

УДК 628.36:544.723.3:546.4

К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг

РЕМЕДІАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ БІОКОЛОЇДНИХ ОСАДІВ МУНІЦИПАЛЬНИХ СТІЧНИХ ВОД

The study is devoted to the experimental substantiation for technology of heavy metals removal from contaminated municipal wastewater sludge by enhancing the activity of autochthonous biocenoses with formation of metabolites binding metals into stable water soluble complexes. We compare the efficiency of heavy metals removal from sludge of biological treatment of municipal wastewaters in bioleaching process with heterotrophic and chemotrophic biocenoses and chemical leaching. Moreover, we demonstrate the advantages of metals bioleaching process at acidogeneous heterotrophic metabolism. The efficacy of heavy metals leaching from sludge sol and swollen gel-like solid is similar, ranging from 83 (Zn) to 15 % (Cr), and follows the order: Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr. Two variant of the technology for bioremediation of waste sludge is proposed: 1) ex situ incubation of concentrated sludge sol with carbohydrate substrates, at stirring, followed by phase separation by sedimentation and removal of fluid; 2) in situ compositing gel-like sludge solid with meadow grasses after preliminary swelling. Using conditioned sludge solids, vegetation experiments show the accelerated growth and increased yield of plants.

Вступ

Щорічно станції біологічної очистки муніципальних стічних вод продукують у всьому світі мільйони тонн забруднених важкими металами мулових відходів, що становлять екологічну загрозу [1, 2]. Їх розміщення потребує великих територій. Зокрема, для України річна потреба під мулові поля становить 120 га, а для Києва – 14 га [2]. Тому знешкодження й утилізація мулових осадів після біологічної очистки муніципальних стічних вод є актуальною проблемою для світового співтовариства. Знешкодження/ліквідація таких осадів відбувається через викид в океан (dumping), захоронення (disposition) або спалювання (incineration). Проте більш раціональним та економічно й екологічно прийнятним є спосіб їх утилізації як сільськогосподарського добрива [3, 4] завдяки наявності в них макро- та мікроелементів і корисних мікроорганізмів. Єдиний недолік мулових систем – це вміст важких металів у концентраціях, що, як правило, істотно перевищують гранично допустимі концентрації для ґрунтів [3, 5]. Сьогодні розробляються технології вилучення важких металів із природних колоїдних систем (ґрунтів, подрібнених руд та ін.) за допомогою біовилуговування [6–8], що засноване на ініціації мікробіологічного процесу, який поставляє в систему метаболіти, здатні утворювати стійкі комплекси з важкими металами і переводити їх із твердої фази в рідку. Давню історію практичного застосування має вилуговування металів із руд, головним чином у вигляді водорозчинних сульфатів за участю хемотрофних сіркоокиснювальних бацил [5, 9, 10].

Хемотрофний метаболізм характеризується сильним закисненням середовища (до рН 1,0–1,5) і значною тривалістю процесу (до 6 місяців). У зв'язку з цим більш перспективним підходом є “м'яка” обробка ґрунту в умовах гетеротрофного метаболізму, яка забезпечує ефективне (> 90 %) видалення важких металів із піщаного ґрунту в процесі розвитку металорезистентних культур на мінімальному поживному середовищі, що містить вуглеводи як джерело вуглецю. Процес триває до 2-х діб і супроводжується зниженням рН середовища з 7,0 до 4,0 [11–13]. Безперечно, екстракцію важких металів з мулових осадів можна проводити аналогічно до їх біовилуговування з руд і ґрунтів. У праці [14] наведені результати використання спеціально селекціонованого консорціуму тубацил для вилуговування важких металів з мулового осаду, штучно збагаченого елементарною сіркою, в процесі його термофільної аеробної стабілізації тривалістю до 30 діб. Ефективність видалення важких металів коливалася від 34 (Cr) до 84 % (Zn) і збільшувалася в ряду: Zn > Mn > Cu > Cd > Pb > Pb > Cr.

