

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

Марченко Олексій Михайлович

УДК: 504.062.2[628.312.5 + 628.336.32]

**ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ
З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Пшинко Галина Миколаївна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
завідувач відділу аналітичної та радіохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» МОН України,
завідувач кафедри екології та технології
рослинних полімерів

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Кашковський Володимир Ілліч,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
заступник директора з наукової роботи, завідувач відділу
органічного та нафтохімічного синтезу

Захист відбудеться « **5** » **липня** 2016 р. о **14⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «_____» червня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Осади міських стічних вод (ОСВ) утворюються при очищенні стічних вод у великих масштабах в усьому світі. З огляду на склад та властивості ОСВ, вони є сільськогосподарським добривом, передусім багатим на амонійний азот, сполуки фосфору та гумінові речовини, а їх використання є добре відомим. Але через забруднення важкими металами (ВМ), сільськогосподарська утилізація ОСВ є небезпечною, і тому обмежена. Допоки не знайдено ефективного рішення цієї проблеми, велика кількість енергії, використана в агроекосистемах на біологічну фіксацію атмосферного азоту, а також на хімічну фіксацію азоту в промисловості, втрачається шляхом спалювання осадів чи їх складування. Частина осадів, яка утилізується в якості добрива, формує ризик розвитку багатьох захворювань людей, а також погіршує стан ґрунтів, оскільки в них регулярно вводиться надлишок важких металів. У разі успішного видалення металів з ОСВ, а також звільнення значних площ земель з-під складування забруднених ОСВ, навколишнє середовище та економіка країн можуть отримати одночасні покращення. Тому створення і вдосконалення способів вилучення ВМ з ОСВ є економічно та екологічно необхідним та доцільним.

Наразі не існує чітких уявлень про накопичення ВМ у потоках ОСВ на станціях очищення стічних вод, а способи видалення ВМ з осадів є екстенсивними та економічно витратними. Дослідження процесів накопичення металів у процесах очищення міських стічних вод дозволить вказати причини явища, а тому і підходи до безпосереднього подолання проблеми. Способи вилучення ВМ з ОСВ полягають в їх вилуговуванні у кислому середовищі із твердої фази ОСВ у рідку. Кисле середовище створюють введенням в ОСВ кислот або їх меншої кількості та субстрату для росту хемолітоавтотрофних бактерій, який вони метаболізують з утворенням кислот. Останній спосіб хіміко-біологічного вилуговування (бактеріального чи біовилуговування) є менш витратним, ніж суто хімічне вилуговування, а також зменшує втрату поживних речовин у рідку фазу ОСВ, яка відділяється від твердої після проведення вилуговування ВМ. Але концентрації ВМ в отриманому кислому екстракті є малими для всіх зазначених підходів, тому необхідний пошук способу дешевого концентрування ВМ у рідкій фазі ОСВ для успішного подальшого вилучення металів із екстрактів відомими гідрометалургійними методами.

Виходячи з вищенаведеного, пошук ефективних методів вилуговування важких металів з твердої фази осадів міських стічних вод є надзвичайно актуальною задачею, якій присвячена дана дисертаційна робота. Не менш важливим є дослідження фізико-хімічних властивостей та поведінки ВМ у процесах очищення побутових стічних вод для прогнозування накопичення металів в ОСВ найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення, заснованих на використанні активного мулу (АМ).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України: за відомчими

темами НАН України – «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 рр., д/р 0112U000040; виконавець); «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013–2017 рр., д/р 0113U000833; виконавець); за конкурсними темами – «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., д/р 0110U005403; виконавець) у рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Цільова комплексна міждисциплінарна програма наукових досліджень НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища».

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові та практичні задачі:

– дослідити елементний склад ОСВ і розподіл елементів між рідкою і твердою фазами осадів, зокрема аеробно стабілізованих осадів, надмулової води та осадів, зневоднених на мулових полях;

– на основі фізико-хімічних властивостей ВМ в осадах створити засади прогнозування накопичення ВМ в ОСВ для найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення побутових стічних вод, заснованих на використанні АМ;

– перевірити механізм хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ під дією нативних осадом сіркоокиснюючих бактерій при введенні в осади елементної сірки;

– встановити механізм хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ під дією нативних осадом залізоокиснюючих бактерій при введенні в осади заліза (II);

– на основі закономірностей розподілу металів між фазами ОСВ запропонувати раціональне використання хімічних реагентів для вилуговування ВМ з ОСВ;

– перевірити спосіб вилуговування ВМ з ОСВ із накопиченням металів у рідкій фазі осадів у напівперіодичному реакторі змішування з поверненням до реакційного об'єму частини рідкої фази оброблених осадів.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні та хімічні аспекти процесів накопичення важких металів в осадах стічних вод та їх переведення із твердої фази осадів у рідку шляхом хіміко-біологічного вилуговування.

Предмет дослідження – осади стічних вод Бортницької станції аерації м. Києва, їх кількісні та якісні характеристики до і після хіміко-біологічного вилуговування важких металів з їх твердої фази.

Методи дослідження. Атомно-абсорбційний та емісійний методи – для визначення концентрацій Na, K, Mg, Ca, Al, Fe; мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою – для визначення Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi, U; спектрофотометричний метод для визначення Fe(III); методи К'ельдаля та Йодльбауера для визначення загального N; гравіметричний метод (зі спалюванням аліквот ОСВ) з утворенням комплексу фосфомолібдату амонію для визначення загального P; титриметричний метод визначення сульфат-іонів для

визначення загальної S (з окисненням аліквот ОСВ бромною водою); аргентометричний метод (зі спалюванням аліквот ОСВ) для визначення загального Cl. Підготовка аліквот ОСВ розкладанням концентрованими кислотами за допомогою НВЧ-пічки. Потенціометричне визначення рН та E_h досліджуваних середовищ, полярографічне визначення розчиненого кисню; потенціометричні кислотно-основні титрування ОСВ. Витіснення катіонообмінних іонів ОСВ за допомогою амоній-іона. Визначення титрів залізоокиснюючих бактерій в ОСВ за допомогою посівів бактерій на селективні поживні середовища; визначення фізіологічних властивостей хемолітоавтотрофних бактерій за допомогою їх посіву на селективні поживні середовища, а також за допомогою світлової та електронної мікроскопії. Періодичне та напівперіодичне культивування хемолітоавтотрофних бактерій в ОСВ у процесах вилуговування ВМ з твердої фази осадів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше детально описано накопичення ВМ у потоках ОСВ для найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення міських стічних вод з використанням АМ. Вплив віку АМ на накопичення металів в ОСВ пояснено на основі рециркуляції АМ із використанням формули для суми нескінченної геометричної прогресії. Показано, що збільшення віку АМ призводить до зростання у ньому концентрацій ВМ. Обґрунтовано сталість високих концентрацій ВМ у твердій фазі ОСВ, а отже неможливість отримати екологічно чисті осади при інтенсивному очищенні міських стічних вод.

Вперше однозначно встановлено механізм хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ під дією нативних осадом залізоокиснюючих бактерій при введенні солей Fe(II), який полягає в утворенні $Fe(OH)_3$, що призводить до зниження рН ОСВ. Останнє є причиною вилуговування ВМ.

Вперше запропоновано використати рециркуляцію рідкої фази ОСВ після вилуговування ВМ для накопичення металів у рідкій фазі осадів при збереженні високої ефективності процесу хіміко-біологічного вилуговування металів. За аналогією з процесами очищення стічних вод активним мулом, рециркуляція рідкої фази дає ефект накопичення металів у рідкій фазі осадів.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати можуть бути використані для кращого розуміння, дослідження та регуляції систем очищення стічних вод відносно видалення ВМ, їх потоків на станціях очищення та накопичення в ОСВ. Показано, що загальні потоки ВМ, а також фізико-хімічні властивості металів у процесах очищення, а саме: поглинання активним мулом, концентрації в АМ і у стабілізованих ОСВ, можуть бути представлені за допомогою регульованих параметрів роботи станцій очищення стічних вод, емпіричних даних та констант розподілу ВМ між фазами АМ.

