

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

На правах рукопису

**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

Дисертація  
на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:  
Пшинко Галина Миколаївна,  
доктор хімічних наук

Київ – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ОСАДАХ СТІЧНИХ ВОД ТА СПОСОБИ ВИЛУГОВУВАННЯ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ	15
1.1. Осади міських стічних вод	15
1.1.1. Утворення осадів у процесах очищення стічних вод	15
1.1.2. Способи використання осадів стічних вод	17
1.1.3. Цінність осадів стічних вод як добрива, уявлення про накопичення металів в осадах	20
1.1.4. Токсичні сполуки в осадах та стандарти використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива	26
1.2. Способи вилучення важких металів з осадів стічних вод	28
1.2.1. Хімічні способи вилучення важких металів	28
1.2.2. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод	30
1.2.3. Місце вилуговування металів в очищенні стічних вод	37
Висновки до розділу 1	38
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	41
2.1. Об'єкти дослідження	41
2.1.1. Речовини, досліджені в роботі	42
2.2. Методи проведення досліджень	47
2.2.1. Визначення металів у досліджуваних речовинах	47
2.2.2. Визначення неметалів у досліджуваних речовинах	49
2.2.3. Кислотно-основні титрування осадів стічних вод	51
2.2.4. Визначення рН, та розчиненого кисню	52

2.2.5. Визначення вологості, зольності і ХСК осадів стічних вод	52
2.2.6. Дослідження адсорбції макрокомпонентів осадів стічних вод твердою фазою осадів	53
2.2.7. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод в колбах	55
2.2.8. Вилуговування важких металів під дією нативних залізоокиснюючих бактерій за їх напівперіодичного культивування в осаді стічних вод	58
2.2.9. Біологічні аналізи	60
2.2.10. Оцінка достовірності результатів експериментів	65
<b>РОЗДІЛ 3. ВМІСТ ТА НАКОПИЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ОСАДАХ СТІЧНИХ ВОД, ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСАДІВ</b>	<b>67</b>
3.1. Екологічна причина накопичення важких металів в осадах побутових стічних вод	67
3.2. Технологічна причина накопичення важких металів в осадах стічних вод	70
3.2.1. Оцінка видалення важких металів у процесах очищення стічних вод	73
3.2.2. Оцінка накопичення важких металів в осадах стічних вод	77
3.3. Наслідки з отриманих причин накопичення важких металів в осадах стічних вод	78
3.4. Результати досліджень вмісту елементів в осадах стічних вод	84
3.4.1. Попередні дослідження вмісту елементів в осадах стічних вод	84
3.4.2. Вміст елементів у надмуловій воді	87
3.5. Катіонообмінна ємність осадів стічних вод	90
3.6. Вміст елементів в аеробно стабілізованих осадах стічних вод	95
3.7. Кислотно-основні титрування осадів стічних вод	97

	4
Висновки до розділу 3	99
РОЗДІЛ 4. ХІМІКО-БІОЛОГІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД В КОЛБАХ	102
4.1. Контроль процесів хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів побутових стічних вод в колбах	102
4.2. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод з додаванням елементної сірки	103
4.3. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод з додаванням солі двовалентного заліза	109
Висновки до розділу 4	119
РОЗДІЛ 5. ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД У НАПІВПЕРІОДИЧНОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ ЗМІШУВАННЯ	122
5.1. Очікувані наперед властивості хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі	122
5.1.1. Розведення концентрації інертної частинки у реакторі при проведенні вилуговування важких металів	123
5.1.2. Накопичення важких металів у рідкій фазі осаду стічних вод у реакторі	125
5.1.3. Концентрації важких металів у реакційному об'ємі, обумовлені наявністю у ньому твердої фази осадів стічних вод	127
5.1.4. Концентрації важких металів та вміст твердих речовин у реакційному об'ємі	128
5.1.5. Концентрації важких металів у рідкій фазі осаду у реакційному об'ємі	129
5.1.6. Накопичення важких металів у реакційному об'ємі з врахуванням вологості осаду стічних вод	130
5.2. Вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі	133

5.2.1. Вилуговування металів за допомогою процесу без введення сірчаної кислоти	133
5.2.2. Вилуговування металів у процесі зі зворотним зв'язком та введенням сірчаної кислоти	134
5.3. Ріст залізоокиснюючих бактерій в осаді стічних вод при проведенні процесу вилуговування важких металів	138
5.4. Наслідки з отриманих результатів експериментів з вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі	140
5.4.1. Позитивний зворотний зв'язок для вилуговування важких металів з осадів стічних вод	140
5.4.2. Вилуговування за участю залізоокиснюючих бактерій без додаткового введення закисного заліза	141
5.4.3. Перспективи подальших досліджень запропонованого підходу до вилуговування важких металів з осадів стічних вод	142
Висновки до розділу 5	144
ВИСНОВКИ	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148
ДОДАТОК А	176
ДОДАТОК Б	178

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ААС	–	Атомно абсорбційна спектрометрія
АМ	–	Активний мул
БСА	–	Бортницька станція аерації м. Києва
БСК	–	Біологічне споживання кисню
ВМ	–	Важкі метали
ВТР	–	Вміст твердих речовин
ЗОСВ	–	Осад побутових стічних вод, зневоднений на мулових полях
МС-ІЗП	–	Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
НАМ	–	Надлишковий активний мул
НВ	–	Надмулова вода
НВЧ	–	Надвисокочастотне випромінювання
об. %	–	об'ємний відсоток, відношення маси речовини (г) до ста одиниць об'єму розчину (100 см <sup>3</sup> )
ОСВ	–	Осади побутових стічних вод
ПЕТ	–	Поліетилентерефталат
ПТФЕ	–	Політетрафлуоретен (політетрафторетилен)
ХСК	–	Хімічне споживання кисню
$E_h$	–	Окисно-відновний потенціал, мВ
$K_d$	–	Константа розподілу речовини між твердою і рідкою фазами осаду побутових стічних вод, дм <sup>3</sup> /кг
$L$	–	Коефіцієнт поділу рідкої фази осадів, оброблених біовилуговуванням ВМ, між поверненням до реакційного об'єму та вилученням
М, мМ	–	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>
$P^\infty$	–	Кількість елемента в АМ, який надходить зі споруд регенерації АМ до контактних резервуарів, моль або кг
$p$	–	Кількість елемента, поглинена АМ зі стічних вод, моль або кг