Постановка задачі

З наведеної інформації можна зробити висновок, що найбільш раціонально використовувати мулові осади стічних вод як добриво, проте для цього необхідно забезпечити часткове видалення важких металів, які в той же час слугують мікроелементами для живлення рослин. За критеріями швидкості та ефективності процесу найбільш перспективним є вилуговування важких металів за участю гетеротрофних

мікроорганізмів. Проте стосовно мулових осадів, що утворюються при біологічному очищенні стічних вод, такі дослідження не проводилися. Тому метою цього дослідження є вивчення ефективності видалення важких металів із мулових осадів у ацидогенному біологічному процесі під впливом гетеротрофних і хемотрофних біоценозів із подальшим розробленням технології їх ремедіації.

Методи і результати дослідження

Основним об'єктом дослідження слугувала агрегативно стійка мулова суспензія типу золь, що містила мікроорганізми, їх метаболіти та сполуки важких металів. Концентрація твердої фази мулового золю – 25 г/дм³. Муловий золь – суміш стабілізованих мулів метантенку та аеротенку – був відібраний на виході з очисних споруд станції біологічної очистки муніципальних стічних вод (Київ–Бортничі) перед евакуацією на накопичувальні майданчики з гелеподібним осадом – продуктом трансформації мулового золю після річної експозиції в натурних умовах. Коагуляційний гелеподібний осад з вологістю 40 %, подрібнений до частинок діаметром < 0,5 мм, слугував допоміжним тест-об'єктом.

Для видалення важких металів (ВМ) із мулового осаду застосовували метод біовилуговування, заснований на активізації автохтонної мікробіоти: гетеротрофної або хемотрофної, додаванням як джерел вуглецю та енергії 0,8 % глюкози або 0,5 % елементарної сірки. Культури вирощували при перемішуванні (228 об./хв, $T = 22\text{--}24\text{ }^{\circ}\text{C}$) до стабілізації величини рН протягом двох діб для гетеротрофів ($\text{pH}_t \approx 3,5\text{--}4,0$) і 30 діб для хемотрофів ($\text{pH}_t \approx 3,0\text{--}3,5$). Також були використані зразки мулового золю без біогенних добавок – у дистильованій воді при рН 6,8–7,0 і в слабкокислому середовищі з рН 2,0–2,5 (встановлювали титруванням 0,1 М розчином HCl). Ці зразки – контроль хімічного вилуговування важких металів.

Валовий вміст металів у твердій фазі тест-об'єкта аналізували після прокалювання, розчинення в суміші концентрованих кислот і подальшого необхідного розведення. Концентрацію десорбованого металу визначали в супернатанті після відділення твердої фази. Аналіз важких металів проводили атомно-абсорбційним і рентгенофлуоресцентним методами з використанням відповідних калібрувальних кри- вих.

Ефективність вилуговування (E , %) металів визначали за формулою

$$E = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100}{C_0}, \%$$

де C_0 – вихідна концентрація металу в зразку; C_p – концентрація металу в рідкій фазі після екстракції.

Аналіз літературних джерел [15] свідчить про те, що важкі метали у складі природних біогелів і біологічних осадів можуть перебувати в таких формах: 1) біодоступній, рухомій, яка легко екстрагується і згодом, потрапляючи в навколишнє середовище, накопичується в живих організмах; 2) конститутивній/консервативній, коли сполуки металів входять до складу клітинних компонентів і вивільняються лише при руйнуванні клітин. Це відповідає фізичній сорбції клітиною сполук металів і хемосорбції за участю в цій взаємодії карбоксильних, карбонільних, гідроксильних, амінних, амідних, тіолових, імідазольних, фосфорнокислих та інших функціональних груп на поверхні клітинної мембрани [16]. Відповідно до цих механізмів у процесах видалення металів з досліджуваних осадів були використані розчинники, що містять соляну кислоту (контроль хімічного вилуговування металів), а також біогенні оксикарбонові та сірчану кислоти – метаболіти життєдіяльності гетеротрофних і хемотрофних мулових біоценозів. На відміну від прямого розчинення металів у кислих середовищах за хімічним методом, процес біологічного вилучення металів із біоколоїдних систем включає стадію утворення водорозчинних органокомплексів з металами, які екстрагуються.