Запропоновано процес вилуговування ВМ з ОСВ у напівперіодичному реакторі, який передбачає повернення рідкої фази оброблених ОСВ для повторного використання H^+ -іонів та для накопичення ВМ у рідкій фазі осадів, аналогічно процесам накопичення металів у твердій фазі активного мулу в процесах очищення стічних вод. У результаті цього у рідкій фазі ОСВ, по-перше, створюються високі концентрації металів, і тому подальше видалення ВМ з неї може бути більш ефективним, по-друге, підтримується стала велика популяція нативних осадом

залізоокиснюючих бактерій навіть без додаткового введення сполук заліза (II). Це робить вилуговування ВМ з ОСВ менш реагентно витратним, оскільки слід вводити лише кислоти, причому в значно меншій кількості, ніж при суто хімічному вилуговуванні ВМ.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури за темою дослідження, основний обсяг експериментальної роботи, обробку отриманих даних проведено особисто здобувачем. Постановка задач досліджень, трактування та узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації було проведено спільно з науковим керівником – д.х.н. Г.М. Пшинко. Визначення елементів атомно-абсорбційною спектрометрією проведено разом з к.х.н. В.Я. Демченком, мас-спектрометрією з індуктивно-зв'язаною плазмою – разом з О.Г. Антоненком. Дослідження з використанням трансмісійного електронного мікроскопа виконано разом з С.І. Войчуком у Центрі колективного користування НАН України «Лабораторія електронної мікроскопії» Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України. Друковані роботи підготовано при безпосередній участі автора спільно зі співавторами.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях: «Економіко-екологічні проблеми сучасності у дослідженнях молодих вчених» (Одеса, Україна, 2015 р.), «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2015 р.), «Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів, аспірантів «Якість та безпека життя і діяльності людини: стандарти, орієнтири та перспективи» (Миколаїв, Україна, 2015 р.), «Міжнародний Конгрес «ЕТЕВК-2015» (Іллічівськ, Україна, 2015 р.), «Чиста вода 2015» (Київ, Україна, 2015 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 робіт: 6 статей у наукових фахових виданнях, один патент України на корисну модель, тези 6 доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Роботу викладено на 187 сторінках друкованого тексту. Основна частина займає 140 сторінок, список цитованої літератури з 259 найменувань – 28 сторінок. Робота містить 12 таблиць, 40 рисунків та 2 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та основні задачі дослідження, наведено методи дослідження, показано наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, представлено особистий внесок здобувача.

У першому розділі проведено аналіз літератури з причин накопичення важких металів в осадах стічних вод та способів їх видалення з ОСВ. Виявлено, що немає докладного опису явища накопичення елементів в осадах стічних вод. Відсутність уявлень про шляхи накопичення металів не дає змоги вирішувати проблему забруднення осадів ВМ за рахунок впливу на причини процесів, або їх врахування. Показано, що точки зору на механізм процесу хіміко-біологічного вилуговування

важких металів з осадів стічних вод за допомогою нативних осадам залізоокиснюючих бактерій, у тому числі тіонових, розходяться, проте так і не встановлено який з них є найбільш істотним для зниження рН в ОСВ. На основі цього були сформульовані мета та наукові задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристики об'єктів дослідження, методики експериментів, аналізів та контролів. Приведено методики дослідження вмісту елементів в осадах стічних вод. Наведено опис дослідів з хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод у колбах. Описано процедуру вилуговування металів з осадів у напівперіодичному реакторі змішування.

У третьому розділі запропоновано і обґрунтовано шляхи накопичення ВМ в ОСВ та представлено результати досліджень елементного складу осадів побутових стічних вод (табл. 1, 2) для традиційних великомасштабних станцій очищення стічних вод, заснованих на обробці стоків активним мулом (рис. 1).

Встановлено причини накопичення металів в осадах міських стічних вод, які утворюються при очищенні суміші побутових та промислових стічних вод. Екологічна причина вказує на принципову неможливість отримати в осадах концентрації багатьох металів, які б відповідали таким у природних ґрунтах. Технологічна причина пояснює утворення високих концентрацій металів у потоках активного мулу та в осадах стічних вод на станціях очищення, і засновується на розподілі металів між твердою і рідкою фазами осадів при рециркуляції АМ.

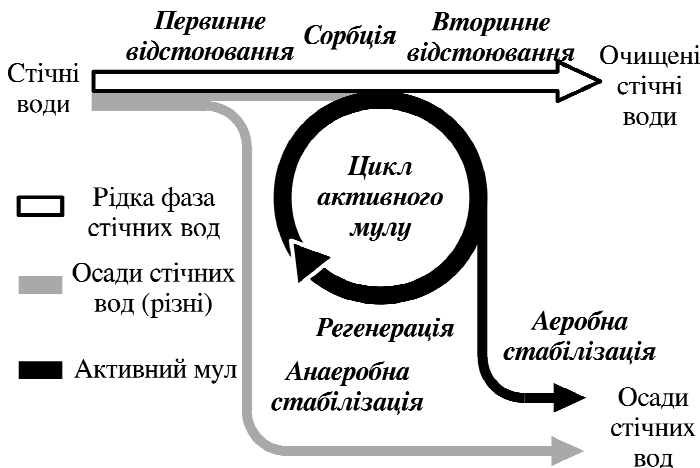


Рис. 1. Потоки речовин при очищенні стічних вод на Бортницькій станції аерації м. Києва.

Екологічна причина високих концентрацій біогенних елементів в ОСВ, тобто їх накопичення, зводиться до того, що тверда фаза лише побутової складової ОСВ є ґрунтом, який формується на станціях очищення і відрізняється від природного. По-перше, відмерлі рештки рослин не потрапляють до трофічного ланцюга урбаністичної екосистеми, тому кількість вуглецю в її детритному ланцюгу менша, ніж у детритних ланцюгах агроекосистем; по-друге, процеси очищення стічних вод є інтенсифікованими природними

процесами розкладання органічних речовин, тобто кількість вуглецю у матриці твердої речовини детритного ланцюгу урбаністичної екосистеми додатково зменшується. При цьому існують відхилення, зокрема для елементів, які є не тільки біогенними, а також відіграють структурну роль у ґрунтах.

Накопичення ВМ у традиційній системі очищення стічних вод активним мулом описували на основі його рециркуляції з використанням уявлень про стаціонарний стан технологічних процесів очищення стічних вод (рис. 2). Оскільки концентрації ВМ в ОСВ низькі, останні розглядали окремо один від одного.

Таблиця 1

Вміст елементів в аеробно стабілізованому надлишковому активному мулі

Елемент	Нерозділені осад	Рідка фаза осадів	К _D	Тверда фаза осадів	У ґрунті*	Фактор** накопичення
	мг/дм ³	мг/дм ³	дм ³ /кг сухої речовини	мг/кг сухої речовини		
N	970±40	150±3,5	415	62150	---	---
Mg	100±10	31,0±6,0	170	5200	5400	0,96
Al	82±9	<2,5	>2500	6200	45900	0,135
P	330±30	105±9,0	160	16900	678	24,9
S	110±15	31,5±4,5	180	5730	133	43,1
Ca	540±60	47,0±7	790	37200	11900	3,1
		мкг/дм ³				
Cr	1,45±0,15	<12	>9050	109	74,4	1,46
Fe	130±20	820±250	12150	9960	22600	0,44
Co	0,037±0,003	2,5±0,4	1055	2,65	8,7	0,30
Ni	0,30±0,05	<7,5	>3025	22,6	26,1	0,87
Cu	2,5±0,2	3,125	60000	187	14,5	12,9
Zn	10,5±0,7	<9	>90000	803	53	15,15
As	0,037±0,015	2,25±0,35	1150	2,62	6,5	0,40
Cd	0,145±0,010	0,0225	485000	10,9	0,17	65
Pb	0,72±0,08	0,35	155000	54,3	17,3	3,1

* Клос В. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) / В. Клос, М. Бірке, Е. Жовинський, Г. Акінфієв, Ю. Амашукелі, Р. Кламенс // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – Т. 12. – С. 51–66. ** У порівнянні із вмістом у ґрунті.

