

УДК: 628.381.1 : 574.42

А.М. Марченко, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СТАБИЛЬНО ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКАХ БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
marchenkoolm@gmail.com

Проведен анализ стабильно высоких концентраций тяжелых металлов в осадках бытовых сточных вод на основании концепции урбанистической экосистемы и предложен механизм возникновения этого явления. Определено содержание тяжелых металлов в твердой фазе аэробно стабилизированных и обезвоженных осадков, проведено их сравнение с кларками элементов в сельскохозяйственных грунтах Украины.

Ключевые слова: осадки сточных вод, тяжелые металлы, урбанистическая экосистема.

Введение. Существует множество подходов к решению вопроса утилизации осадков сточных вод (ОСВ), но они экономически нецелесообразны, поскольку затраты на их реализацию не соответствуют масштабам проведения процессов очистки сточных вод. Наиболее выгодным решением, на данный момент, является использование метанового сбраживания осадков, также дающего отход – формально те же ОСВ.

По данным, предоставленным руководством "Киевводоканала", в Киеве на иловых полях Бортнической станции аэрации (БСА) накоплено ~ 8 млн м³ ОСВ, при этом ежегодно образуются по сухому веществу ~ 65 тыс т аэробно стабилизированных осадков, т. е. ~ 180 т/сут.

Среди некоторых подходов к решению изучаемого вопроса следует отметить получение полезных веществ [1], применение ОСВ в качестве источника питательных веществ при биовыщелачивании руд

© А.М. Марченко, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, 2015

[2], стабилизацию тяжелых металлов (ТМ) в осадках путем добавления цементирующих добавок, что дает возможность использовать их в качестве удобрения [3, 4], и биологическое выщелачивание ТМ из ОСВ для уменьшения присутствующих в них металлов, что также позволяет использовать их в качестве удобрения [5]. Следует отметить, что среди ТМ только Pb, Hg и Cd являются особо токсическими [6], а токсичность большинства обуславливается их концентрацией. Например, Cu регулярно присутствует в осадках в больших количествах, и часто ограничивает их использование, но является необходимым микроэлементом для живых организмов [7].

Кроме того, существуют традиционные подходы [8 – 10] к переработке ОСВ, и некоторые из них до сих пор развиваются, в том числе сжигание [11] и компостирование [12, 13]. Практикуется использование ОСВ в качестве удобрения без предварительного удаления ТМ [6, 14].

Разница в указанных подходах состоит в выборе между обращением с осадками как с отходом, либо в попытках их утилизации. Для реализации первого подхода используют захоронение, сбор и складирование, или сжигание, требующие достаточно больших затрат. Для реализации второго подхода осадок используют в качестве удобрения, или же для получения полезных веществ для промышленности [1].

Использование осадков в качестве удобрения имеет серьезные ограничения из-за стабильно высоких концентраций ТМ [6, 15]. Существует точка зрения, что осадок содержит значительные концентрации ТМ только в городах с высоким промышленным потенциалом, однако она ошибочна, что неоднократно отмечалось, например, в работах [15 – 18]. Даже в городах без какой-либо промышленности концентрации многих ТМ в пересчете на сухое вещество регулярно превышают их ПДК в грунтах, нормы зарубежных стандартов [6] и кларки ТМ. Из-за этого осадок не используют как удобрение, либо используют периодически [6, 19].

Цель данной работы – обосновать наличие стабильно высоких концентраций ТМ в осадках бытовых сточных вод, а также подтвердить целесообразность использования таких осадков в качестве удобрения на основании концепции урбанистической экосистемы [20, 21].

Методика эксперимента. Проводили анализ осадков БСА г. Киева: обезвоженного на иловых площадках и неуплотненного аэробно стабилизированного избыточного активного ила. Обезвоженный осадок (ОО) отбирали с двух иловых карт: одну загружали последний раз в

2009, вторую – в 2010 г.г. Аэробно стабилизированный осадок (АСО) отбирали пять раз в течение двух месяцев (июль – август). Пробы хранили в контейнере холодильника рядом с таящим льдом [22].

