

Черныш Е. Ю., аспирант
Сумской государственной университет

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ «ОСАДКИ СТОЧНЫХ ВОД-ПОЧВА-РАСТЕНИЯ»

liza_chernish@mail.ru

В процессе биосульфидной обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов: сульфиды железа (марказиты), никеля, хрома и т.д. Оценка способности ионов металлов осаждаться в нерастворимой форме в сульфидной фракции, вследствие метаболической деятельности сульфатовосстанавливающих бактерий, была сделана на основе расчета показателя эффективности биоосаждения (% ЭБО). Наиболее эффективным с точки зрения достижения экологического эффекта является совместная обработка избыточного ила и осадка с иловой карты при внесении дозы фосфогипса 14 мг/дм^3 , при которой были получены следующие значения показателя ЭБО (%): для Cu - 72,61, для Zn - 85,17, для Ni - 74,22, для Pb - 74,55, для Cr - 71,22, для Fe - 73,85. Таким образом, происходит связывание ТМ в недоступную для растений форму, так как перенос по корневой системе характерен для водорастворимой и обменной форм металлов. Происходит биохимическое связывание металлов в сульфидной фракции.

Ключевые слова: осадки сточных вод, тяжелые металлы, биосульфидная обработка, эффективность биоосаждения, сульфидная фракция.

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Накопление тяжелых металлов (ТМ) в осадках городских сточных вод (ОСВ) происходит в первую очередь в результате осаждения на внешних оболочках клеток микроорганизмов, биоадсорбции на мембранных структурах и на специфических протеинах цитоплазмы. ТМ могут адсорбироваться на взвешенных частицах, входящих в состав массы осадка [1] и входят в сложные органические комплексы.

С увеличением времени выдержки ОСВ происходит перераспределение форм нахождения ТМ, которое имеет двойственный характер. С одной стороны гумусообразные вещества обладают значительной емкостью катионов, что обуславливает значительную сорбцию ими ТМ и их фиксацию. С другой – при увеличении содержания водорастворимого органического вещества, способного к комплексообразованию с ТМ вследствие микробной жизнедеятельности (биодegradация), подвижность металлов возрастает, что подтверждено в [2]. Следовательно, ТМ из ОСВ могут переходить в легкоподвижную форму и становиться доступными для растений. Таким образом, ОСВ являются источником наиболее опасных форм ТМ в почвах - металлоорганических соединений, что ограничивает возможности использования их в сельском хозяйстве.

Ежегодно на территории нашей страны образуется около 40 млн. тонн ОСВ, что представляет реальную угрозу вторичного загрязнения окружающей среды. При отсутствии механического обезвреживания ОСВ ежегодная потребность в иловых площадках для размещения, со-

здаваемого осадка, составляет для всей Украины 120 га в год.

На сегодняшний день возникла системная экологическая проблема загрязнения объектов окружающей среды при обращении с ОСВ, актуальность решения которой не ограничивается территорией нашей страны.

Таким образом, для снижения экологически опасного воздействия ОСВ на объекты окружающей среды необходимо проведение их обезвреживания с возможностью последующей утилизации.

Как правило, при необходимости контроля за техногенным загрязнением почв ТМ, принято определять валовое содержание металла. Однако, правильнее говорить о роли "подвижных" и "доступных" для растений форм. Определение содержания подвижных форм металлов проводят для характеристики миграции металлов-загрязнителей из почвы в растения [3].

В настоящее время все большую распространённость получает сульфидный метод очистки сточных вод от ионов ТМ, основанный на взаимодействии ионов металлов с сульфидом натрия. Данный метод основан на утверждении о малой растворимости сульфидов. Однако экспериментальные исследования растворимости и термодинамические расчеты значительно различаются. Возможное повышение растворимости сульфидов связано с образованием сульфидных комплексов металлов и наличием в растворе сульфидов коллоидной степени дисперсности.

Одним из перспективных направлений переработки ОСВ являются системы анаэробной микробиологической деградации с осаждением

ТМ биогенным сероводородом - продуктом жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), на основе которой нами была разработана биосульфидная технология [4-6].

В процессе биосульфидной обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов: сульфиды титана, железа (марказиты), цинка (сфалерит), никеля и т.д. Таким образом, происходит не физическое удаление ТМ, а их биохимическое связывание [6].

Следовательно, первостепенное значение имеет изменение растворимости сульфидов, образованных биогенным путем в процессе биосульфидной обработки, при дальнейшем использовании ОСВ в качестве удобрения. *Целью данной работы* является оценка влияния биогенной сульфидной фракции на подвижность ТМ в ОСВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования были образцы ОСВ - избыточного активного ила и осадков из иловых карт городских очистных сооружений, а также образцы фосфогипса - многотоннажного отхода производства экстракционной фосфорной кислоты.

Лабораторный стенд

Лабораторная экспериментальная установка состоит из анаэробного биореактора и термостата Loip LT-108 (ГЖ-ТС-01/8-100) (Россия).