Таблиця 2

Вміст елементів у надмуловій воді з мулових полів та осадів, зневоднених на мулових полях, мг/кг сухої речовини

Елемент	Надмулова вода		Зневоднені осад			
	Тверда фаза надмулової води	К _D , дм ³ /кг	2009 р.		2010 р.	
			Вміст	Фактор* накопичення	Вміст	Фактор* накопичення
Cr	80	>8000	1150	15,5	840	11,3
Fe	7700	6990	12000	0,53	15500	0,69
Co	2,25	748,5	4,8	0,55	7,3	0,84
Ni	20	>2600	80	3,06	90	3,45
Cu	160	17800	650	44,8	550	37,9
Zn	680	76000	1250	23,6	1400	26,4
As	1,5	400	2,8	0,43	4	0,62
Cd	8,9	49600	26	153	18	106
Pb	44,5	89250	335	19,4	250	14,45

* У порівнянні із вмістом у ґрунті.

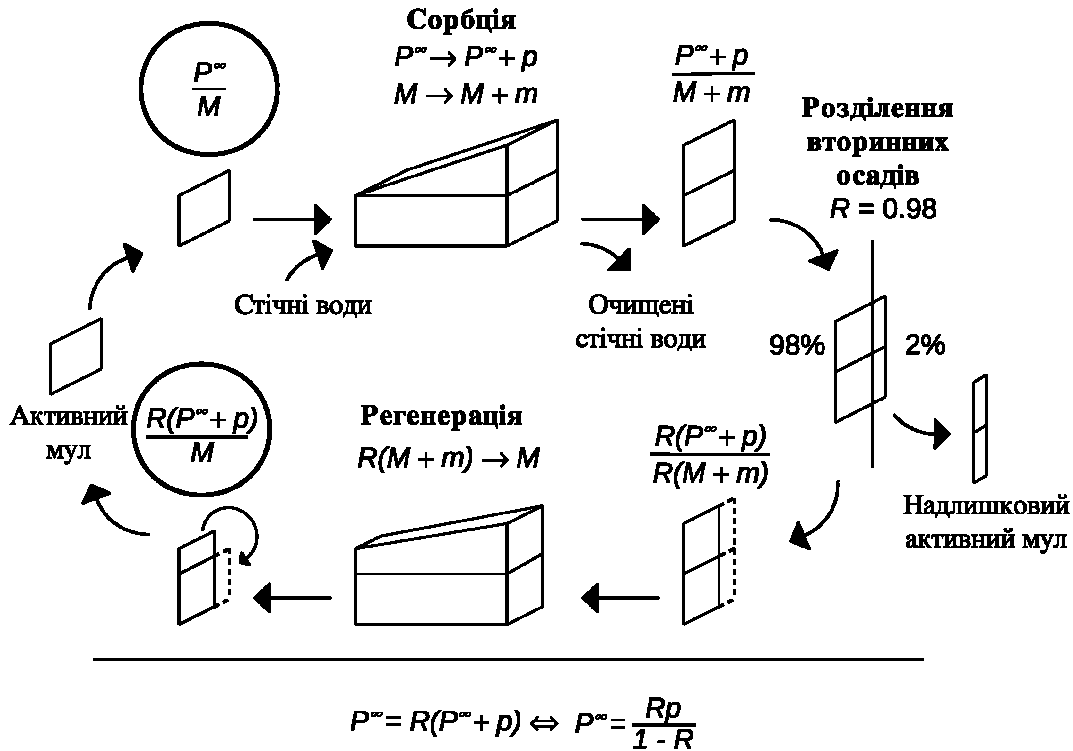


Рис. 2. Схема потоків важких металів та біомаси активного мулу при очищенні стічних вод в аеротенках. Пояснення величин наведено нижче. Одиниці вимірювання можуть бути довільні.

Загальний потік певного ВМ (рис. 2), його поглинання АМ p (1), його концентрації в АМ P^∞/M (2) і у стабілізованих ОСВ можуть бути представлені за допомогою регульованих параметрів роботи станцій очищення стічних вод, а саме: об'ємів речовин (V_{AM} – об'єм активного мулу; V_O – об'єм стічних вод), мас речовин (M – маса АМ, яка потрапляє до контактної частини аеротенків; P^∞ – кількість ВМ у регенованому АМ, яка потрапляє до контактної частини аеротенків; T – загальна кількість ВМ у стічних водах, які очищають) та параметру рециркуляції АМ R . У такому описі також використано константи розподілу ВМ K_D між рідкою та твердою фазами АМ, які усереднено відображають хімічні властивості системи. Також в описі використано емпіричні властивості процесів очищення, такі як видалення БСК m (речовин, які обумовлюють величину біологічного споживання кисню), ефективність розкладання органічних речовин під час регенерації АМ k та стабілізації надлишкового АМ. Вік АМ безпосередньо залежить від значення R , який є істотним регульованим параметром роботи станцій очищення. Отже, зі збільшенням віку мулу збільшується кількість ВМ у потоках АМ (рис. 2), поглинання ВМ активним мулом (1) та концентрація ВМ у твердій фазі АМ (2).

$$p = \frac{K_D}{K_D + \frac{1-S}{1-R} \cdot \frac{V_{AM} + V_O}{M + m}} \cdot T, \quad (1)$$

$$\frac{P^\infty}{M} = \frac{Rp}{1-R} \cdot \frac{1-\kappa R}{\kappa R m} = \frac{p}{m} \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right) \cdot \frac{1}{1-R} \right]. \quad (2)$$

На противагу запропонованому, модель адсорбції Ленгмюра, яка справджується у конкурентному вигляді для лужних та лужно-земельних металів у досліджених аеробно стабілізованих осадах, дає замість результату (1) формулу (3). При цьому слід врахувати різницю у змісті констант K та K_D , де K – константа стійкості комплексу ВМ та центру адсорбції твердої фази ОСВ, $[S_0]$ – концентрація вільних центрів адсорбції.

$$p = \frac{K}{K + \frac{1-S}{1-R} \cdot \frac{1}{[S_0]}} \cdot T. \quad (3)$$

Але через низькі концентрації ВМ в ОСВ, тверда фаза осадів завжди слабо насичена ними, а отже $[S_0]$ практично є сталим при введенні ВМ. Тому використання констант розподілу металів між фазами K_D дає правильні результати і широко використовується при дослідженні здатності осадів зв'язувати ВМ. Таке спрощення формулюється у вигляді заміни (4) та відповідної заміни констант, які характеризують фізико-хімічну рівновагу системи «ВМ-АМ».

$$[S_0] \rightarrow \frac{M + m}{V_{AM} + V_O}. \quad (4)$$

Для Бортницької станції аерації м. Києва розрахунок за формулою (1) дає значення 600 кг за добу для Fe проти 615 з наданих даних; для Cr – >8,5 кг за добу проти 11,4. З формули (2) видно, що, якщо відбирати більшу кількість надлишкового АМ (тобто параметр R зробити меншим), а параметр κ утримувати сталим, тобто якщо біомасу вберігати від розкладання в системі очищення стічних вод, то загальні концентрації ВМ у біомасі системи будуть нижчими. З іншого боку, якщо R утримувати сталим, але подовжити регенерацію (тобто зробити κ меншим), тоді концентрації ВМ у біомасі системи будуть вищими.