- $Q^{\infty}$  – Кількість елемента у рідкій фазі ОСВ, оброблених біовилуговуванням ВМ, яку повертають до реакційного об'єму, моль або кг
- $q$  – Кількість елемента, яку переведено у рідку фазу ОСВ при біовилуговуванні ВМ з ОСВ, моль або кг
- $R$  – Коефіцієнт поділу вторинних осадів побутових стічних вод між регенерацією та стабілізацією
- $\equiv S$  – Ліганд – атом або група, безпосередньо зв'язана з одним або декількома іонами металу
- $T$  – Загальна кількість елемента, яка надходить до процесу очищення стічних вод або біовилуговування ВМ з ОСВ, моль або кг
- $v_i$  – Частка адсорбованої речовини  $i$  від її загальної кількості
- $\theta_1$  – Частка адсорбату, зайнята адсорбентом " $i$ "

## ВСТУП

**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)<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup>-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 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.

## РОЗДІЛ 1

### НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ОСАДАХ СТІЧНИХ ВОД ТА СПОСОБИ ВИЛУГОВУВАННЯ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ

#### 1.1. Осади міських стічних вод

##### 1.1.1. Утворення осадів у процесах очищення стічних вод

На станціях очищення стічних вод утворюються, окрім очищеної води, група речовин, яку називають осадами стічних вод (ОСВ). Для обробки великих об'ємів стічних вод використовують системи очищення, засновані на використанні активного мулу [1–3]. В таких схемах стічні води після попередньої підготовки гравітаційно розділяються в первинних відстійниках – утворюється первинний осад, який переважно обробляється шляхом метанового зброджування, оскільки це дозволяє знизити великі концентрації патогенних мікроорганізмів, розкласти жироподібні речовини тощо. Відділена у відстійниках вода направляється до аеротенків, де контактує з активним мулом. Регенований активний мул подається до контактних резервуарів зі споруд регенерації, як правило таких самих аеротенків, як і контактні споруди. Після змішування з активним мулом, під час чого мул сорбцує завислі речовини стічних вод, суміш розділяється у вторинних відстійниках, де утворюються очищена стічна вода та вторинний осад. Останній розділяється на два потоки – найбільша частина направляється на регенерацію і потім змішується зі стічними водами, а менша становить надлишковий активний мул, і є основною частиною осадів, які утворюються на станціях очищення. Через великий об'єм надлишковий активний мул обробляється шляхом аеробної стабілізації. Згідно даних «ПАТ «Київводоканалу», в Києві щодня утворюється 5800 м<sup>3</sup> ущільнених аеробно стабілізованих осадів, або 97 тонн в перерахунку на суху речовину. Ці осади складують на мулових полях, які наразі містять 8 млн. м<sup>3</sup> осадів, що виводить з обороту великі площі земель, а також створює зону екологічного лиха,

оскільки зневоднений на полях ОСВ містить концентрації Pb, Cr, Zn та Cu, які більше, ніж в 10 разів перевищують природні [4, 5].

Термін «осади стічних вод» використовують як узагальнюючий для цілого класу речовин, які утворюються на станціях очищення стічних вод. В роботах [3, 6] наведена наступна класифікація ОСВ: ОСВ представляють собою домішки в твердій фазі, виділені з води в результаті механічного, біологічного та фізико-хімічного очищення або комбінування цих методів очищення стоків. В залежності від способу очищення, а також від фазово-дисперсного стану домішок, розрізняють осади первинні та вторинні. До первинних відносяться грубодисперсні домішки, які знаходяться в твердій фазі та виділені з води методами механічного очищення. Розмір цих домішок складає більше  $10^{-5}$  см. До вторинних відносяться домішки, що знаходяться у воді у вигляді колоїдів, які можуть бути переведені в тверду фазу та видалені зі стічної води лише в результаті біологічної та фізико-хімічного очищення. Розмір цих домішок складає  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см. Вторинні осади поділяються на домішки колоїдної та молекулярної дисперсності, виділені зі стічної води в тверду фазу в результаті біологічного очищення – активний мул, біоплівка, і на домішки молекулярної та йонної дисперсності, виділені з води в тверду фазу в результаті фізико-хімічного очищення – шлами. Таким чином, до основних видів осадів стічних вод відносять первинні осади, активний мул або біоплівка та шлами. Всі вони об'єднані терміном «осади». Також автори приводять іншу класифікацію, згідно типів споруд, на яких утворюються осади.

В англійській літературі існує схожа класифікація, проте слід звернути увагу на деякі відмінності в термінології. По-перше, осади (за класифікацією [6]) називають «твердими речовинами/домішками стічних вод» («sewage solids»), а «осадами стічних вод» («sewage sludge») – осад з первинних відстійників (речовини, які осідають в первинних відстійниках) та осад з вторинних відстійників [7]. По-друге, аналог терміну «мул» в англійській



літературі означає також «осад» («sludge»). «Активний мул» в англійській літературі означає «активований осад» («activated sludge») – термін, який був встановлений з огляду на розвиток технологій очищення стічних вод, а саме: осад, отриманий після споруд біологічного очищення, з великою кількістю організмів, які беруть участь в споживанні домішок стічних вод [8].