Измерения влажности и зольности ОО проводили методами, описанными в [23]. Для определения количества элементов ОО подсушивали при $\sim 60^\circ\text{C}$ до постоянной массы, затем подсушенные пробы растирали и хранили в эксикаторе с безводным хлоридом кальция. АСО центрифугировали при центробежном ускорении $\sim 3400\text{ g}$ в течение 30 – 45 мин. Осадок, образующийся в процессе центрифугирования, подсушивали так же, как и ОО. Полученные твердые пробы разлагали в СВЧ-печи (нагрев до 175°C) концентрированной азотной кислотой "х.ч.", фильтровали экстракты через обеззоленные фильтры "синяя лента", и хранили эти пробы в холодильнике до проведения анализов с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. При вычислении результатов учитывали фон, создаваемый примесями азотной кислоты. Полученные данные приведены в пересчете на твердое вещество, определяемое при подсушивании при 105°C .

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены содержание элементов в ОСВ и допустимое содержание для осадков группы 1 согласно [24] (использование в дозах, адекватных стандартным удобрениям), а также кларки элементов в земной коре [25], сельскохозяйственных грунтах Украины [26]; значения ПДК элементов в грунтах согласно действующим в Украине стандартам [24] (для зоны лесостепи). Сравнение концентраций ТМ в ОСВ с кларками элементов как показателем равновесных концентраций в природных экосистемах указывает на чрезмерное их превышение. Значения влажности и зольности осадков приведены в табл. 2. Следует отметить изменение зольности – ОО по этому показателю сходен с грунтом, в то время как АСО – с органическими удобрениями [27].

На основании данных "Киеводоканала" проведена оценка уплотненного АСО БСА как удобрения (объемная доля, %): влажность – 98,3, гигроскопическая влажность – 6,1, зольность – 28,4, жироподобные вещества – 11,6, общий азот – 4,85, фосфор – 5,81, геми-углеводы – 4,1, альфа-углеводы – 4,4. Кроме высоких концентраций азота и фосфора, следует отметить наличие геми-углеводов, которые считают одним из ключевых источников вещества для образования гуминовых кислот в грунте [28].

Таблица 1. Содержание элементов в обезвоженных и аэробно стабилизированных осадках сточных вод в сравнении с кларками элементов в земной коре

Элемент, мг/кг	Обезвоженный осадок (2009 г.)	Твердая фаза аэробно стабилизированного осадка	Группа 1 [24]	ПДК в грунте [24]	Кларки элементов	
					в земной коре	в грунте
Sr	280 ± 150	135 ± 100	50–70	–	350	100
Ba	620 ± 250	225 ± 175	–	–	500	380
Fe	12000 ± 3500	7000 ± 2000	–	–	42000	22600
Cu	650 ± 75	175 ± 50	100–300	100	100	14,5
Ni	80 ± 20	25 ± 10	50–75	50	200	26
Mn	420 ± 150	130 ± 50	250–750	–	1000	630
Zn	1250 ± 100	1000 ± 400	300–1000	300	200	53
Cr	1150 ± 200	150 ± 50	100–400	100	300	75
Co	4,8 ± 3,5	2,4 ± 2	5–20	30	20	8,7
Ga	21 ± 8	7,5 ± 6	–	–	1	9,8
As	2,8 ± 1	2,4 ± 2	–	2	5	6,5
Se	3,2 ± 1	–	–	–	0,08	0,35
Rb	6,4 ± 3	5 ± 3,5	–	–	80	69
Ag	20 ± 3	–	–	–	0,1	0,038
Cd	26 ± 10	6 ± 3,5	3–5	3	5	0,17
Tl	0,14 ± 0,05	–	–	–	0,1	0,12
Pb	335 ± 50	60 ± 20	100–200	100	16	17
U	8 ± 1	4,25 ± 2,5	–	–	4	0,52