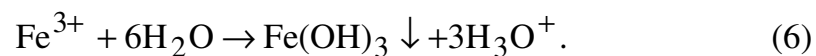
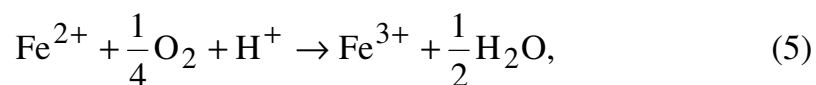
У четвертому розділі представлено результати хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою нативних осадом хемолітоавтотрофних бактерій у колбах. У якості ОСВ обробляли аеробно стабілізований надлишковий активний мул. Первинний інокулят нативних осадом сірко- або залізоокиснюючих бактерій отримували шляхом введення, відповідно, 1 об. % елементарної сірки або $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в ОСВ та перемішуванням такого осаду протягом 8 діб при 28 °С на підвісній качалці. У якості інокуляту в дослідах з вилуговування ВМ з ОСВ (рис. 3) використовували осад, попередньо оброблений вилуговуванням з елементарною сіркою (0,5 об. %) або $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 об. %). Виконували підряд 4 пересівання (для процесу з введенням S^0 ; серія III дослідів на рис. 3а) та 6 пересівань (для процесу з введенням Fe(II); серія II дослідів на рис. 3б), у двох повторностях кожне,

10 об./об. % обробленого ОСВ у необроблений і вводили реагенти.

Хіміко-біологічне вилуговування ВМ з ОСВ істотно впливає на рН та E_h осадів (рис. 3) у порівнянні з контролями (позначено індексом К на рис. 3) без введення реагентів та інокуляту бактерій, із введенням лише реагентів (серія IV дослідів на рис. 3б) або інокуляту відповідних хемолітавтотрофних бактерій та малої кількості реагентів. Ефективність вилуговування ВМ у таких дослідах істотно нижча за вказані досліди з хіміко-біологічного вилуговування ВМ. Контрольні досліди із затримкою росту бактерій шляхом щоденного заморожування та відтаювання осадів (серія IV дослідів процесу із введенням S^0 та серія III процесу із введенням Fe(II) на рис. 3) мали низьку ефективність вилуговування ВМ, незважаючи на те, що фізико-хімічні параметри при довготривалих спостереженнях досягали значень, близьких до таких у процесах вилуговування ВМ з ОСВ.

Показано, що процес хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ з додаванням елементної сірки (рис. 3а, 4) засновується на прямій реакції використання бактеріями сірки як енергетичного субстрату, який вони перетворюють на сірчану кислоту. Остання знижує рН середовища і спричиняє вилуговування ВМ з твердої фази ОСВ. Це є підтвердженням відомого механізму, а також вказує на недоліки цього способу кондиціонування ОСВ, а саме: у цьому процесі неможливо використати позитивні чи негативні зворотні зв'язки, оскільки реакція є прямою.

Встановлено механізм процесу хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою залізоокиснюючих бактерій при додаванні Fe(II). Найбільш істотним є окиснення Fe(II) (рівняння 5) і його випадіння в осад у вигляді Fe(OH)₃ (рівняння 6) При цьому Fe(III) гідролізує, що призводить до зростання концентрації йонів гідроксонію, для спрощення – H⁺-іонів (рис. 3б, 5). Стехіометрію реакції встановили гравіметрично – порівнюючи зміну вологості ОСВ та зольності його твердої фази при вилуговуванні.



Механізм хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ під дією нативних залізоокиснюючих бактерій при введенні солі заліза (II) вказує на шлях субстратів та продуктів реакції у цьому процесі. Продуктами, які необхідно отримати, є очищена тверда фаза ОСВ та кислий екстракт ВМ, тобто рідка фаза ОСВ, а продукти основної хімічної реакції – це гідроксид заліза (III), який знаходиться переважно у твердій фазі, та H⁺-іони, які розподілені між фазами ОСВ. Вилуговування полягає у заміщенні H⁺-іонами ВМ у нерозчинних солях та центрах адсорбції твердої фази ОСВ. Таким чином, видалення з процесу твердої фази ОСВ також видалить Fe(OH)₃ та використані на вилуговування H⁺-іони, тобто продукти хімічних реакцій, у тому числі гідролізу. А рециркуляція рідкої фази дозволить повторно використати H⁺-іони, які не були задіяні. Таким чином, можна реалізувати позитивний зворотний зв'язок (рис. 5б) для процесу хіміко-біологічного

вилуговування ВМ з ОСВ – за принципом Ле Шательє-Брауна.

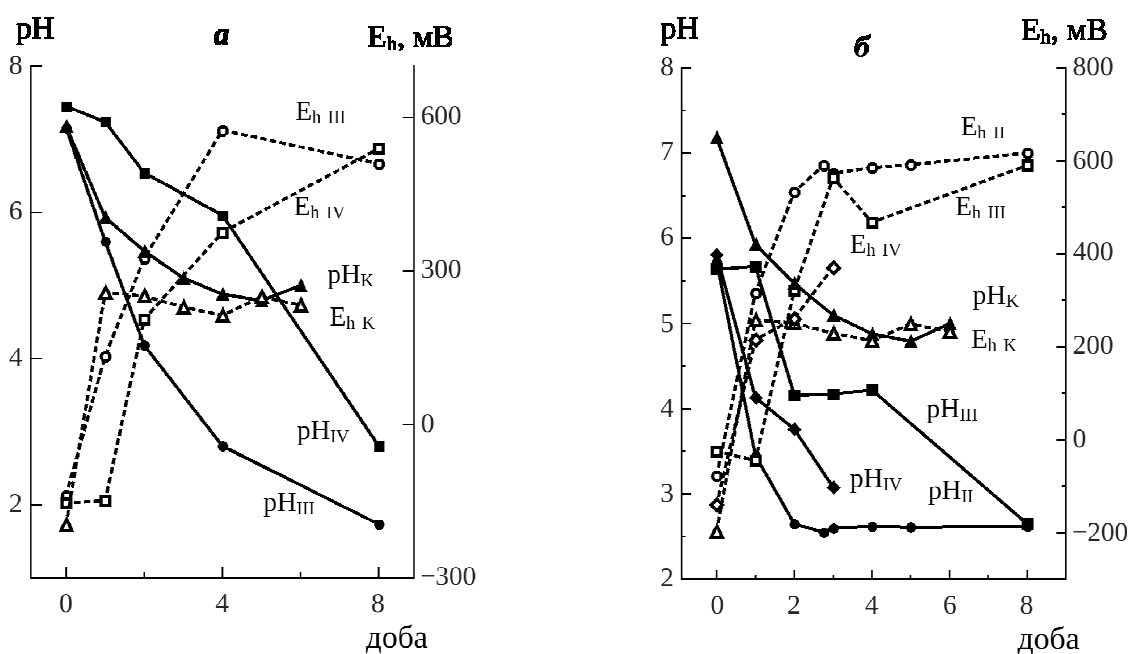


Рис. 3. Вплив хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ при введенні 0,5 об. % елементної сірки (а) або 1 об. % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (б) на рН та E_h осадів. Індеси біля графіків параметрів відповідних процесів пояснено в тексті.