У джерелі [7] наводять дві класифікації осадів, які приведені нижче, і аналогічні до класифікації з джерела [6], проте перша класифікація (за фізико-хімічними видами домішок) повністю спирається в формулюванні понять на процеси, в яких відбувається розділення (на відміну від прив'язки до споруд та апаратів у [6]). Тверді речовини стічних вод поділяються на такі: великі тверді частки, затримувані механічно на решітках («screenings»); плаваючі речовини («scum»), тверді важкі мінеральні частки, затримувані в пісколовках («grit»), та «осади стічних вод» («sewage sludge»), які представляють собою осажені завислі речовини стічних вод. Останні «осади стічних вод» також мають приставку первинні чи вторинні, в залежності від процесу, в якому вони виділяються – осадження в первинних відстійниках і осадження у вторинних відстійниках. Порівняння вище описаних класифікацій приведено в табл. 1.1.

В [6] дають приведену нижче характеристику активного мулу. Структура активного мулу представляє собою пластівчасту масу бурого кольору зі здатністю до флокуляції. Активний мул відноситься до тонких суспензій, які складаються на 98 % за масою з частинок розмірами менше 1 мм. Вода в активному мулі знаходиться в трьох основних станах: хімічно зв'язаному, і не видаляється навіть термічною сушкою (не спалюванням), колоїдно зв'язаному, в якому вона видаляється при зневодненні, і не зв'язаному, яка видаляється при ущільненні, і має найбільшу масову частку.

### 1.1.2 Способи використання осадів стічних вод

Відомі [9] такі основні методи утилізації ОСВ:

- спалювання;
  - ґрунтове розміщення:
    - в якості добрива;
    - в якості наповнювача для рекультивації кар'єрів та інших територій, порушених будівельними роботами;
    - тимчасове зберігання на полігонах;
- складування з метою захоронення на полігонах.

Таблиця 1.1

**Порівняння відомих класифікацій осадів стічних вод, заснованих на процесах чи апаратах, в яких вони утворюються**

Процес чи споруди	Назва згідно [3, 6]	Назва згідно [7]
Решітки	Осади грубі	Крупні частки
Пісколовки	Осади важкі	Важкі частки
Жироловки, відстійники	Осади плаваючі	Спливаючі речовини
Відстійники або освітлювачі	Осади первинні, сирі	Первинний осад, спливаючі речовини
Вторинні відстійники або флотатори	Осади вторинні, сирі	Вторинний осад, спливаючі речовини
Споруди аеробної або анаеробної стабілізації	Осади зброжені	Осад («sludge»)
Ущільнювачі, сепаратори, центрифуги	Осади, ущільнені до межі текучості(вологість 85-90 %)	—
Мулові майданчики, фільтр-преси, вакуум-фільтри	Осади зневоднені до вологості 40-80 %	—
Апарати термічного сушіння	Осади сухі	—

Загалом, більшість робіт з тематики обробки і утилізації осадів присвячується процесу зневоднення [10–14]. В якості утилізації розглядають можливості використання зневоднених осадів в будівництві після попередньої термічної та хімічної (вапнування) стабілізації, зокрема як

легуючої добавки для глин та керамзитів, або в якості ґрунтоутворюючої речовини після такої ж підготовки [15–19]. Стабілізації важких металів досягають обпаленням чи вапнуванням. Для використання в якості техноґрунтів для збереження органічних речовин осадів, біологічного та хімічного знезараження та остаточного зневоднення часто пропонують проводити вапнування за допомогою негашеного вапна. Досі розвиваються процеси спалювання осадів [13, 20–26], в тому числі обробки золи, оскільки з появою нової інформації про можливість поширення збудників захворювань чи токсичних органічних речовин через сільськогосподарську утилізацію ОСВ [27–30] зросло занепокоєння щодо використання осадів в якості добрива.

У роботах з утилізації ОСВ в якості добрива здебільшого розглядають питання економічної доцільності та нормування, які полягають в необхідності знаходження компромісу між мінімальною кількістю осадів за вмістом поживних речовин для збільшення врожайності, максимальною кількістю осадів за вмістом важких металів для відповідності ГДК металів в ґрунті та витратами на транспорт [31, 32]. Для сільськогосподарської утилізації осадів важливим питанням є відповідність концентрацій токсичних речовин в ОСВ до показників ГДК (або їх аналогів) в ґрунтах. Проте досліджуються не лише безпосередні відповідності – також для оцінки можливості токсичної дії осадів використовують біоіндикатори, частіше рослини. Проведення таких токсикологічних тестів набуло достатнього поширення [33–36]. Проте є і роботи, в яких пропонують впровадження нових процесів або досліджують властивості вже відомих, а саме: кислотної обробки, в тому числі за допомогою бактерій, які утворюють кислоти [20, 37–41], використання іонообмінних матеріалів для видалення важких металів [42, 43], гідроліз в лужних умовах [15, 16], осадження та фільтрування [16, 17, 44, 45].

Для підготовки осадів з метою подальшого використання в якості

сільськогосподарського добрива розглядають витримування на мулових майданчиках і зміну властивостей осадів під дією кліматичних умов – послідовність процесів дренажування-випаровування-вимороження, які відбуваються на мулових майданчиках. В якості інтенсифікації процесу витримування осадів розглядають компостування [2, 9]. Компостування осадів є широко відомим і використовуваним процесом, його зазвичай проводять з додаванням наповнювачів – целюлозних матеріалів, торфу, або твердих побутових відходів, в останньому випадку розглядають компостування осадів стічних вод разом з твердими побутовими відходами [6, 9, 13, 46–49]. Проте, воно часто малоефективне для видалення важких металів, наприклад, в роботі [48] досягли для різних металів лише близько 6% зменшення їх вмісту.