Биореактор - анаэробная камера брожения, цилиндрической формы с нержавеющей стали, объемом $V_1 = 5 \text{ дм}^3$, рабочий объем не превышал 7/10 общего объема. Камера покрыта теплоизоляционной пленкой, под которой по термостойким пластиковым трубам циркулирует подогретая вода (37°C). Перемешивание субстрата проводилось с помощью мешалки. В нижней части корпуса биореактора находится отверстие для выгрузки обезвреженных ОСВ. В верхней части биореактора установлен патрубок для отвода газовой фазы с регулирующим клапаном.

Методы исследования

Определение ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии: для Cu, Cr и Ni, Zn использовали пламенный вариант атомизации (пламя: ацетилен-воздух и пропан-воздух), для Pb - вариант электротермической атомизации. Исследования проводили на атомно-абсорбционный спектрофотометре типа С115-1М (производства «СЕЛМИ», Украина) согласно методике [7].

Методика проведения анализа заключалась в следующем:

1. Пробу высушенного ОСВ (до и после биосульфидной обработки) массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 - 200 см^3 , приливают 50 см^3 ацетатно-аммонийного буфера.

2. Суспензию взбалтывают 1 час. Вытяжки фильтруют через сухой складчатый фильтр "белая лента", по возможности не перенося осадок на фильтр. К оставшимся в колбе ОСВ приливают еще 50 см^3 ацетатно-аммонийного буфера и экстрагирование повторяют. Повторное фильтрование производят в ту же колбу, перенося на фильтр максимальное количество ОСВ.

3. Измерение остаточной концентрации ионов металлов в вытяжке. Одновременно проводят холостой анализ, включая все его стадии, кроме взятия проб ОСВ. В полученном фильтрате определяют элементы атомно-абсорбционным методом.

Подвижные формы соединений элементов в ОСВ извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с $\text{pH} = 4,8$ (ААБ). Этот экстрагент принят агрохимической службой для извлечения доступных растениям микроэлементов и служит для оценки обеспеченности почв этими элементами [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В необработанных ОСВ значительная часть ТМ находится в органо-минеральных комплексах, которые при минерализации ОСВ поддаются разложению, переходят в раствор почвенный (поровая вода) и ионы металлов становятся доступны для корневой системы растений. Следовательно, что бы определить доступность ТМ в этой форме мы использовали ацетатно-аммонийный буфер. Полученная вытяжка из ОСВ содержит доступные для растений микроэлементы, в том числе ТМ. Был проведен сравнительный анализ вытяжки из ОСВ до и после обработки и определена эффективность удаления из вытяжки ионов ТМ, т.е. металлов, которые были переведены в нерастворимую форму (сульфидов) и при обработке осадка ААБ не перешли в вытяжку, следовательно, стали недоступны для растений.

Отметим, что изменение концентрации растворенного металла может служить в качестве показателя биологической активности СВБ.

В течение определенного времени в биореакторе происходит взаимодействие СВБ и субстрата (смеси ОСВ и фосфогипса), что сопровождается образованием сероводорода:



Сероводород в водной среде диссоциирует на ионы водорода и серы в две ступени:



Со следующим взаимодействием с ионами металлов. Химические реакции, происходящие в осадках схематично можно записать в виде:



где Me - общее обозначение ионов ТМ; MeS - общее обозначение сульфидов ТМ.

Использование неорганических малорастворимых гипсовых отходов промышленных производств, в частности фосфогипса, в процессе обработки ОСВ имеет следующие преимущества [4-6]: дешевая сырьевая база; широкая распространенность отходов данного вида; обогащения осадков микроэлементами, соединения серы, которые содержатся в отходах, могут свободно использоваться СВБ как минеральный субстрат для их роста и образования сероводорода, что обусловлено высоким средством микробных клеток в сульфат/сульфит ионов, снижение техногенного нагузки гипсовых отходов на окружающую среду.

Оценка способности ионов металлов осаждаться в нерастворимой форме в сульфидной фракции, вследствие метаболической деятельности СВБ, была сделана на основе расчета показателя эффективности биологического осаждения (% ЭБО), который определялся как процент осажденного металла по отношению к начальному количеству растворенного металла в

ОСВ до обработки. Этот показатель был рассчитан по следующей формуле:

$$\text{ЭБО} = \frac{([Me]_{t=0} - [Me]_{t=t})}{[Me]_{t=0}} \times 100\% \quad (1)$$

где $[Me]_{t=0}$ - концентрация растворенного металла в начальный момент времени; $[Me]_{t=t}$ - концентрация растворенного металла после обработки ($t=10$ сут.).

Исследование ОСВ показало, что свыше 70% ТМ, находятся в прочносвязанном состоянии и не извлекаются указанной вытяжкой. Из этого следует, что данные металлы не включаются в миграционный процесс и не являются загрязнителями.