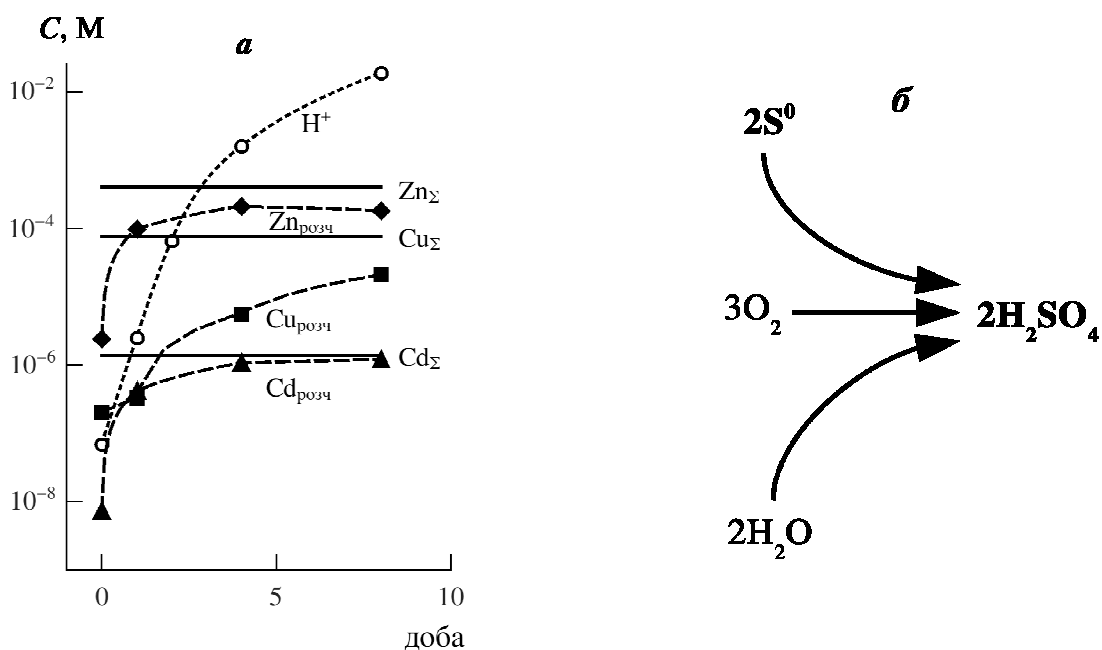


Рис. 4. Хіміко-біологічне вилуговування ВМ з ОСВ при введенні 0,5 об. % елементної сірки (а) та механізм такого процесу (б). Індекс Σ позначає загальну концентрацію елемента в ОСВ, «розч» – концентрацію розчинних форм.

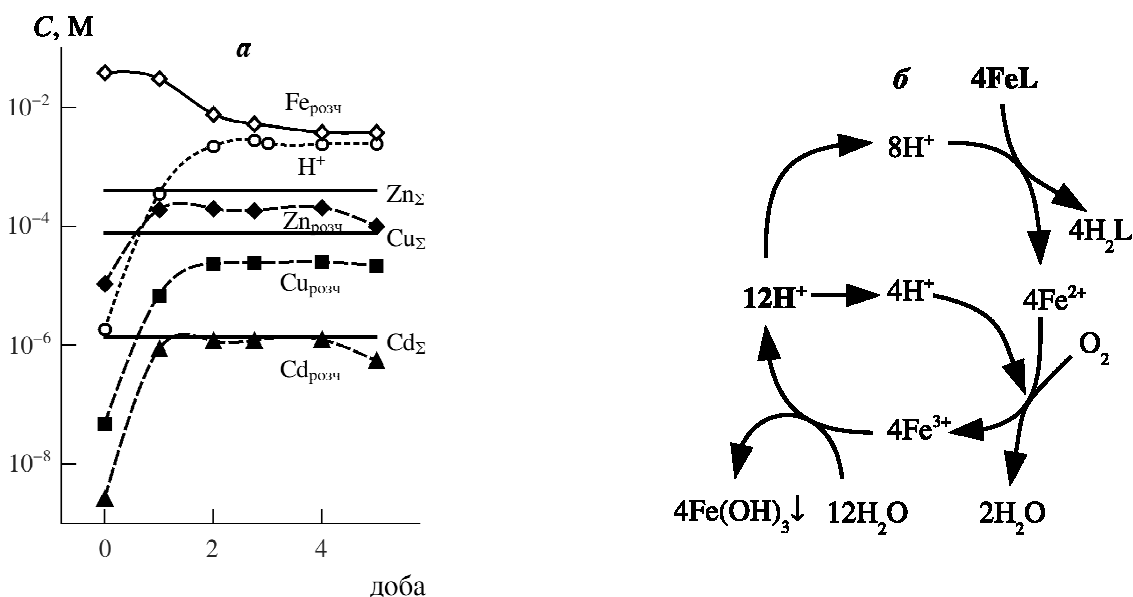


Рис. 5. Хіміко-біологічне вилуговування VM з ОСВ при введенні 1 об. % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (а) та механізм запропонованого безперервного процесу (б). Індеси ті ж, як на рис. 3. L – ліганд, у першу чергу центр адсорбції.

У п'ятому розділі докладно описано підхід до проведення вилуговування VM з ОСВ за допомогою нативних осадам залізоокиснюючих бактерій (рис. 6) з використанням позитивного зворотного зв'язку. Останній полягає у поверненні до реакційного об'єму частини рідкої фази осадів після біовилуговування VM.

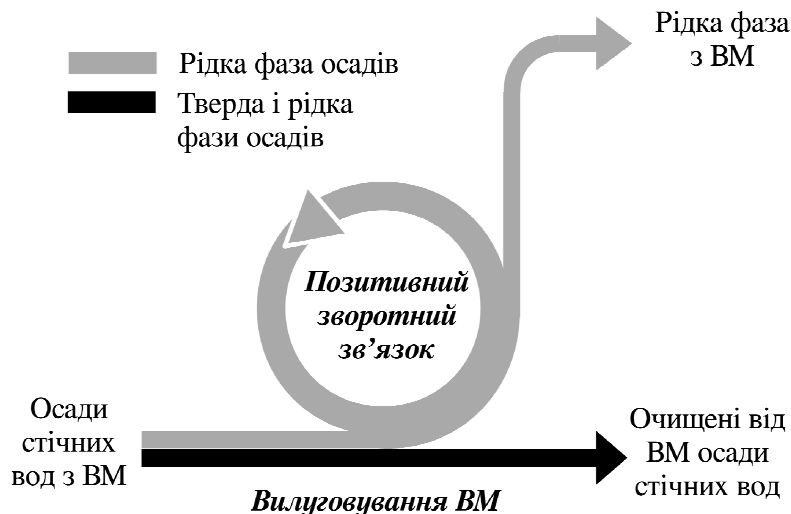


Рис. 6. Потоки рідкої та твердої фаз ОСВ при хіміко-біологічному вилуговуванні VM з ОСВ з позитивним зворотним зв'язком.

Концептуальний підхід та математичний опис запропонованого процесу є аналогічними результатам попередніх досліджень із накопичення VM у потоках ОСВ на станціях очищення побутових стічних вод. Опис запропонованого біовилуговування VM з ОСВ використовує уявлення про стаціонарний стан такої системи (рис. 7). Оскільки VM в ОСВ містяться у низьких концентраціях, кожен метал розглядаємо окремо.