Нещодавно з'явилися нові методи та підходи до питання утилізації ОСВ. Вони полягають в їх використанні як джерела поживних речовин для промислових процесів, зокрема біовилуговування металів з руд чи відходів промисловості [50–53], а також у використанні ферментів осадів [54–56]. Компостування осадів включає зменшення концентрацій ВМ в них в розрахунку на суху речовину при додаванні вуглеводів, наприклад целюлози, а також прискорення конверсії останніх, оскільки при цьому не потрібно вводити інокулят культур для компостування.

1.1.3. Цінність осадів стічних вод як добрива, уявлення про накопичення металів в осадах

На сьогодні не знайдено ефективного рішення питання безпечної сільськогосподарської утилізації осадів побутових стічних вод, тому велика кількість енергії, витрачена в екосистемах на біологічну фіксацію атмосферного азоту, а також на хімічну фіксацію азоту в промисловості, втрачаються шляхом спалювання осадів чи їх складування [5, 57]. Частина осадів, яка утилізується в якості добрива, погіршує стан ґрунтів, оскільки в

них регулярно вводиться надлишок важких металів [58].

Термін «важкі метали» у суто хімічній літературі прийнято вважати беззмістовним [59, 60], але він набув використання у роботах з екологічної безпеки. Його продовжують широко застосовувати у сучасній науковій літературі як узагальнюючий термін для різних елементів у зв'язку з їх потенційною небезпекою для навколишнього середовища [60]. У наукових статтях термін використовують переважно у вступних, а при обробці результатів експериментів частіше говорять про конкретні елементи. Під важкими металами у роботах з біовилуговування ВМ з ОСВ розуміють «елементи, які широко використовуються у промисловості і зачасти токсичні для тварин та біологічних процесів життєдіяльності, але вони не обов'язково мусять мати високу густину або навіть бути металами; зокрема до важких металів відносять As, Se, а загалом – Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn» [59].

Доцільність використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива давно і добре відоме [3–6, 10, 12, 14, 27, 30, 33, 33–38, 57, 58, 61–75]. Зрештою, перший найпоширеніший технічний спосіб обробки стічних вод полягав у їх використанні в якості добрива на полях зрошення [8]. Таке добриво є джерелом гумінових кислот, і тому може використовуватись як ґрунтоформуюча речовина. Оскільки осади містять велику кількість сполук азоту, фосфати та калій, а також інші макро- та мікроелементи, така практика є досить поширеною [30]. При цьому звільняються площі від зберігання осадів.

В наукових роботах з даної тематики головна увага присвячена наявності токсичних компонентів в осадах, а поживна цінність приймається як очевидна з огляду на природу ОСВ, вміст поживних речовин та історію розвитку методів очищення стічних вод. Крім того, велика увага приділяється не тільки наявності в ОСВ важких металів [37, 38], а і їх розподілу між формами в самих осадах та в шарах ґрунту після використання осадів в якості добрива [63, 76–84], загальній токсичності використання

осадів для біоти ґрунтів [30, 33–36, 66, 73, 85–89], наявності в осадах токсичних органічних речовин, пов'язаних з розвитком промислового комплексу, а також збудників захворювань людей [27–30, 55, 57, 90].

Стандарти різних країн дозволяють використовувати в якості добрива осади з відносно великим вмістом металів, і тому осади багатьох станцій очищення формально можна використовувати в якості біодобрив [5, 69, 89, 90]. Проте, враховуючи акумуляцію металів в екосистемах, особливо в зв'язаному стані з гуміновими кислотами, через деякий час такого використання вміст металів в ґрунтах досягне токсичних рівнів [33, 58, 63, 72, 86]. Враховуючи властивість акумуляції токсичних речовин на рівні консументів вищих рівнів [30, 91], використання осадів стічних вод може призвести до збільшення рівня хронічної захворюваності населення [28]. Окрім цього, використання осадів в якості добрива стикається з великою кількістю організаційних проблем, зокрема небажанням споживачів їх використовувати через наявність важких металів та можливу наявність токсичних речовин [9, 30, 70].

Загалом, існує занепокоєння стосовно як сільськогосподарської утилізації ОСВ, так і поводження з ними як відходами. Лише економічно доцільне та ефективне рішення може надати вихід із проблеми. Одним із нових способів поводження з осадами є їх використання як біомаси з ферментами [55]. Проте в довготроковій перспективі цей спосіб не може забезпечити використання всього об'єму осадів, які утворюються. Інший спосіб – забезпечити мінімальне утворення осадів. Через екологічне правило переходу менше, ніж 20 % енергії на наступний трофічний рівень в екосистемах [91], цей спосіб зводиться до глибокої обробки органічних речовин осадів у біологічних процесах, або використанні хімічної обробки. Зрештою такий підхід означає спалювання осадів за великою ціною, і корисний лише для обробки виробничих стічних вод. Анаеробна стабілізація осадів є добре відомим та ефективним процесом [1], який зменшує кількість

патогенних мікроорганізмів та утворює метан в якості побічного продукту, але все одно залишає велику кількість осадів, вже анаеробно стабілізованих. Існує також підхід до розв'язку проблеми, який полягає в контролі джерел стоків, проте для його реалізації необхідні великі інвестиції.

Очевидно, що розкладання органічних речовин можна заснувати на звичайних підходах до очищення стічних вод, але проблема накопичення металів є більш простою і загальною. Вона полягає в балансі потоків речовин в процесах очищення стічних вод [92, 93]. З першого погляду, кількості металів, що проходять через очищення стічних вод, достатньо малі в порівнянні з об'ємами речовин, але існує тенденція накопичення металів, яка призводить до створення в осадах вищих концентрацій важких металів, ніж в природних ґрунтах [4]. Таке накопичення не можна звести лише до існування промислових джерел ВМ, оскільки навіть в містах без будь-якої промисловості осади стічних вод мають так само досить великі концентрації ВМ [32, 94, 95]. Дані про якісний та кількісний склад стічних вод та очищених стічних вод, а також дані безпосередніх досліджень осадів стічних вод свідчать, що в осадах акумулюється значна кількість важких металів [4, 5, 47, 56, 69, 81, 90, 96, 97]. Хоча відомо, що надходження ВМ до станцій очищення стічних вод є нерівномірним як у різні пори року, так і за добу [96, 98–102], при розгляді концентрацій ВМ в ОСВ на це не звертають увагу. Це не є помилкою, оскільки можливе вилучення ВМ з ОСВ пропонують використовувати після стабілізації осадів [38], а у ці процеси характеризуються великим часом гідравлічного утримання речовини (кілька діб, у той час як біологічне очищення стічних вод триває кілька годин) – отже доцільно розглядати лише сезонні коливання концентрацій ВМ в осадах. Цього також не роблять, а натомість лише вказують місяць, у якому відбирали ОСВ – при цьому переважна кількість дослідників відбирають проби влітку.