Таблица 2. Значения влажности и зольности осадков

Показатель	Обезвоженный осадок		Аэробно стабилизированный осадок
	2009 г.	2010 г.	
Влажность, %	63,5 ± 1,0	59 ± 7	98,6 ± 0,3
Зольность, %	50,5 ± 2,5	43 ± 1%	27,4 ± 0,7

С точки зрения экологии (тут и далее используем терминологию и позиции, описанные в [20, 29]), урбанистическая экосистема настолько эффективна, насколько ее структура наследует структуру климаксных экосистем. Поэтому важно искать возможности воспроизведения в

урбанистических экосистемах тенденций, присущих развитию природных экосистем в направлении климаксных.

Урбанистические экосистемы следует рассматривать вместе с аграрными, поскольку некорректно рассматривать экосистемы без сред на входе и выходе [29]. Город возможно рассматривать как экотон [20, 29], развивающийся на границе между экосистемами с источниками энергии в виде Солнца (аграрные экосистемы) и с минеральными источниками вещества и энергии (горнодобывающая промышленность) – природным аналогом последних служат гидротермальные венты. Город выполняет при этом регулирующую функцию обмена вещества и энергии между этими двумя экосистемами – природным примером экотона с явным регулирующим влиянием служит зона термоклина стратифицированных водных экосистем.

Из-за существенной разницы между агроэкосистемой (самодостаточность и большие размеры) и системой с минеральными источниками энергии (малы по размерам и по численности популяций) энергетические субсидии [29] распределяются городом неравномерно, поскольку легче развивать четко локализованные системы, чем распределять субсидии по большой части суши, тратя энергию на транспорт.

Для решения задач удерживания биогенных элементов, замыкания круговоротов элементов и увеличения запаса важных элементов [20] процесс биологической очистки сточных вод необходимо рассматривать с точки зрения развития способа [30], т.е. активный ил считать грунтом, формирующимся в детритной цепи урбанистической экосистемы, а биологическую очистку сточных вод – как интенсификацию работы детритной цепи. Действительно, в активном иле происходят разложение органических веществ, формирование гуминовых веществ, а также аккумуляция микро- и макроэлементов, являющиеся характерными свойствами грунта [28, 31]. Приведенные результаты измерений свойств ОСВ подтверждают такую точку зрения.

Исходя из вышеизложенного, представляется рациональным рассматривать очистку бытовых сточных вод и последующее использование избыточного активного ила в качестве удобрения как возврат вещества и энергии (энергии, в первую очередь, в виде соединений азота) на уровень продуцентов экосистемы, т.е. шагом в направлении установления климаксной экосистемы.

Следует отметить, что поток вещества сквозь детритную цепь урбанистической экосистемы, неизбежно будет иметь высокое содержание

ТМ из-за их аккумуляции, т. е. даже города без индустриальных районов будут давать сточные воды с повышенным содержанием ТМ только из-за места человека в трофической цепи. В результате из-за того, что при переносе энергии в трофических цепях на следующий уровень цепи переходит 10 – 20% от поступившего количества [29], а остаток тратится на выполнение работы (в первую очередь, в виде потребления углеводов с выделением углекислого газа), рассматриваемая детритная цепь отличается от природных меньшим количеством углерода. Как следствие этого, повышаются концентрации остальных элементов в пересчете на сухое вещество.

Подобная аргументация приложима и к природным экосистемам. Для природных экосистем, кроме высокого кругооборота элементов, характерна также высокая буферная емкость, в том числе по катионам металлов за счет того, что их равновесным состоянием являются малорастворимые и малодиссоциирующие соединения. Поскольку природная детритная цепь занимает большую площадь, появление участков поверхностного слоя грунта с настолько высокими концентрациями металлов, чтобы преодолевалась резистентная устойчивость системы, практически невозможно. С другой стороны, целенаправленное использование удобрений приводит именно к этому, поскольку в данном случае как раз создаются локальные участки с повышенным содержанием элементов. Учитывая, что осадок ценен именно как грунтоформирующее вещество, такое положение вещей приводит к противоречию, разрешение которого требует снижения концентраций ТМ в твердой фазе осадков.