Якщо припустити ідеальне розділення фаз осадів, оброблених за допомогою запропонованого процесу, тоді загальна концентрація певного VM у реакційному об'ємі має знаходитись у межах, заданих

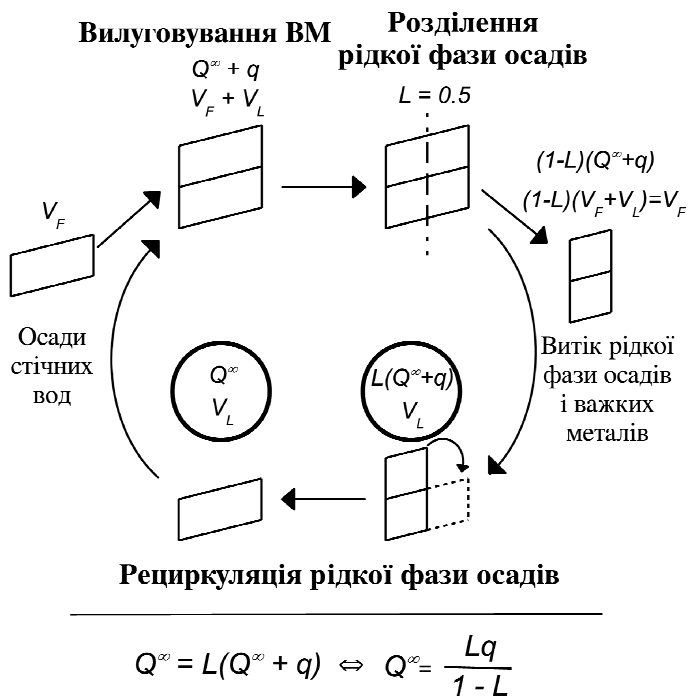


Рис. 7. Схема потоків та концентрацій ВМ у них при запропонованому вилуговуванні ВМ з ОСВ. Зображені поверхні відповідають об'ємам рідкої фази ОСВ. Q^∞ – кількість елемента у рідкій фазі ОСВ після вилуговування, яку повертають до реакційного об'єму; q – кількість елемента, яку переведено у рідку фазу ОСВ при вилуговуванні ВМ з ОСВ; L – коефіцієнт розподілу рідкої фази осадів після вилуговування між поверненням до реакційного об'єму та вилученням; V_F – об'єм осадів, які подають у реактор; V_L – об'єм поверненої рідкої фази оброблених ОСВ. Використовували $L=0,5$, тобто $V_F=V_L$. Одиниці вимірювання можуть бути довільні.

нерівностями (7). А концентрація ВМ у рідкій фазі осадів у реакційному об'ємі – згідно нерівностей (8).

$$0,5 \cdot C^{\text{подача}} < C^{\text{реактор}} < C^{\text{подача}}, \quad (7)$$

$$0 < C^{\text{реактор}} < C^{\text{подача}}, \quad (8)$$

де $C^{\text{подача}}$ – загальна концентрація певного ВМ в осадах, які подають у реактор; $C^{\text{реактор}}$ – загальна концентрація певного ВМ в осадах у реакторі.

Запропонований процес відрізняється від звичайних підходів до хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ кількістю твердих речовин у реакційному об'ємі. Це можна побачити, якщо розглянути масу M твердих речовин в осадах, які подають у реактор. Ця маса дає єдині тверді речовини, які знаходяться у реакційному об'ємі, якщо розділення фаз обробленого осаду є ідеальним. Тому значення вмісту твердих речовин (ВТР) в осадах у реакторі задається формулою (9). Якщо $L=0,5$, то ВТР осадів у реакторі вдвічі менший за ВТР в ОСВ, які подають у реактор. Для останніх ВТР за означенням становить M/V_F .

$$\frac{M}{V_F + V_L} = (1-L) \frac{M}{V_F}. \quad (9)$$

Таким чином, загальна концентрація певного ВМ в осадах у реакторі (7) має таке значення, ніби осадки у реакторі мають ВТР як ОСВ, які подають у реактор. Але така концентрація досягається обробкою у реакційному об'ємі осадів, які мають

ВТР у $(I - L)$ разів менший, ніж ОСВ, які подають у реактор (9). Очевидно, що будь-яка можлива інтенсифікація вилуговування ВМ з ОСВ обмежується збільшенням в'язкості ОСВ при збільшенні ВТР. Запропонований підхід дозволяє обійти це обмеження. Збільшення концентрації ВМ у реакційному об'ємі і у кислих екстрактах, які отримують у процесі вилуговування ВМ з ОСВ згідно запропонованого підходу (табл. 3), обумовлені можливістю такого додаткового ущільнення ОСВ перед їх обробкою. Успішність цього забезпечується тим, що ВМ переважно знаходяться у твердій фазі ОСВ (табл. 1).

Накопичення елементів в ОСВ загалом та їх рідкій фазі зокрема (табл. 3) порівнювали до можливого абсолютно ефективного вилуговування ВМ з ОСВ без зворотних зв'язків. Таке традиційне вилуговування ВМ здатне обробити ОСВ лише з певним значенням ВТР – номінально таким, при якому ОСВ можна перемішувати у реакторі. Отже, основою для порівняння підходів до вилуговування ВМ є одне певне значення ВТР осадів у реакторі. Для ясності припустимо, що деякий реактор не може перемішувати ОСВ з вищим значенням ВТР, ніж експериментально спостерігали у даній роботі. Тоді запропонований зворотний зв'язок дозволяє подавати до реактора більш ущільнені осади, ніж звичайні методи. Отримані результати накопичень елементів рахували як переформулювання умов (7) та (8) до можливостей звичайного вилуговування ВМ. Для цього експериментальні дані відносили до концентрацій елементів в ОСВ, які подають у реактор, якби його розбавили дистильованою водою до того ж значення ВТР, яке спостерігали для осадів у реакторі. Тоді накопиченню зі значенням 100 % відповідає така експериментально отримана концентрація елемента в ОСВ у реакторі, вище за яку звичайні методи вилуговування ВМ досягти не можуть ніяким чином. Останні дають концентрації ВМ у рідкій фазі ОСВ, які відповідають значенням ефективності вилуговування, оскільки спрощення (4) є доцільним, а отже зберігається значення K_D , незалежно від наявності чи відсутності зворотних зв'язків.

Таблиця 3

Накопичення* елементів у рідкій фазі ОСВ та ефективність вилуговування у досліджених режимах хіміко-біологічного вилуговування, %**

Елемент	Накопичення елементів в ОСВ				Ефективність вилуговування	
	Всього		У рідкій фазі		вилуговування	
	без Fe(II)	0,1% Fe(II)	без Fe(II)	0,1% Fe(II)	без Fe(II)	0,1% Fe(II)
Mn	139 ± 13	161 ± 14	125 ± 15	143 ± 20	90 ± 12	89 ± 12
Co	90 ± 13	137 ± 16	36 ± 6	64 ± 11	40 ± 8	47 ± 9
Cu	74 ± 4	85 ± 7	7 ± 1	20 ± 2,5	9,3 ± 1,5	23 ± 3
Zn	102 ± 16	118 ± 19	76 ± 14	101 ± 20	74 ± 10	85 ± 12
As	84 ± 40	110 ± 45	36 ± 12	19 ± 7	43 ± 17	18 ± 5
Cd	96 ± 10	127 ± 12	55 ± 8	99 ± 14	57 ± 7	78 ± 10
Pb	63 ± 12	93 ± 17	~5	~2,5	~8,5	~2,5

*Відомі методи вилуговування ВМ з ОСВ не можуть дати жодного значення вище за 100 %.

**Розраховано як відношення концентрації елемента у рідкій фазі ОСВ у реакторі до загальної.

Було встановлено, що процес вилуговування ВМ з ОСВ у напівперіодичному проточному реакторі змішування з позитивним зворотним зв'язком є відмінним від відомих (рис. 8). У результаті цього у рідкій фазі ОСВ накопичуються ВМ (табл. 3), аналогічно накопиченню ВМ в осадах стічних вод у процесах очищення побутових стоків. Сам лише процес вилуговування створює умови (pH і E_h), за яких метали переходять у рідку фазу ОСВ. Незважаючи на те, що лабораторні дослідження проводили за неоптимальних умов (великий час гідравлічного утримання осаду, великий період заміни осаду в реакторі), перевірене хіміко-біологічне вилуговування ВМ істотно зменшує концентрації ВМ у твердій фазі ОСВ (табл. 4).

