

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА

О.М. Горелова, К.Ю. Титова

*В статье рассмотрены проблемы использования избыточного активного ила ввиду загрязненности его солями тяжелых металлов. Приводятся методики и результаты исследований по детоксикации ила с целью использования в качестве органического удобрения. Оценена степень загрязненности солями тяжелых металлов ила с очистных сооружений канализации г. Барнаула.*

*Ключевые слова: избыточный активный ил, тяжелые металлы, биологическая очистка воды, обеззреживание осадков сточных вод.*

Очистка сточных вод в большинстве случаев является комплексной многостадийной задачей, при решении которой нередко происходит вторичное загрязнение окружающей среды. Способы очистки стоков весьма разнообразны и среди них значительное место отведено биологическим методам.

Биохимическая очистка в искусственно созданных условиях аэротенков – это быстрая и эффективная деструкция чуждых природной воде соединений, осуществляемая безреагентным путем. В России сооружения биологической очистки составляют 54,8 % от общего числа всех очистных сооружений, а водоотведение на них – 78,9 % от общего объема очищаемых вод.

Но, собственно, очистка воды – это только часть проблемы защиты окружающей среды, более сложной и наименее решенной оказывается проблема переработки выделенных из воды осадков. Образовавшийся в результате биологической очистки избыточный активный ил совместно с осадком из первичных отстойников отводится на иловые карты.

В осадках сточных вод (ОСВ) содержание органических веществ, которые могут служить основой для формирования гумуса, достигает 60 %. ОСВ включают необходимые для развития растений элементы (азот, фосфор, калий и микроэлементы) и по агрохимической ценности зачастую не уступают навозу. Свежий осадок сточных вод обладает высокой физиологической активностью. Эффективность ОСВ в качестве удобрения зависит от их химического состава, вносимой дозы, а также вида, сорта, возраста и фазы развития растения.

Наличие патогенной микрофлоры и высокие концентрации тяжелых металлов ос-

ложняют использование осадков сточных вод в качестве удобрения.

Избыточный активный ил (ИАИ) из вторичных отстойников содержит от 99,2 до 99,6 % влаги, его частицы очень малы по размеру и имеют плотную гидратную оболочку, которая препятствует уплотнению. Ил представляет собой многовидовой микробиоценоз в виде хлопьев, заселенный аэробными микроорганизмами – зооглеями и простейшими, и содержит до 40 % минеральных частиц.

В органической части избыточного ила (от 70 до 75 % массы его сухого вещества) в основном присутствуют вещества белкового происхождения, что отличает его от сырого осадка первичных отстойников, где преобладают жироподобные вещества [1].

Избыточный активный ил (ИАИ), не смешанный с другими ОСВ, в зависимости от концентрации в нем токсичных примесей можно использовать в качестве удобрений, белково-витаминных концентратов, при производстве строительных материалов, закрывать в грунт или сжигать. При этом, сжигание ила не решает всех проблем утилизации, зато привносит проблемы газоочистки.

Из общего количества отводимых илов в России как удобрение используется от 1 до 6 %, перерабатывается не более 3 %, а основная масса ила хранится в илонакопителях или на свалках промтоходов.

Считается, что применение ИАИ в качестве удобрения является одним из наиболее экономически выгодных путей его использования. Это обусловлено тем, что в нем содержится физиологически сбалансированное количество микроэлементов и основные элементы удобрений, необходимые для развития растений.

Ограничивает или полностью исключает возможность применения ила в качестве органического удобрения наличие токсикантов, а именно избыток солей тяжелых металлов (ТМ).

Влияние ТМ на живые организмы весьма разнообразно. Это связано с химическими особенностями металлов, отношением к ним организмов и условиями окружающей среды. Избыток влаги в почве способствует переходу тяжелых металлов в низшие степени окисления и в растворимые формы. Анаэробные условия повышают доступность тяжелых металлов растениям. Растения могут поглощать из почвы микроэлементы, в том числе тяжелые металлы, аккумулируя их в тканях или на поверхности листьев, являясь, таким образом, промежуточным звеном в цепи «почва – растение – животное – человек».