Порівнювали ступінь видалення ряду важких металів за умов біологічного вилуговування (в умовах метаболізму глюкози гетеротрофною біотою або сірки хемотрофною) та хімічного (в дистильованій воді і кислому середовищі). Як видно з отриманих результатів (таблиця), у водорозчинній формі перебуває лише незначна частина важких металів (до 10 %); в обмінній/біодоступній формі, що екстрагується в кислому середовищі, – до 80–83 %. Ця кількість ВМ може бути видалена в ацидогенних процесах вилуговування. Слід зазначити, що більша частина Pb і Cr (73–85 %) залишається в муловому осаді після всіх випробуваних способів вилуговування. Найбільш ефективно екстрагується Zn – до 83 %. Ефективність видалення ВМ відповідає літературним даним щодо їх хе-

Таблиця. Ефективність вилуговування (E , %) важких металів з мулового осаду

| Умови | E , % | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Mn | Cr | Cu | Co | Ni | Zn | Pb |
| Хімічне вилуговування: у дистильованій воді ($pH_f \approx 6,8-7,0$) у розчині 0,1 н HCl ($pH_f \approx 2,0-2,5$) | 5,0 71,8 | 1,3 18,0 | 3,2 70,0 | 7,6 52,2 | 9,4 54,5 | 10,0 83,0 | 4,2 24,0 |
| Вилуговування за участю біоценозів: гетеротрофних ($pH_f \approx 3,5-4,0$) хемотрофних ($pH_f \approx 3,0-3,5$) | 65,0 70,0 | 15,0 15,0 | 65,0 66,3 | 47,2 50,0 | 50,0 51,8 | 80,0 81,0 | 23,0 26,8 |

моторофного вилуговування з мулових осадів [14] і зменшується в ряду: $Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr$.

Ефективність ацидогенного вилуговування ВМ розглянутими способами майже однакова, проте гетеротрофний процес має суттєві пере-

ваги – не супроводжується сильним підкисленням середовища і відбувається досить швидко. Спеціальні дослідження вилуговування ВМ у природних колоїдних системах показали [9, 12, 17], що в гетеротрофному процесі важкі метали екстрагуються у вигляді екологічно безпечних стійких водорозчинних комплексів оксикарбонових кислот; у хемотрофному процесі і при кислотному вилуговуванні – у вигляді комплексів з мінеральними кислотами.

Слід відзначити той факт, що в системі біозолу ступінь екстракції металів істотно вищий, ніж у системі гелеподібного мулового осаду, і досягає, зокрема по Zn, 80 проти 60 % в останньому випадку (рис. 1). Проте після набухання біогелю протягом 2-х діб ефективність вилуговування металів наближається до біозолу. Ці дані вказують на доцільність переробки осадів, з метою максимального вилучення токсичних металів, саме у вигляді біозолу (перед скидом на мулові поля) або набухлого гелеподібного осаду.

Результати досліджень закономірностей вилуговування важких металів із мулових осадів після біологічної очистки муніципальних стічних вод можуть бути покладені в основу процесу їх біоремедіації (рис. 2), який включає інкубацію концентрованого мулового золю перед скиданням на муловий майданчик із субстратами, які містять вуглеводи, при перемішуванні й подальше розділення рідкої та твердої фаз відстоюванням. Як джерело вуглеводів можуть використовуватися від-