Таблиця 4

Порівняння результатів вилуговування важких металів з осадів стічних вод з даними щодо вмісту елементів у сільськогосподарських ґрунтах України та діючого стандарту ДСТУ 7369:2013, мг/кг сухої речовини

Елемент	Вміст				ДСТУ 7369:2013**
	ґрунт*	необроблені осади	після вилуговування		
			без Fe	0,1% Fe	
Mn	628	274	34,9	44,9	250–750
Co	8,7	2,65	1,35	1,84	5–20
Cu	14,5	187	117	112	100–300
Zn	53	803	136	90,7	300–1000
As	6,5	2,62	1,45	2,75	–
Cd	0,17	10,9	2,95	2,0	3–5
Pb	17,3	54,3	16,2	25,3	100–200

* Клос В. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) / В. Клос, М. Бірке, Е. Жовинський, Г. Акінф'єв, Ю. Амашукелі, Р. Кламенс // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – Т. 12. – С. 51–66. ** Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошення та удобрення: ДСТУ 7269:2013. – Чинний від 2014-01-01. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014.

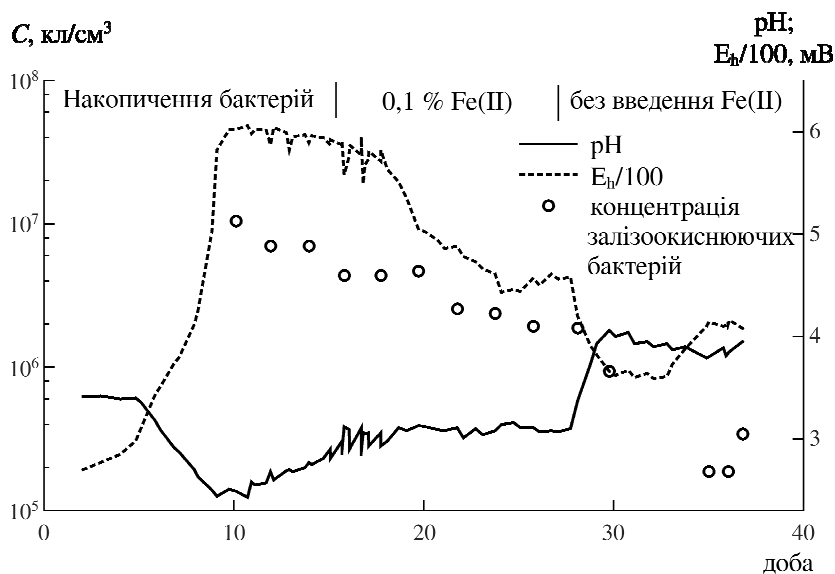


Рис. 8. Вилуговування ВМ з ОСВ у реакторі. Значення pH та E_h відповідають часу безпосередньо перед заміною частини осадів на необроблені. Висока концентрація залізоокислюючих бактерій в останньому вимірюванні відповідає удвічі довшому періоду витримування осадів без заміни, ніж попередні.

Позитивний зворотний зв'язок створює елективну перевагу для нативних залізоокиснюючих бактерій. Хіміко-біологічне вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою цих бактерій може бути виконано без введення Fe(II) (ці досліді слугували контролем). Достатньо велика популяція цих бактерій підтримувалась у представлених дослідах лише з використанням заліза, наявного в ОСВ (рис. 8). Це дозволяє суттєво зменшити витрату реагентів на проведення процесу.

Запропонований позитивний зворотний зв'язок може бути корисним для різноманітних процесів вилуговування металів, або для інтенсифікації відомих методів вилуговування ВМ з ОСВ, оскільки для багатьох таких процесів доречно виконати спрощення (4) і використовувати константу розподілу K_D елемента між фазами. Згідно наявної інформації, запропонований підхід не був досліджений раніше ні для вилуговування ВМ з ОСВ, ні для вилуговування металів з руд.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено вирішенню важливої екологічної проблеми – розробці раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами.

1. Показано, що концентрації металів у твердій фазі осадів міських стічних вод після аеробної стабілізації перевищують такі у сільськогосподарських ґрунтах (Cu, Zn, Cd – у 13, 15 та 65 разів, відповідно), проте задовольняють діючі стандарти щодо використання осадів у якості добрива. При зневодненні цих осадів на мулових полях збільшується їх зольність (з ~25 % до ~50 %) за рахунок розкладання органічної складової, що призводить до невідповідності вимогам діючих нормативів (вміст Cu, Zn, Cd перевищує ґрунтовий у 45, 24 та 150 разів, відповідно). Тому важкі метали слід вилучати із осадів для безпечної утилізації останніх у якості добрива.

2. Вперше на основі фізико-хімічних властивостей важких металів в осадах міських стічних вод створено засади прогнозування накопичення ВМ в ОСВ для найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення стічних вод, заснованих на використанні АМ. Показано, що збільшення віку активного мулу призводить до зростання у ньому концентрацій важких металів. Для Бортницької станції аерації м. Києва в активному мулі, який змішують зі стічними водами, концентрація металів у 50 разів вища, ніж видаляється з одиниці об'єму стічних вод.

3. Підтверджено механізм хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод за допомогою сіркоокиснюючих бактерій при введенні S^0 . Він полягає в окисненні сірки до сульфатної кислоти ($pH_{\text{поч}} \sim 7,1$; $pH_{\text{кін}} \sim 1,9$; буферна ємність ОСВ при такій зміні pH ~ 70 мМ; спостережене зростання загальної концентрації SO_4^{2-} -іонів ~ 33 мМ), яка призводить до вилуговування металів.

4. Вперше встановлено механізм хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод за допомогою залізоокиснюючих бактерій при введенні Fe(II). Найбільш істотним є окиснення Fe(II) і випадіння в осад Fe(OH)₃ ($pH_{\text{поч}} \sim 5,75$; $pH_{\text{кін}} \sim 2,5$; C(Fe(II)+Fe(III)) ~ 36 мМ). Гідроліз Fe(III) призводить до зростання концентрації H^+ -іонів в осадах, з яких вилугуюють важкі метали.

5. Вперше запропоновано процес раціонального вилуговування важких металів

з осадів побутових стічних вод у напівперіодичному проточному реакторі змішування із позитивним зворотним зв'язком. Останній полягає у поверненні до реакційного об'єму частини рідкої фази оброблених вилуговуванням осадів. Такий процес накопичує метали у рідкій фазі осадів, що доцільно для їх рекуперації з неї (для Mn, Zn, Cd – 140 %, 100 % та 100 %, відповідно, від максимально можливої концентрації за відомими способами), аналогічно накопиченню металів у потоках активного мулу у процесах очищення стічних вод.

Список опублікованих праць здобувача за темою дисертації:

1. **Марченко О.М.** Оцінка вмісту обмінних форм важких металів в осадах стічних вод для їх утилізації в якості органо-мінеральних добрив / **О.М. Марченко**, Г.М. Пшинко, В.Я. Демченко // Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія хімія. – 2015. – Вип. XIX. – С. 4–8.
2. **Марченко О.М.** Біологічне вилуговування важких металів з осадів побутових стічних вод / **О.М. Марченко**, Г.М. Пшинко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». – 2015. – Вип. 1 (33). – С. 83–87.
3. **Марченко О.М.** Адсорбційна здатність осадів побутових стічних вод щодо катіонів амонію, лужних та лужноземельних металів / **О.М. Марченко**, Г.М. Пшинко, В.Я. Демченко // Біоресурси і природокористування. – 2015. – Т. 7, № 3–4. – С. 58–62.
4. **Марченко А.М.** Экологическое обоснование стабильно высоких содержаний тяжелых металлов в осадках бытовых сточных вод / **А.М. Марченко**, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 4. – С. 375–383.
5. **Марченко А.М.** Выщелачивание тяжелых металлов из осадков сточных вод бактериями, окисляющими элементную серу / **А.М. Марченко**, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 6. – С. 564–573.
6. **Марченко А.М.** Выщелачивание тяжелых металлов из осадков сточных вод бактериями, окисляющими двухвалентное железо / **А.М. Марченко**, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 88–96.