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых возрастает по мере увеличения атомной массы. Их опасность проявляется по-разному. Многие металлы, например, медь и ртуть при токсичных уровнях концентраций ингибируют деятельность ферментов. Железо образует хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами, нарушая нормальный обмен веществ. Кадмий, медь, железо взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость.

Извлечение солей ТМ из избыточного активного ила, позволяющее исключить их экологическую и санитарно-гигиеническую опасность и одновременно сохранить ценные агрохимические свойства, является актуальной проблемой, решение которой снизит негативное воздействие очистки канализационных стоков на окружающую среду.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы являлось экспериментальное определение эффективного способа извлечения ионов тяжелых металлов из избыточного активного ила очистных сооружений канализации № 1 г. Барнаула.

Исследованиям подвергался избыточный активный ил из вторичных отстойников с влажностью от 99,3 до 99,7 % в день отбора. Определялся иловый индекс и содержание тяжелых металлов в иле в пересчете на абсолютно сухое вещество.

Для определения концентрации металлов в сухом веществе активного ила переводили ТМ из ИАИ в раствор с помощью царской водки. К 100 мл исходного неотстоянного ИАИ добавляли 10 мл царской водки, выдерживали данную смесь в течении 1 ч при пе-

риодическом перемешивании, после чего проводили определение содержания металлов в водной фазе на атомно-абсорбционном спектрометре по стандартной методике [2]. Другая часть той же пробы активного ила отстаивалась, проводился отбор надильовой воды и по вышеуказанной методике определялось содержание в ней ионов металлов. Зная иловый индекс, суммарную концентрацию металлов в ИАИ и надильовой воде, а также в надильовой воде после отстаивания ила, расчетным путем определяли концентрации ионов металлов на абсолютно сухое вещество ила.

Концентрации металлов в образцах ИАИ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание тяжелых металлов в образцах избыточного активного ила очистных сооружений канализации г. Барнаула

Металл	Концентрации металлов в сухом веществе, мг/кг а.с.в.
Cu	78,00–280,00
Mn	258,00–962,00
Fe	753,00–3658,00
Zn	5,50–589,00
Cd	0,63–0,76
Ni	5,21–5,79
Pb	1,67–1,95

Далее проводились исследования по извлечению ТМ из активного ила путем реагентной обработки.

В работе [3] приведена методика детоксикации избыточного активного ила при смешении с кальцийсодержащими веществами в присутствии фосфат-ионов. При этом должна производиться аэрация ила и происходить переход металлов в надильовую воду. Это определило методику экспериментальных исследований: к 1 л неосажденного ила добавляли необходимое количество реагента и в течение 2 ч перемешивали механической мешалкой в одном случае, а в другом – аэрировали воздухом. Предварительно была отобрана надильовая вода и в ней определено содержание ионов металлов. После контакта с добавкой, активный ил отделяли от жидкости на лабораторной отстойной центрифуге. Жидкую фазу анализировали на содержание металлов на атомно-адсорбционном спектрометре.

Был проведен ряд опытов, с целью определения возможности извлечения ТМ из ИАИ при его обработке различными добавка-

ми. В качестве реагентов применялись гипс и хлорид кальция.

Расчет остаточной концентрации ТМ в АИ до и после реагентной обработки осуществляли следующим образом:

$$C = ((C_a - C_b) \cdot 1000)/m,$$

где  $C_a$  – концентрация ТМ в водной фазе после обработки царской водкой (исходная концентрация металлов в активном иле), мг/дм<sup>3</sup>;  $C_b$  – концентрация ТМ в надилковой воде после реагентной обработки, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – доза сухого активного ила по массе, г/дм<sup>3</sup>.

Активный ил неуплотненный смешивали с сульфатом кальция (гипсом) при соотношении гипс: активный ил (на а.с.в.) от 0,5:1 до 5:1, перемешивали в течение 2 ч механической мешалкой или аэрированием, после чего на лабораторной отстойной центрифуге отделяли надилковую воду. Водную фазу анализировали на содержание тяжелых металлов.

