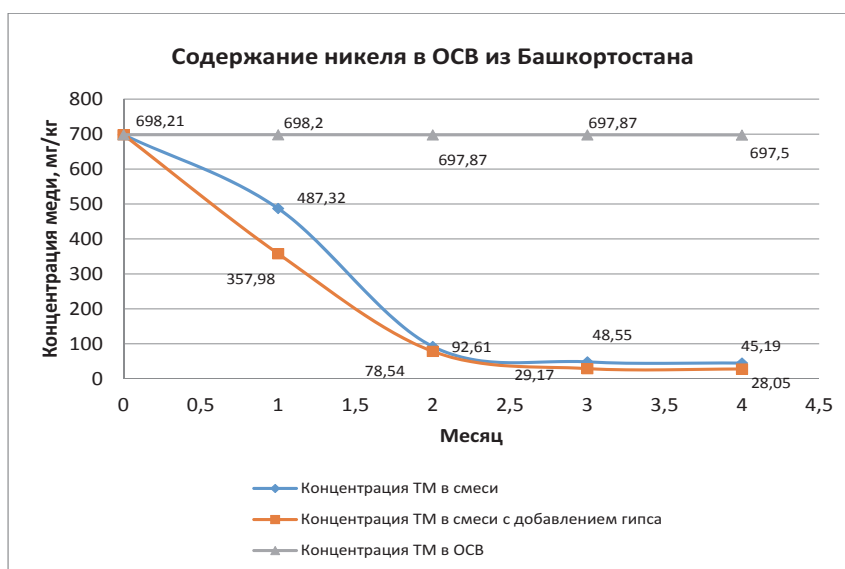


Рис. 2в. Содержание никеля в ОСВ из республики Башкортостан по истечении 3-х месяцев

Заключение

С учетом выше изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Процесс биодеструкции ОСВ с помощью специально скомбинированной смеси органических отходов сельскохозяйственного производства позволяет существенно снизить концентрацию растворимых солей тяжелых металлов в течение 2-3 месяцев.
2. Добавление в биодеструкционную смесь небольшого количества гипса позволяет ускорить протекание процесса перехода растворимых солей ТМ в нерастворимое состояние.

Библиографический список

1. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Перевод с англ. Т.П. Мосолова. – М.: Мир, 2006. – 479 с.
2. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Изд-во «АСВ», 2004. – 702 с.
3. Мерзлая Г.Е. Экологическая оценка осадка сточных вод. // Химия в сельском хозяйстве. – 1995. – № 4. – С. 38-42.
4. Витковская С.Е., Дричко В.Ф. Влияние органических отходов на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и поступление тяжелых металлов в растения. //Агрохимия. – 2002. – № 7. – С. 5-10.
5. Минеев В.Г., Анциферова Е.Ю., Бобышева Т.Н. Распределение кадмия и свинца в профиле дерново-подзолистой почвы при длительном удобрении ее осадками сточных вод. // Агрохимия. – 2003. – № 1. – С. 45-49.
6. Касатиков В.А., Касатикова С.М., Султанов М.М. Поведение тяжелых ме-

таллов в системе почва-растение при внесении осадков городских сточных вод. // Агрохимия. – 1999. – № 3. – С. 56-60.

7. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Монография. / отв. редактор А.И. Сысо; Рос. акад. Наук, Сиб. Отд-ние, Ин-т почвоведения и агрохимии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.
8. Пахненко Е.П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 311 с.
9. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжёлые металлы как супертоксиканты XXI века – М.: РУДН, 2002. 140 с.

Материал поступил в редакцию 24.10.2017 г.

Сведения об авторах

Гаврилов Михаил Михайлович, аспирант кафедры «Химия и технология органических соединений азота» ФГБОУ ВО СамГТУ; 443100, г. Самара, ул. Первомайская, д.1; тел.: 8(927)6916397; e-mail: gavriloff.mikhail@yandex.ru

Пименов Андрей Александрович, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология органических соединений азота» ФГБОУ ВО СамГТУ; 443100, г. Самара, ул. Первомайская, д.1; e-mail: chemtonc@gmail.com

Красников Павел Евгеньевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры «Химия и технология органических соединений азота»; ФГБОУ ВО СамГТУ; 443100, г. Самара, ул. Первомайская, д.1; e-mail: chemtonc@gmail.com