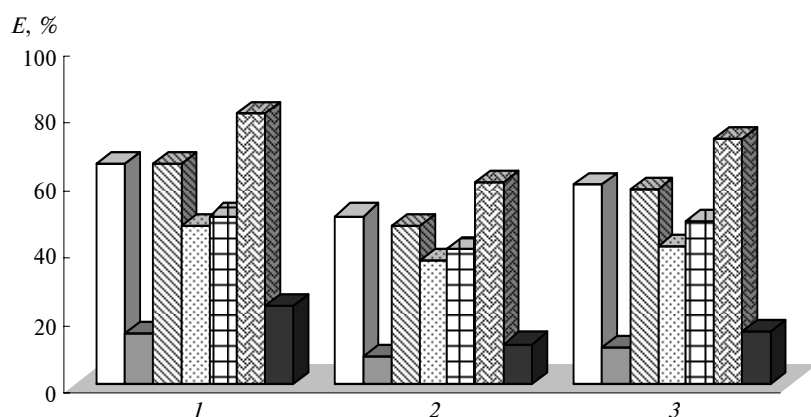


Рис. 1. Вилуговування важких металів з мулового золю (1), сухого (2) і набухлого (3) гелеподібного мулових осадів в умовах ацидогенного гетеротрофного процесу: □ – Mn; ■ – Cr; ▨ – Cu; ▩ – Co; ▪ – Ni; ▫ – Zn; ■ – Pb

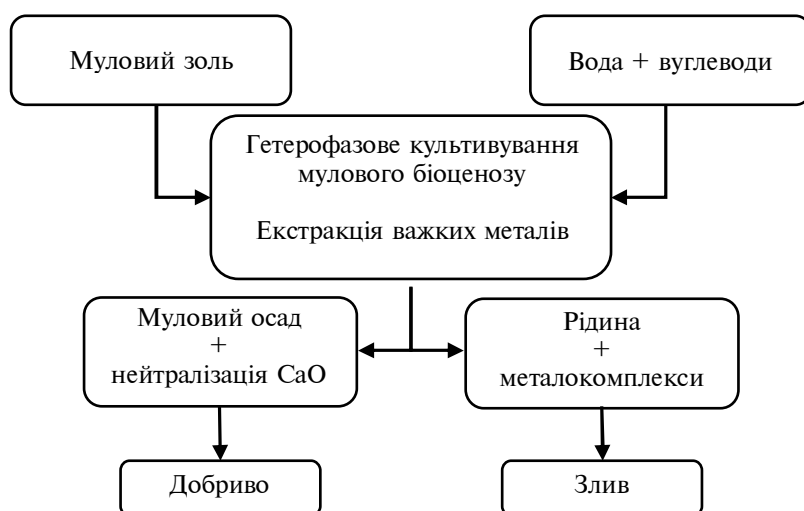


Рис. 2. Принципова схема процесу кондиціювання мулових осадів, забруднених важкими металами

ходи харчових виробництв (цукрового, овоче-переробного та ін.).

Рідка фаза, яка містить у невеликих концентраціях екологічно безпечні водорозчинні комплекси важких металів з оксикарбоновими кислотами, декантується і зливається (в каналізацію, водоймище, ґрунт і т.д.). Осад, що містить підвищену порівняно з вихідним кількістю екологічно значимих мікроорганізмів, мікро- та мікроелементи, стимулятори росту рослин, після нейтралізації вапнуванням і висушування може бути використаний як добриво.

Процес біовилуговування важких металів з гелеподібного мулового осаду може бути реалізований також *in situ* безпосередньо на мулових майданчиках за типом компостування протягом одного року після попереднього дводобового набухання з використанням як субстрату, що містить вуглеводи, зеленої маси лугових трав (сидератів) при періодичному зволоженні та фінішній стабілізації вапнуванням.

У вегетаційних дослідках показано, що удобрення природного ґрунту муловим осадом після гетеротрофного вилуговування ВМ забезпечує, порівняно з контролем (неудобрений ґрунт), двократне пришвидшення росту і підвищення врожайності, зокрема ароматичних трав, на 70 %.