Результаты исследований по извлечению металлов при добавлении гипса представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов по извлечению тяжелых металлов из избыточного ила гипсом в зависимости от дозы реагента и способа перемешивания; продолжительность процесса – 2 часа

Доза гипса, г/дм <sup>3</sup> неосажденного ила	Механическое перемешивание				Воздушное перемешивание			
	Остаточные концентрации металлов в АИ, мг/кг а.с.в.							
	Cu	Mn	Fe	Zn	Cu	Mn	Fe	Zn
0,0	78	258	753	5,5	78	258	753	5,5
3,7	74	298	997	0,3	76	301	1003	4,3
7,5	75	332	1008	2,1	76	368	1020	4,1
15,0	76	342	1017	2,8	76	368	1011	2,9
22,5	74	324	1015	3,2	76	377	1011	1,5
30,0	77	323	1031	4,8	76	377	1011	1,5
37,5	78	366	1028	6,0	76	377	1011	3,0

Применение воздушного перемешивания при одинаковых дозах реагента и одинаковой продолжительности взаимодействия не способствует переводу тяжелых металлов из массы активного ила в водную фазу (надилковую воду).

Например, при продолжительности перемешивания 2 ч и дозе гипса 7,5 г/дм<sup>3</sup> АИ концентрация марганца в иле составила 332 мг/кг при механическом перемешивании и 368 мг/кг – при воздушном. Концентрация ТМ в исходном АИ до обработки гипсом составила 258 мг/кг, что свидетельствует, наоборот, о переходе ТМ из водной фазы в осадок (смесь АИ и гипса). Этот факт можно объяснить тем, что ТМ, находящиеся в водной фазе, при контакте с гипсом сорбируются на его поверхности, в результате чего концентрация ТМ снижается в водной фазе и, следовательно, увеличивается в смеси АИ – гипс.

Например, при продолжительности перемешивания 2 ч и дозе бентонита 2 г/дм<sup>3</sup> активного ила концентрация меди в АИ составила 79,17 мг/кг а.с.в. при механическом перемешивании и 78,56 мг/кг а.с.в. – при воздушном.

Таким образом, нами было установлено, что увеличение дозы реагентов приводит к увеличению содержания тяжелых металлов в осадке, вследствие протекания процесса адсорбции ТМ из воды малорастворимым реагентом.

Из литературных источников [4] известно, что введение наряду с кальциевыми материалами фосфат-ионов, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов и являющихся структурным элементом органических веществ, способствуют достижению более глубокого извлечения тяжелых металлов из активных илов. Введением фосфатов можно также уменьшить необходимую дозу кальциевого материала, обеспечивающую достижение требуемой полноты извлечения.

Проведенные нами исследования не подтвердили уменьшение содержания ТМ в АИ при совместном внесении гипса с фосфатами (рисунок 1).

Также нами была проведена серия опытов по извлечению ТМ из активного ила при добавлении хлорида кальция.

Активный ил после вторичных отстойников с влажностью от 99,67 % смешивали с

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА

хлоридом кальция в соотношении  $\text{CaCl}_2$ : активный ил (на а.с.в.) от 1:1 до 10:1. Продолжительность взаимодействия ила и добавки при перемешивании составила 1 ч и 3 ч. Затем проводили разделение фаз центрифугированием. Водную фазу анализировали на со-

держание валовых форм тяжелых металлов на атомно-абсорбционном спектрометре. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы, увеличение дозы хлорида кальция способствует извлечению меди и цинка из АИ.