Загалом, в науковій літературі з питань накопичення елементів в

осадах, і в першу чергу ВМ, поширений спосіб феноменологічного опису проблеми, тобто розгляд питання зводиться до аналізу потоків речовин і формулюванні залежностей спостережуваних величин від параметрів роботи станцій [16, 84, 103–109]. Такий підхід відповідає традиційному способу аналізу проблеми за неможливості формулювання уявлень про конкретні механізми, що лежать за проявом спостережуваних явищ. Відтак, накопичення ВМ в осадах стічних вод спостерігається всюди, і при цьому всі метали, окрім Hg, демонструють збереження в процесах очищення [92, 93, 98, 110], тобто не втрачаються в атмосферу чи ґрунти, а зберігаються в речовинах, які утворюються на станціях очищення стічних вод. Серед істотних факторів для накопичення металів та здатності активного мулу адсорбувати метали в контактних резервуарах, розглядають вік активного мулу, час регенерації, вологість, БСК та ХСК очищуваних стічних вод, вміст токсичних для мулу важких металів тощо. Відсутність чітких уявлень про механізм накопичення металів не дає змоги знайти ефективне вирішення проблеми, оскільки в такому разі відомі лише фактори, але не причини.

Схожа ситуація стосується питання адсорбції металів активним мулом зі стічних вод. Зрештою, при розгляді накопичення металів осадами стічних вод в першу чергу розглядають саме адсорбцію [16, 103–106, 108], тобто накопичення є лише наслідком адсорбції, а збільшення масової концентрації адсорбованих активним мулом ВМ в перерахунку на тверду фазу за замовчуванням зводиться до розкладання органічних речовин при регенерації мулу чи стабілізації з виділенням вуглекислого газу, тобто до прямої дії процесів, які використовуються на станціях очищення.

Але і в питанні конкурентної адсорбції речовин активним мулом наукова розробка питання не є вичерпною, оскільки моделі конкурентної хімічної адсорбції в літературі з цього питання не використовують [111–113], а звичайний підхід полягає в дослідженні адсорбції одного іону та врахування інших як факторів середовища [78, 104, 112, 114–116], або суто



феноменологічного опису конкурентної адсорбції з дослідженням коефіцієнтів розподілу металів між рідкою і твердою фазами [65, 93, 104, 107, 114, 117–121], які, як вважається [122], не відображають чітко хімічні властивості речовин, але використовуються як корисні оцінки для прогнозування процесів конкурентної адсорбції.

Зрештою, розгляд адсорбції переважно застосовують до важких металів, поведінка яких цікавить дослідників в першу чергу, але згідно всіх наявних даних останні становлять лише малу частку від концентрації лужних та лужно-земельних металів, а інших речовин, і тому будь-яка механістична модель очевидно може описувати їх адсорбцію лише як наслідок поведінки макрокомпонентів. Тому в цьому питанні при дослідженні адсорбції ВМ активним мулом феноменологічні моделі частіше вносять плутанину, а на практиці єдину цінну інформацію дають коефіцієнти розподілу металів між фазами.

1.1.3.1. Економічна доцільність використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива

З мікробіології відомо [123], що азот фіксується бактеріями, і при цьому на один моль фіксованого аміаку витрачається 8 моль адинозинтрифосфату (АТФ) та 19 моль АТФ у вигляді відновних еквівалентів, тобто всього 27 моль АТФ. Один моль АТФ має енергетичну цінність 44 кДж, отже всього на один моль фіксованого біологічним шляхом аміаку витрачається 1188 кДж енергії; при цьому знехтуємо тим, що два відновні еквіваленти витрачаються на подолання енергетичного бар'єра. З іншого боку, азот можливо фіксувати промисловим чином з використанням метану, енергетична цінність якого 891 кДж/моль, і такий аміак використовувати в якості аміачного добрива. Таким чином, один моль біологічно фіксованого аміаку відповідає 1,33 молям метану за енергетичним еквівалентом. При цьому припустимо, що при використанні процесу Габера

для хімічної фіксації азоту ККД використання метану на відновлення складає 56 %, а решта – на підтримання процесу, тобто надалі використовуватимемо еквівалент біологічно витраченої енергії. В Києві щодня утворюється 97 т за сухою речовиною аеробно стабілізованих осадів, а масова концентрація азоту складає 65,4 г/кг сухої речовини осадів стічних вод. Отже, щодня виходить зі споруд аеробної стабілізації 453000 моль аміаку, на фіксацію якого було витрачено  $1,2 \cdot 10^6$  моль еквівалентів метану, або  $27 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup> метану у вигляді газу за нормальних умов, згідно чого вказується ціна на природний газ. Наразі в Україні ціна на природний газ для підприємств складає 6600 грн за 1000 м<sup>3</sup>, отже щодня в м. Києві виходить зі споруд аеробної стабілізації у вигляді сполук азоту еквівалент 178 тис. грн. Всього, щороку в м. Києві на мулових полях складається в вигляді відходу еквівалент 65 млн. грн за аміаком.