Таким образом, была проведена оценка эффективности биохимического удаления ТМ в аспекте связывания металлов в форме недоступной для растений. В процессе экспериментальной работы было определено оптимальное соотношение компонентов при биосульфидной обработке. Основные результаты приведены в табл. 1

Следует отметить, что наиболее эффективным с точки зрения достижения экологического эффекта является совместная обработка избыточного ила и осадка с иловой карты при внесении 14 мг/дм³ фосфогипса.

Введение более высоких концентраций гипсовых отходов (≥ 16 г/дм³) не привело к повышению ЭБО.

Таблица 1

Экспериментальные данные по изучению процесса осаждения ТМ биогенным сероводородом из ОСВ (с влажностью 86,3 %) при внесении гипсовых отходов в условиях анаэробного сбраживания, pH-7,5, t = 36 °C.

| Вид ОСВ | Доза фосфогипса, г/дм ³ | Эффективность биохимического осаждения (удаления) металлов (ЭБО), % | | | | | |
|--|------------------------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | Zn | Cu | Ni | Fe | Pb | Cr |
| Ил + Осадок из площадок складирования городских ОС (в соотношении 2:1) | 10 | 69,915 | 54,42 | 52,45 | 55,75 | 48,95 | 49,11 |
| | 12 | 72,15 | 63,77 | 68,35 | 60,997 | 58,41 | 63,90 |
| | 14 | 85,17 | 72,61 | 74,22 | 73,85 | 74,55 | 71,22 |

Исследование процессов извлечения ионов ТМ с последующим биохимическим осаждением их показали перспективность использования биосульфидной технологии обезвреживания ОСВ совместно с гипсовыми отходами.

Таким образом, для ОСВ, прошедших биосульфидную обработку в анаэробных условиях, процессы накопления и подвижность ТМ контролирует образованная при жизнедеятельности СВБ сульфидная фракция. Образование сульфи-

дов металлов в ОСВ ограничивает подвижность металлов и обуславливает их минимальное поступление в почвенный поровый раствор и далее миграцию в системе «почва-растения».

Полученные данные подтверждают эффективность биосульфидной обработки осадков с иловых карт городских очистных сооружений совместно с избыточным активным илом с возможностью дальнейшего их использования как

удобрения с улучшенными органоминеральными качествами.

ВЫВОДЫ

Связывание ионов ТМ в практически нерастворимые соединения, таким образом, уменьшение мобильность ТМ в системе «почва – растение», имеет первостепенное значение для использования ОСВ как удобрения.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности биохимического удаление ТМ из сброженной смеси ОСВ в процессе биосульфидной обработки.

В процессе биосульфидной обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов: сульфиды железа (марказиты), никеля, хрома и т.д. Отметим, что изменение концентрации растворенного металла может служить в качестве показателя биологической активности СВБ. Оценка способности ионов металлов осаждаться в нерастворимой форме в сульфидной фракции, вследствие метаболической деятельности СВБ, была сделана на основе расчета показателя эффективности биологического осаждения (% ЭБО). Наиболее эффективным с точки зрения достижения экологического эффекта является совместная обработка избыточного ила и осадка с иловой карты при внесении дозы фосфогипса 14 мг/дм^3 , при которой были получены следующие значения показателя ЭБО (%): для Cu - 72,61, для Zn - 85,165, для Ni - 74,22, для Pb - 74,55, для Cr - 71,22, для Fe - 73,85. Ведение более высоких концентраций гипсовых отходов ($\geq 16 \text{ г/дм}^3$) не привело к повышению ЭБО.

Таким образом, происходит связывание ТМ в недоступную для растений форму, так как перенос по корневой системе характерен для водо-

растворимой и обменной форм металлов. Происходит не физическое или механическое удаление ТМ, а их биохимическое связывание. Понижается миграционная способность металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шведова, Т.А. Чеснокова, А.В. Невский. Формы нахождения тяжелых металлов в отработанном активном иле // Инженерная экология. 2005. - № 4. - С. 26 - 28.
2. Савич В.И., Раскатов В.А., Седых В.А., Саидов А.К. Влияние тяжелых металлов на процессы деградации почв// Агро XXI, 2011. - № 10-12. - С. 46-48.
3. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Издание 2-е./ под ред. А.М. Артюшин, А.А. Флоринский и др.М. 1992. - 57 с.
4. Черниш Є.Ю., Пляцук Л.Д. Теоретичне обґрунтування технології комплексної переробки осадів міських стічних вод // Екологічна безпека № 2/2011 (12). - С. 98-100.
5. Черниш Є.Ю., Пляцук Л.Д. Проектування біотехнологічних систем видалення важких металів з осадів стічних вод// Наукові записки. Випуск № 1 (38) / 2012.- С. 184-189.
6. Черниш Є.Ю., Пляцук Л.Д. Екологічні аспекти використання осадів стічних вод: механізми фіксації важких металів та їх видалення з осадів // Екологія та промисловість, 3/2012. - С. 82-87.
7. Методические указания по спектральным методам определения микроэлементов в объектах окружающей среды и биоматериалах при гигиенических исследованиях. № 42-46-87. Утв. 20.01.1987 г. М., 1987. - 17 с.