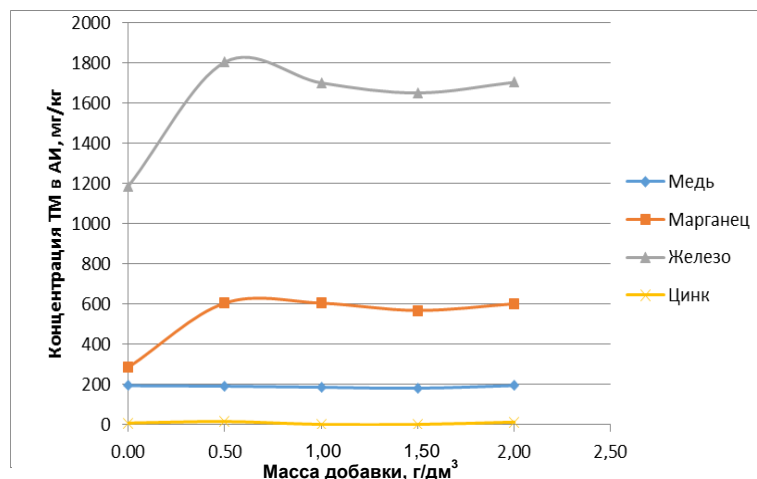


Рисунок 1 – Зависимость концентрации тяжелых металлов в активном иле от дозы фосфатов при их совместном внесении с гипсом (доза гипса –  $1,5 \text{ г/дм}^3$ )

Таблица 3 – Остаточное содержание тяжелых металлов в активном иле при их извлечении путем добавления хлорида кальция

Доза $\text{CaCl}_2$ , г на 1 л неосажденного ила	Механическое перемешивание (1 ч)				Механическое перемешивание (3 ч)			
	Медь	Марганец	Железо	Цинк	Медь	Марганец	Железо	Цинк
0,00	195	286	1188	6,0	195	286	1188	6,0
4,00	167	443	1591	1,6	192	484	1793	2,3
15,00	188	562	1797	1,2	185	594	1797	1,7
23,00	185	549	1787	0,8	178	611	1808	0,6
37,00	183	533	1665	0,8	167	589	1773	0,5

Увеличение продолжительности перемешивания не оказывает существенного влияния на процесс извлечения. Только при высоких концентрациях  $\text{CaCl}_2$  возможно незначительно увеличить степень извлечения металлов из активного ила. В тоже время, высокие концентрации хлорид-ионов вызывают гибель микроорганизмов.

### ВЫВОДЫ

1. Извлечение ионов тяжелых металлов из избыточного активного ила, образующегося в процессе совместной биологической очистки бытовых и промышленных стоков неэффективно при добавлении кальцийсодержащих реагентов, в том числе и в присутствии фосфатов.

2. Содержание всех определенных нами ионов тяжелых металлов в изученных образцах активного ила не превышает норм, установленных для осадков, используемых в качестве органических удобрений [5].

Проведенные исследования показали с одной стороны малоэффективность процесса извлечения из ила ионов тяжелых металлов, а с другой – возможность использования избыточного активного ила, получаемого с очистных сооружений канализации г. Барнаула в качестве сельскохозяйственного органического удобрения без подготовки, что является эффективным путем его утилизации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брызгина, Е. Ю. Способ обезвреживания и утилизации отработанного активного ила / Е. Ю. Брыз-

гина, Р. Р. Насыров, З. А. Латыпова, Л. Р. Хазимова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – № 3. – С. 124–133.

2. Панов, В. П. Исследование закономерностей поглощения тяжелых металлов микроорганизмами активного ила [Текст] / В. П. Панов, И. В. Зыкова, Т. Г. Макашова, А. К. Байгельдинов // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 10. – С. 1684–1686.

3. Панов, В. П. Влияние фосфат-ионов на извлечение тяжелых металлов из активного ила [Текст] / В. П. Панов, И. В. Зыкова // Вестник СПГУТД. – 2004. – № 10. – С. 92–93.

4. Панов, В. П. Утилизация избыточных активных илов [Текст] / В. П. Панов, И. В. Зыкова //

Экология и промышленность России. – 2001. – декабрь. – С. 2–3.

5. СанПиН 2.1.7. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения, 2010.

**Горелова Ольга Михайловна**, к.т.н., доцент каф. ХТИЭ ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, тел. 3852-245519, e-mail: htie@mail.ru.

**Титова Ксения Юрьевна**, инженер ООО «Барнаульский Водоканал», тел. 3852-245519, e-mail: htie@mail.ru.