Якщо використати для аналізу ринкові ціни (2015 рік) на аміак (700 дол. США за тону), моноамонійфосфат (англ. «MAP», 550 дол. США за тону) та хлористий калій (450 дол. США за тону), то за сполуками азоту з неутилізованими осадами стічних вод у Києві щорічно втрачається понад 50 млн. грн. (2 млн. дол. США). А якщо до цього додати сполуки фосфору та калію – понад 75 млн. грн. (3 млн. дол. США). Особливо важливим у цих даних є те, що, по перше, 80 % хімічно синтезованих сполук азоту використовується в якості добрива у сільському господарстві, по друге, такий синтез є основним споживачем природного газу. Тому повторне використання сполук азоту принаймні для технічних сільськогосподарських культур є доцільним.

1.1.4. Токсичні сполуки в осадах та стандарти використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива

Проблема якості ОСВ погіршилась, оскільки нещодавно було показано, що осади містять токсичні органічні речовини [27, 29]. Частина осадів, яка

утилізується в якості добрива, формує ризик розвитку багатьох захворювань людей [28, 30].

В Україні довгий час діяли жорсткі нормативні вимоги ГОСТ 17.4.3.05-86 [67] щодо можливості використання ОСВ в якості сільськогосподарського добрива. Окрім загальносанітарних показників, дози внесення осадів контролювались за вмістом в них ВМ та можливою дією останніх на розподіл наявних в ґрунтах форм ВМ. Дозволена доза внесення добрива не повинна спричиняти перевищення фоновому вмісту ВМ в ґрунті і кількості рухомих форм металів.

На сьогодні введено в дію нові стандарти ДСТУ 7369:2013 [67], які кількісно відповідають прийнятій в інших країнах практиці [30], зокрема нормативам Євросоюзу, директива 86/278/ЕЕС [124]. З одного боку, це дозволяє поширити практику часткового використання ОСВ в якості добрива, з іншого, без належного контролю та пошуку економічно вигідних шляхів попереднього видалення металів з осадів, може призвести до негативних наслідків [30, 70].

Відомо, що при використанні ОСВ в якості добрива збільшуються не тільки загальні концентрації ВМ в оброблюваному ґрунті, а також і концентрації обмінних форм, зокрема такі для Cu, Zn, Pb [63]. Це відповідає добре дослідженому переходу металів в більш розчинні форми [125] при зберіганні природних проб різним чином в лабораторних умовах. Загалом, в осадах стічних вод вміст обмінних форм ВМ достатньо високий в порівнянні з ґрунтами [38]. Отже, використання осадів поряд з користю має ризики спричинити токсичний вплив на трофічний ланцюг агроєкосистем [30].

Вочевидь, існує необхідність поновити практику використання ОСВ в якості добрива. Сучасні норми дозволяють це зробити, але останні вже зараз пропонують посилити [70]. Безпосередній спосіб використання осадів загалом є сумнівним для їх використання в якості ґрунтоутворюючої речовини в сільському господарстві. Причина в тому, що остання мусить

мати такі ж загальні концентрації ВМ, як в природних ґрунтах. Тому пряме використання осадів в принципі не може задовольняти подібні критерії, оскільки останні демонструють перевищення природних концентрацій ВМ [4, 5, 75].

Внесення ОСВ в сільськогосподарські ґрунти загалом обмежується кількістю внесених важких металів. Тому необхідна поживна кількість макро- та мікроелементів може не забезпечуватись лише осадами. При необхідному наступному внесенні інших добрив, в тому числі неорганічних, відбудуватиметься перерозподіл катіонів між вільними та зв'язаними формами. А через великі концентрації таких іонів в порівнянні з концентраціями ВМ, міграція останніх мусить істотно залежати від адсорбції лужних та лужноземельних металів [63, 126, 127]. Відомо [128–130], що Zn серед інших металів має найменшу адсорбційну здатність, але його надлишок в твердій речовині осадів в порівнянні з природними ґрунтами найбільший. Отже, існує великий ризик витіснення рухомих форм Zn і його накопичення в рослинності, що і спостерігається [63].

## 1.2. Способи вилучення важких металів з осадів стічних вод

### 1.2.1. Хімічні способи вилучення важких металів

Реагентні методи вилуговування ВМ з ОСВ гарантовано результативні, але їм властива втрата поживних речовин і велика витратність [11, 38, 39, 131–144]. Серед методів одним із найбільш поширених є вилуговування з додаванням мінеральних кислот – при цьому рН суміші необхідно зменшувати до 2 і нижче; інший спосіб полягає в використанні комплексоутворюючих сполук, наприклад ЕДТА чи цитрату, як це прийнято для хімічного чи біологічного вилуговування металів з руд чи відпрацьованих каталізаторів [145–148]. Проте однозначним недоліком таких методів по відношенню до ОСВ великих станцій очищення є великі витрати

реагентів та важкість їх рекуперації в екстрактах від розчинених органічних речовин. В кінцевому випадку, питання витрати реагентів полягає не тільки в коштах, але і в необхідності транспортувати і зберігати дуже великі кількості реагентів, які відповідають масштабам процесів очищення стічних вод – останні вважають найбільшим за масштабами технологічним процесом у світі [2].

Серед хімічних методів слід окремо відзначити вилуговування разом з окисненням, яке окрім видалення металів також істотно зменшує концентрації патогенних мікроорганізмів та органічних токсикантів [140, 141, 143], і загалом може розглядатись як альтернатива процесам стабілізації осадів. Проте в цьому випадку, як вище зазначено, цей спосіб є мало прийнятним для великих станцій очищення стічних вод.