M.M. GAVRILOV, A.A. PIMENOV, P.E. KRASNIKOV

Federal state budgetary educational institution of higher education «Samara state technical university», Samara, Russian Federation

REDUCTION OF HEAVY METALS CONTENT IN SEWAGE SLUDGE UNDER BIODEGRADATION WITH ADDITION OF GYPSUM

The aim of the work is the experimental determination of the effective method of transformation of soluble salts of heavy metals in sewage sludge (SW) into insoluble complexes which in turn will allow the sludge use as a fertilizer without harm to the environment and human health. The objects of investigations were SS from the Samara, Ryazan and Republic of Bashkortostan regions. The obtained samples were a reek brown substance with strong adhesive properties and moisture above 80%. In one of the volumes of each sample with the obtained mixture gypsum was added for the intensification of the process of SS detoxification, gypsum mass did not exceed 5% of the whole mixture mass. The article deals with the problems of using sewage sludge (SS) as organic-mineral fertilizers in agriculture and urban landscaping due to their contamination with soluble forms of heavy metals salts. The results of research on detoxification of sewage sludge as a result of the biodegradation processes and their intensification by adding calcium-containing components are presented. The process of SS biodegradation by means of a specially prepared mixture of organic agricultural wastes allows to significantly reducing a concentration of soluble salts of heavy metals during 2-3 months. Addition of a small quantity of gypsum into the biodegradable mixture allows accelerating the transition process of soluble salts of heavy metals into the insoluble condition.

Sewage sludge, heavy metals, biodegradation, utilization of biosludge, utilization of excess active sludge.

References

1. **Khentse M., Armoes P., Lya-Kur-Yansen Y., Arvan E.** Oчистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Перевод с англ. Т.П. Мосолова. – М.: Мир, 2006. – 479 с.

2. **Yakovlev S.V., Voronov Yu.V.** Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Изд-во «ASV», 2004. – 702 с

3. **Merzlaya G.E.** Экологическая оценка осадка сточных вод. // *Химия в сельском хозяйстве*. – 1995. – № 4. – С. 38-42.

4. **Vitkovskaya S.E., Drichko V.F.** Влияние органических отходов на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и поступление тяжелых металлов в растения. // *Агрохимия*. – 2002. – № 7. – С. 5-10.

5. **Mineev V.G., Antsiferova E.Yu., Bolshева T.N.** Распределение кадмия и свинца в профиле дерново-подзолистой почвы при длительном удобрении ее осадками сточных вод. // *Агрохимия*. – 2003. – № 1. – С. 45-49.

6. **Kasatkov V.A., Kasatikova S.M., Sul-tanov M.M.** Поведение тяжелых металлов в системе почва – растение при внесении осадков городских сточных вод. // *Агрохимия*. – 1999. – № 3. – С. 56-60.

7. **Iljin V.B.** Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Монография. / отв. Редактор А.И. Сысо; Рос. akad. Nauk, Sib. Otd-nie, In-t pochvovedeniya i agrohimii. – Novosibirsk: Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.

8. **Pahnenko E.P.** Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения. Учебное пособие. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. – 311 с.

9. **Davydova S.L., Tagasov V.I.** Тяжелые металлы как супертоксики XXI века. – М.: RUDN, 2002. 140 с.

The material was received at the editorial office
24.10.2017

Information about the authors

Gavrilov Mihail Mihailovich, post graduate student, associate professor of the chair «Chemistry and technology of organic compounds of nitrogen»; FSBEI HE SamSTU; 443100, Samara, ul. Pervomajskaya, d.1; tel.: +7(927)6916397; e-mail: gavriloff.mikail@yandex.ru

Pimenov Andrej Aleksandrovich, candidate of chemical sciences, associate professor, head of the chair «Chemistry and technology of organic compounds of nitrogen»; FSBEI HE SamSTU; 443100, Samara, ul. Pervomajskaya, d.1; e-mail: chemtonc@gmail.com

Krasnikov Pavel Evgenjevich, candidate of chemical sciences, leading researcher of the chair «Chemistry and technology of organic compounds of nitrogen»; FSBEI HE SamSTU; 443100, Samara, ul. Pervomajskaya, d.1; e-mail: chemtonc@gmail.com