Вопрос о ТМ эффективнее всего решать в части системы, где их концентрация наиболее высока, а количество загрязненного ими вещества наименьшее, и вещество доступно к переработке – это поток аэробно или анаэробно стабилизированного избыточного активного ила. Решение может быть осуществлено с помощью выщелачивания ТМ (экстракции из твердой фазы в жидкую), представляющего собой химическое разделение. Основной трудностью при этом являются большие объемы ОСВ, подлежащего переработке, и поэтому реагентные методы в данном случае будут экономически нецелесообразными. На данный момент не удавалось добиться биологического выщелачивания ОСВ без применения реагентов [5], но использование в этом подходе организмов, принимающих участие в биосферном цикле металлов [32], представляется достаточно перспективным. В случае удачного решения вопроса без-

реагентного выщелачивания металлов урбанистическая экосистема как экотон получит возможность распределять субсидии в аграрной экосистеме в виде удобрения. Если же удастся эффективно проводить выделение металлов из полученной в результате выщелачивания жидкой фазы, то город получит также возможность предоставлять субсидии горнодобывающей промышленности, что особенно касается металлов, запасы которых исчерпываются [33].

Выводы. Полученные данные показали, что стабильно высокие концентрации ТМ в осадках бытовых сточных вод являются актуальной проблемой, которую необходимо решать на станциях очистки сточных вод, поскольку именно там концентрации ТМ наиболее высоки и вещество доступно переработке. Наиболее высокие концентрации металлов накапливаются в потоках стабилизированных осадков. Из-за сходства свойств стабилизированного осадка и грунта было бы рационально добиваться удаления ТМ из осадков и последующего использования последних в качестве удобрения в таких количествах, которые необходимы по питательной ценности или для формирования нового слоя грунта. Поэтому целесообразно проведение исследовательских работ по выщелачиванию ТМ из осадков сточных вод.

Резюме. Проведено аналіз стабільно високих концентрацій важких металів в осадах побутових стічних вод на основі концепції урбаністичної екосистеми і запропоновано механізм виникнення цього явища. Визначено вміст важких металів у твердій фазі аеробно стабілізованих та зневоднених осадів і приведено їх порівняння з кларками елементів в сільськогосподарських ґрунтах України.

O.M. Marchenko, G.N. Pshinko, V.Ja. Demchenko

ECOLOGICAL ASSESSMENT OF HEAVY METALS CONTAMINATION OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE

Summary

The recurrence of heavy metals contamination of municipal sewage sludge is scoped on the basis of urban ecosystem concept, and a possible mechanism of such recurrence is devised. Concentrations of heavy metals in solid phase of aerobically digested and dewatered sewage sludges were

measured and compared to percent abundance of elements in Ukraine's agricultural soils.