Загалом, витрата реагентів у порівнянні з біовилуговуванням вища у десятки та сотні разів [37, 38], оскільки при використанні кислот створюють рН 1,5-2 в ОСВ, а при використанні хелатуючих речовин – концентрації порядку 0,1 М в ОСВ. При цьому основною технологічною відмінністю між цими процесами є тривалість обробки осадів, яка складає години при хімічному, і дні – при біовилуговуванні [38]. З іншого боку, хімізм переходу металів з твердої фази до рідкої приймається для обох процесів найпростіший – заміщення VM іонами водню у центрах адсорбції твердої фази ОСВ та нерозчинних солях [37, 38, 78, 132, 135, 144, 149, 150]. У такому розгляді не враховується явним чином вплив окисно-відновного потенціалу на ефективність процесу, хоча саме за цим фізико-хімічним показником найбільш відмінні осади, які були оброблені хімічним чи біовилуговуванням. Так, при біовилуговуванні  $E_h$  осаду завжди значно вищий за 400 мВ, а при хімічному вилуговуванні може досягти таких значень лише при введенні великої кількості реагентів [38, 136, 139], але для більшості випадків використання способу – менше за 200 мВ. Зрештою, високі значення  $E_h$  та низькі значення рН, аналогічні тим, які спостерігають при біовилуговуванні

ВМ з ОСВ, можна отримати при хімічному вилуговуванні з додаванням сірчаної кислоти, солі заліза (III) та перекису водню [136]. Так само можна досягти високої ефективності вилуговування ВМ [75, 151]. Але у такому випадку відновлені сполуки сірки та солі заліза (II), які присутні в осадах, не окиснюються через малий час проведення процесу. Для того, щоб використати наявні в осадах сполуки заліза (II) та сірки було запропоновано біовилуговування ВМ з ОСВ [37, 38, 50, 152]. Вигода від його використання полягає в тому, що для досягнення потрібних значень  $E_h$  та рН в осаді слід ввести меншу кількість реагентів (але вже їх відновлених форм), ніж при хімічному вилуговуванні. А нестача реагентів компенсується за рахунок росту бактерій, тобто окисненням ними не тільки введених речовин, а також наявних в осадах заліза (II) або сірки – в результаті отримують велику кількість окиснених медіаторів хімічного вилуговування, у повній аналогії до вилуговування металів з руд [153, 154]. Таким чином досягають високі значення  $E_h$  та низькі значення рН [11, 37, 38, 74].

#### 1.2.2. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод

Хіміко-біологічне вилуговування (бактеріальне вилуговування чи біовилуговування) ВМ з ОСВ є відомим способом знезараження цінного добрива – осадів побутових стічних вод. Проблема накопичення ВМ в ОСВ засновується на балансі потоків речовин, оскільки дослідження потоків металів на станціях очищення вказують на наявність замикання їх шляхів [92, 105–107, 109, 155], і тому безпосереднє видалення металів часто розглядається як єдиний прямий підхід до вирішення питання [11, 37, 38, 74]. Тим не менш, спосіб досі не є економічно доцільним, оскільки для його реалізації використовують значні кількості реагентів [31, 156, 157]. Біовилуговування металів є практично синонімом безреагентного процесу [145], але для видалення металів з осадів цей процес виявився істотно

реагентно-залежним. Добре відомо, що кислотне середовище спричиняє вилуговування металів, проте його досягнення в ОСВ є надто важким через дію великих і природно підтримуваних буферних систем щодо рН ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ). Оскільки кращі результати досягаються за нижчих значень рН [133, 158–160], втрата кислоти на утворення  $\text{H}_2\text{CO}_3$  та  $\text{CO}_2$  є найбільш істотним чинником ефективності процесу в цілому. Такі втрачені кислотні еквіваленти неможливо рекуперувати на станціях очищення, використовуючи лише наявні способи.

Звичайна реалізація способів біовилуговування ВМ з ОСВ не використовує зворотних зв'язків, або використовує їх лише в якості підтримуваного в реакторі середовища. В той же час ґрунтове середовище має в своїй основі потоки речовин [161–163]. Відомо, що всі розвинені природні середовища демонструють замикання потоків елементів [91]. Для питання видалення ВМ з ОСВ це означає регенерацію і рекуперацію речовин.

Роботи з біовилуговування ВМ з ОСВ [37, 38, 41, 164] базуються на використанні бактерій, які приймають участь в біовилуговуванні металів з руд [145, 148, 165], а саме: *Acidithiobacillus ferrooxidans* та *Acidithiobacillus thiooxidans* (раніше родове ім'я *Thiobacillus* [166]), та нативних залізоокиснюючих чи сіркоокиснюючих бактерій, які є облігатними хемолітоавтотрофами [167–169]. Також розглядається підхід до біовилуговування металів з осадів з використанням гетеротрофних бактерій [74, 75, 75, 151], але його реалізація потребує значно більших витрат реагентів, хоча з екологічної точки зору, у далекій перспективі, такий процес є раціональним, оскільки спрямований на використання вилучених ВМ у якості мікроелементного добрива [170].

Біовилуговування ВМ з ОСВ характеризується значно меншою втратою поживних речовин, ніж суто хімічне [11, 38, 131, 152, 160, 171–175], але все ж таки потребує використання реагентів [37, 38]. В якості ОСВ в роботах цього напрямку обробляють аеробно або анаеробно стабілізований

надлишковий активний мул, причому в останньому випадку він часто стабілізується разом з осадами з первинних відстійників. Процес біовилуговування з додаванням елементної сірки та інокуляту сіркоокиснюючих бактерій або двовалентного заліза та інокуляту залізоокиснюючих бактерій досліджували також на прикладі стабілізованих та нестабілізованих первинних осадів і нестабілізованих вторинних осадів [176–180]. Для цих випадків так само можливо використовувати нативні осадам хемолітотрофні бактерії, отримуючи їх накопичувальні культури з ОСВ, а не штами, взяті з колекцій мікроорганізмів [176].