Висновки

У статті показана можливість ефективного видалення важких металів (до 83 % по Zn) з мулових осадів муніципальних стічних вод в умовах ацидогоенного вилуговування – хімічного та біологічного за участю хемотрофних і гетеротрофних біоценозів. Гетеротрофний процес має суттєві переваги – не супроводжується сильним підкисленням середовища і відбувається досить швидко. Встановлено, що ефективність вилучення важких металів з мулових відходів у формі золю і набухлого гелеподібного осаду майже однакова і значно вища, ніж у формі сухого осаду. На основі проведених досліджень запропоновано технологію ремедіації мулових відходів за участю гетеротрофних біоценозів у двох варіантах (*in situ*, *ex situ*) за допомогою експозиції з субстратами, що містять вуглеводи. Застосування мулового осаду після гетеротрофного вилуговування металів як добрива забезпечує пришвидшення росту і підвищення врожайності рослин. Розроблена нами технологія кондиціювання мулових осадів стічних вод відкриває перспективу їх раціонального використання для підвищення родючості природних ґрунтів.

Подальші дослідження будуть направлені на випробування запропонованої нами технології у польових умовах.

1. A. Berbecea et al., "Agricultural use of sewage sludge pros and cons", Research J. of Agricultural, vol. 40, no. 2, pp. 15–20, 2008.
2. Системи водовідведення України (за матеріалами Національної доповіді щодо якості питної води та стану питного водопостачання України) // Монтаж + Технологія. – 2005. – № 4. – С. 86–89.
3. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1988. – 248 с.
4. H. Robert and J. Forbes, "The changing landscape of biosolids management in Florida: the 21st century's first decade & predictions for the next one", Florida Water Resources J., no. 6, pp. 54–60, 2011.
5. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
6. Y.-H. Ahn and H.-C. Choi, "Municipal sludge management and disposal in South Korea: Status and a new sustainable approach", Water Sci. Technol., vol. 50, no. 9, pp. 245–253, 2004.
7. J.E. Herselman et al., "Requirements for thermal sludge management practices and for commercial products containing sludge", Guidelines for the Utilization and Disposal of Wastewater Sludge, vol. 5, pp. 4–13, 2008.
8. J. Hope, Sewage sludge disposal and utilization study. Washington: Washington State Institute for Public Policy, 1986, 27 pp.
9. Каравайко Г.И. Микробиологические процессы выщелачивания металлов из руд. Обзор проблемы / Под ред. А.Е. Тормы. – М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1984. – 88 с.
10. Активність різних мікроорганізмів в виносі елементів з боксита / Л.В. Огурцова, Г.И. Каравайко, З.А. Авакян, А.А. Кореневский // Микробиологія. – 1989. – 58, № 6. – С. 956–961.
11. L. Diels et al., "Heavy metals bioremediation of soil", Molecular Biotechnol., vol. 12, pp. 149–158, 1999.
12. Некоторые коллоидно-химические аспекты биотрансформации цитратных комплексов тяжелых металлов / Г.Н. Никовская, З.Р. Ульберг, Л.А. Коваль, Н.П. Стри-

- жак // Коллоид. журн. – 2002. – **64**, № 4 – С. 518–523.
13. *Патент України № 58557, МКІ 6 А 01 № 25/00, С 02 F 1/28*. Спосіб очищення ґрунту від важких металів та радіонуклідів / Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, Л.О. Коваль (Україна). – Опубл. 15.08.03, Бюл. № 8.
14. *F. Shooner and R.D. Tyagi*, “Thermophilic microbial leaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulphur-oxidizing microbiota”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 45, pp. 440–446, 1996.
15. *Тяжелые металлы в иловом осадке биохимической очистки муниципальных сточных вод* / Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, А.В. Легенчук, З.Р. Ульберг // *Химия и технология воды*. – 2011. – **33**, № 5. – С. 559–568.
16. *F. Baldi et al.*, *Bioconversion and removal of metals and radionuclides/Perspectives in bioremediation technologies for environmental improvement*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1997, pp. 75–91.
17. *Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Коваль Л.А.* Коллоидно-химические процессы в биотехнологии извлечения тяжелых металлов из почвы // *Коллоид. журн.* – 2001. – **63**, № 6. – С. 820–824.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
11 травня 2012 року