Список использованной литературы

- [1] *Barnabe S., Brar S.K., Tyagi R.D., Beauchesne I., Surampalli R.Y.* // *Sci. Total Environ.* – 2009. – **407**. – P. 1471 – 1488.
- [2] *Picher S., Drogui P., Guay R., Blais J. F.* // *Hydrometallurgy.* – 2002. – **65**. – P. 177 – 186.
- [3] *Беляев С. Д., Гюнтер Л.И.* // *Водоснабж. и сан. техника.* – 2007. – № 1. – С. 5 – 9.
- [4] *Song F., Gu L., Zhu N., Yuan H.* // *Chemosphere.* – 2013. – **92**, N 4. – P. 344 – 350.
- [5] *Pathak A., Dastidar M.G., Sreekrishnan T.R.* // *J. Environ. Management.* – 2009. – **90**. – P. 2343 – 2353.
- [6] *Eisler R.* *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals.* – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 950 p.
- [7] *Ленинджер А.* *Основы биохимии: В 3-х т.* – М.: Мир, 1985. – Т. 2. – 368 с.
- [8] *Обработка и удаление осадков сточных вод: В 2-х т. / Пер. с англ. А.А. Винницкой, З.Н. Макаренко.* – М.: Стройиздат, 1985. – Т. 2. – 248 с.
- [9] *Евилевич А.З., Евилевич М.А.* *Утилизация осадков сточных вод.* – Л.: Стройиздат, 1988. – 288 с.
- [10] *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes.* – Boca Raton: CRC Press, 1987. – 155 p.
- [11] *Dewil R., Baeyens J., Appels L.* // *J. Hazard. Materials.* – 2007. – **144**. – P. 703 – 707.
- [12] *Ванюшина А. Я.* // *Водоснабж. и сан. техника.* – 2002. – № 12. – С. 23 – 29.
- [13] *Афанасьев Р.А., Мерзлая Г.Е.* // Там же. – 2003. – № 1. – С. 25 – 29.
- [14] *Дрозд Г.Я.* // Там же. – 2001. – № 12. – С. 33 – 35.
- [15] *Vabel S., del Mundo Dacera D.* // *Waste Management.* – 2006. – **26**. – P. 988 – 1004.
- [16] *Couillard D., Mercier G.* // *Water Res.* – 1991. – **25**, N 2. – P. 211 – 218.
- [17] *Данилович Д.А.* // *Водоснабж. и сан. техника.* – 1996. – № 1. – С. 12 – 14.
- [18] *Delalio A., Goncharuk V.V., Kornilovich B. Yu., Pshinko G.N., Spasenova L.N., Krivoruchko A.P.* // *J. Water Chem and Technol.* – 2003. – **25**, N 5. – P. 44 – 47.
- [19] *Загорский В.А.* // *Водоснабж. и сан. техника.* – 1998. – № 9. – С. 21 – 24.

- [20] *Одум Ю.* Экология: В 2-х т. – М.: Мир, 1986. – Т. 2. – 376 с.
- [21] *Форстер К.Ф., Вейз Д.А. Дж.* Экологическая биотехнология. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
- [22] *Rapin F., Tessier A., Campbell P. G. C., Carignan R.* // Environ. Sci. and Technol. – 1986. – **20**, N 8. – P. 836 – 840.
- [23] *Терещук А.И.* Исследование и переработка осадков сточных вод. – Львов: Вища шк., 1988. – 148 с.
- [24] *ДСТУ 7369:2013.* Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадків для зрошування та удобрення. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 7 с.
- [25] *Справочник химика: В 6 т. – [2-е изд.] / Гл. ред. Б.П. Никольский.* – М.; Л.: Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с.
- [26] *Клюс В.Р., Бірке М., Жовинський Е.Я., Акініф'єв Г.О., Амащукелі Ю.А., Кламенс Р.* // Пошук. та екол. геохім. – 2012. – **12**, №1. – С. 51 – 66.
- [27] *Nikovskaya G.N., Kalinichenko K.V., Legenchukan A.V., Ulberg Z.R.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N 5. – P. 333 – 338.
- [28] *Vjorn B., McClaugherty C.* Plant Litter. Decomposition, Humus Formation, Carbon Sequestration. – Berlin: Springer-Verlag, 2008. – 338 p.
- [29] *Одум Ю.* Экология: В 2-х т. – М.: Мир, 1986. – Т. 1. – 328 с.
- [30] *The New Encyclopedia Britannica.* – [15-th ed]. – Chicago, etc.: Encyclopedia Britannica. – 1994. – Vol. 26. – 1036 p.
- [31] *Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носович А.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – **11**, № 6. – С. 795 – 809.
- [32] *Ehrlich H. L., Newman, D. K.* Geomicrobiology. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 606 p.
- [33] *Dodson J.R., Hunt A.J., Parker H.L., Yang, Y., Clark J.H.* // Chem. Eng. and Proc. – 2012. – **51**. – P. 69 – 78.

Поступила в редакцию 01.07.2014 г.