[1–6] Планування і проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання статей.

7. Пат. 103623 Україна, МПК (2015.01) C02F 11/00, C02F 101/20 (2006.01). Спосіб вилучення важких металів із осаду побутових стічних вод / **О.М. Марченко**, Г.М. Пшинко; заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № u201505815; заявл. 12.06.2015; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24.

Планування і проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, участь у патентному пошуку, оформлення патенту.

8. **Марченко О.М.** Використання осадів побутових стічних вод в якості комплексного сільськогосподарського добрива / **О.М. Марченко** // Матеріали

Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Економіко-екологічні проблеми сучасності у дослідженнях молодих вчених», 16–18 червня 2015 р., м. Одеса. – С. 97–101.

9. **Марченко О.М.** Вміст важких металів в осадах побутових стічних вод / **О.М. Марченко** // Актуальні проблеми дослідження довкілля. Збірник наукових праць (за матеріалами VI Міжнародної наукової конференції, 20–23 травня 2015 р., м. Суми). – Т. 1. – С. 123–125.
 10. **Марченко О.М.** Бактеріальне вилуговування важких металів з осадів побутових стічних вод / **О.М. Марченко** // Актуальні проблеми дослідження довкілля. Збірник наукових праць (за матеріалами VI Міжнародної наукової конференції, 20–23 травня 2015 р., м. Суми). – Т. 1. – С. 125–127.
 11. **Марченко О.М.** Використання осадів побутових стічних вод в якості сільськогосподарського добрива / **О.М. Марченко**, Г.М. Пшинко // Збірник тез доповідей Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів, аспірантів «Якість та безпека життя і діяльності людини: стандарти, орієнтири та перспективи». 15–20 травня 2015 р. м. Миколаїв. – С. 24–25.
 12. **Марченко О.М.** Проблеми та перспективи утилізації осадів побутових стічних вод в якості сільськогосподарського добрива / **О.М. Марченко** // Збірник тез доповідей Міжнародного Конгресу «ЕТЕВК-2015» 8–12 червня 2015 р. м. Іллічівськ. – С. 130–134.
 13. **Marchenko O.M.**, Accumulation of heavy metals in sewage sludge: the problem and a solution / **O.M. Marchenko**, G.N. Pshinko, V.Ya. Demchenko // «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» 28–30 October 2015, Kyiv. – С. 30–33.
- [8–13] Планування і проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез доповідей.*

АНОТАЦІЇ

Марченко О.М. Вилуговування важких металів з осадів стічних вод. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2016.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої екологічної проблеми – розробці раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами.

Детально описано накопичення металів в осадах міських стічних вод. Показано, що збільшення віку активного мулу призводить до зростання концентрацій важких металів у ньому. Результати можуть бути використані для кращого розуміння, подальшого дослідження та регуляції систем очищення стічних вод відносно видалення важких металів.

Встановлено механізм процесу хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод за допомогою залізоокиснюючих бактерій при введенні двовалентного заліза. Найбільш істотним є його окиснення і випадіння в осад у

вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Запропоновано та перевірено процес раціонального вилуговування важких металів з осадів стічних вод у напівперіодичному проточному реакторі змішування з позитивним зворотним зв'язком. У результаті цього у рідкій фазі осадів стічних вод накопичуються важкі метали.

Ключові слова: *важкі метали, концентрування металів, осади стічних вод, очищення стічних вод, хіміко-біологічне вилуговування.*

Марченко А.М. Выщелачивание тяжелых металлов из осадков сточных вод. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению важной экологической проблемы – разработке рационального подхода к выщелачиванию тяжелых металлов из твердой фазы осадков сточных вод химико-биологическими методами.

В диссертации описаны закономерности явления накопления тяжелых металлов в осадках сточных вод в процессе очистки городских сточных вод с помощью наиболее распространенной системы очистки активным илом. Исследован химический механизм процесса химико-биологического выщелачивания тяжелых металлов из осадков сточных вод под действием нативных серо- и железобактерий при введении элементной серы или двухвалентного железа. Выполнено рациональное выщелачивание тяжелых металлов из осадков сточных вод в полупериодическом реакторе с использованием рециркуляции жидкой фазы обработанных осадков с целью накопления металлов в жидкой фазе и уменьшения трат реагентов на проведение процесса извлечения металлов.

Показано, что концентрации металлов в твердой фазе осадков городских сточных вод после аэробной стабилизации превышают таковые в сельскохозяйственных почвах. Хотя значения удовлетворяют действующим стандартам использования осадков в качестве удобрения, при их обезвоживании на иловых полях концентрации металлов в расчете на массу сухих веществ осадков увеличиваются. Такие осадки не удовлетворяют действующим стандартам. Предложена экологическая причина, указывающая на невозможность получения в осадках концентрации металлов, которые могли бы соответствовать таковым в природных почвах.

Впервые детально описано накопление металлов в осадках городских сточных вод систем очистки, основанных на использовании активного ила. Описание проведено на основании рециркуляции активного ила. Явление описано формулой для суммы бесконечной геометрической прогрессии. Увеличение возраста активного ила приводит к увеличению концентраций тяжелых металлов в нем. Данные результаты могут быть использованы для лучшего понимания, дальнейшего исследования и регуляции систем очистки сточных вод относительно удаления тяжелых металлов.

Подтвержден механизм процесса химико-биологического выщелачивания

тяжелых металлов из осадков сточных вод под действием сероокисляющих бактерий при введении элементарной серы. Механизм заключается в окислении бактериями элементарной серы до серной кислоты, которая вызывает химическое выщелачивание металлов из осадков сточных вод.

Установлен механизм процесса химико-биологического выщелачивания тяжелых металлов из осадков сточных вод под действием железокисляющих бактерий при введении железа (II). Наиболее существенным является его окисление и выпадение в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Предложен и проверен процесс рационального выщелачивания тяжелых металлов из осадков сточных вод в полупериодическом проточном реакторе смешения с положительной обратной связью. Положительная обратная связь состоит в возвращении части жидкой фазы обработанных осадков в реакционный объем. В результате этого в жидкой фазе осадков сточных вод накапливаются тяжелые металлы, аналогично их накоплению в активном иле в процессах очистки сточных вод, вследствие чего дальнейшее выделение тяжелых металлов из нее может быть более эффективным. Также при этом наблюдается стабильно высокая популяция нативных осадкам железокисляющих бактерий даже без введения соединений железа (II). Это делает выщелачивание тяжелых металлов из осадков сточных вод менее реагентно затратным.

Ключевые слова: *концентрирование металлов, осадки сточных вод, очистка сточных вод, тяжелые металлы, химико-биологическое выщелачивание.*

Marchenko O.M. Leaching of heavy metals from sewage sludge. – A manuscript.

The thesis for obtaining a scientific degree of Candidate of Chemical Sciences. Speciality 21.06.01 – ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis addresses an important ecological problem – the development of a rational approach to leaching of heavy metals from the solid phase of sewage sludge by means of chemical-biological methods.

The accumulation of heavy metals in municipal sewage sludge was described in detail. It was shown, that the concentrations of heavy metals in sewage sludge become higher with the higher age of activated sludge. The results may be used for better understanding, further research and regulation of sewage treatment systems potential for the removal of heavy metals.

The mechanism of the chemical-biological leaching of heavy metals from sewage sludge by iron-oxidizing bacteria under addition of ferrous iron was found. It is mainly due to the oxidation of the added ferrous iron and its precipitation as $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

The rational leaching of heavy metals from sewage sludge in a semi-periodical continuous stirred tank reactor with a positive feedback loop was proposed and tested. The positive feedback loop results in the accumulation of heavy metals in the liquid phase of the treated sludge.

Keywords: *chemical-biological leaching, concentrating metals, heavy metals, sewage sludge, sewage treatment.*