Вплив температури на проходження процесу біовилуговування ВМ з додаванням сірки [181] і двовалентного заліза [182] описується рівнянням Арреніуса. процес відбувається навіть за низьких температур, але зниження рН займає більше часу. Вплив вологості ОСВ істотний – при збільшенні концентрації твердих речовин загальна ефективність вилуговування зменшується, оскільки буферність осаду визначається в великій мірі твердими речовинами [158, 173, 178]. Існують також готові технології, запропоновані для станцій очищення стічних вод малих міст [31].

Після вилуговування ВМ осад добре фільтрується, що пояснюється встановленням  $\zeta$ -потенціалу в кінці процесу на рівні близько 0 мВ [10, 159, 164, 183–187]. Втрати поживних речовин при цьому незначні [159, 173, 188–190].

Важливим ефектом, який досягають у процесах біовилуговування, є зменшення популяцій патогенних мікроорганізмів, у першу чергу нейтрофільних бактерій [176, 189, 191–194]. Цей ефект є суттєвим при біовилуговуванні, на відміну від суто хімічного вилуговування, оскільки обробку осадів у біологічному процесі проводять протягом декількох діб, а не годин. Останнє є вагомим фактором – довготривала кислотна обробка осадів спричиняє лізис нейтрофільних мікроорганізмів, зокрема патогенних. Окрім цього, довготривала обробка у м'яких кислотних умовах спричиняє



створення популяції ацидофільних грибів та дріжджів, які посилюють ефект знешкодження ОСВ від патогенних гетеротрофних мікроорганізмів. Ці фактори обумовили появу одного з напрямків досліджень біовилуговування ВМ з ОСВ, який полягає в тому, що цей спосіб обробки осадів дає ефект їх стабілізації, а отже і розглядається як такий [172, 173, 180, 188, 189, 195].

В роботах даного напрямку замовчується можливість утворення малорозчинних сульфатів кальцію та барію. Ця можливість існує тому, що осад обробляється або з додаванням сірки, яка окиснюється бактеріями до сульфатної кислоти, або сульфату заліза, а загальні концентрації кальцію та барію високі.

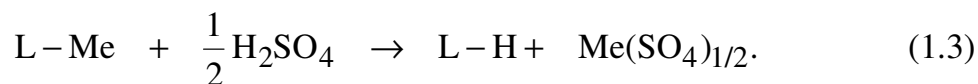
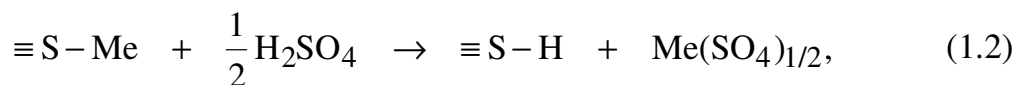
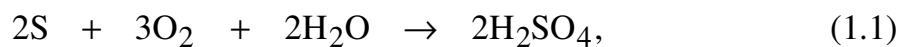
#### 1.2.2.1. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів за допомогою сіркоокиснюючих бактерій

Хіміко-біологічне вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою бактерій виду *A. thiooxidans* або нативних осадам сіркоокиснюючих бактерій досліджується вже майже 40 років [50]. Принцип проведення процесу відповідає використанню цих бактерій для біовилуговування металів з руд [145, 165]. Через малі концентрації загальної сірки в анаеробно та аеробно стабілізованих осадах необхідно додавати відновлені сполуки сірки, а на практиці додають елементну сірку. Процес відбувається в широкому інтервалі температур [181, 182], але використання реагенту не перевищує 30 %, в залежності від його ступеня дисперсності [176]. Також процес не потребує початкового зниження рН ОСВ [158, 177], що обумовлено дією менш ацидофільних бактерій виду *Thiobacillus thioparus*, які відповідають за початкове окиснення сірки при значеннях рН, близьких до нейтральних [158]. Використання інокуляту бактерій обумовлено бажанням скоротити тривалість лаг-фази росту цільових бактерій і, відповідно, витрат на аерацію ОСВ. Концентрації ацидофільних тіонових бактерій досягають значень  $10^8$  кл/см<sup>3</sup> [176].

Використання такого підходу до вилуговування ВМ з осадів зменшує концентрації патогенних мікроорганізмів за рахунок істотного зниження рН ОСВ [176, 177, 189], також спостерігається ріст ацидофільних міцеліальних грибів та дріжджів. Це обумовлює не тільки знезараження ОСВ від патогенних організмів, але і зменшення концентрацій твердих речовин і збільшення зольності ОСВ. Таким чином, процес дає також результат аеробної стабілізації осадів, і тому було запропоновано використовувати його як періодичний процес одночасної стабілізації та біовилуговування («SSDML», «SSDB») в реакторах [37, 38, 172, 173, 180, 188, 189]. Реалізація процесу як періодичного обумовлена необхідністю як можна більшої тривалості обробки осадів для досягнення високих результатів зі знезараження ОСВ від патогенів.

Через витратність способу його використання розраховували лише для станцій очищення стічних вод малих міст. Були запропоновані математичні моделі для опису процесу [196], і ряд технологій [31, 189].

Вважають [37, 38, 176], що механізм біовилуговування ВМ з ОСВ під дією сіркоокиснюючих бактерій при додаванні елементарної сірки для забезпечення їх росту, полягає в окисненні бактеріями сірки до сірчаної кислоти (1.1), яка обумовлює зниження рН ОСВ і перехід ВМ в рідку фазу ОСВ (1.2, 1.3). При цьому спостерігають збільшення  $E_h$  ОСВ, але найбільш істотним вважають зменшення рН [158, 178]. Підтвердженням такого механізму є збільшення кількості сульфатів в ОСВ [176, 178, 180, 182] та низька ефективність вилуговування Рв [37, 38], оскільки сульфат свинцю має низьке значення добутку розчинності [197]. Істотність зміни рН для процесу підтверджується також негативним впливом збільшення твердих речовин в анаеробно та аеробно стабілізованих ОСВ [158, 173, 178], які, як зазначалось, мають високу буферну ємність і валову концентрацію адсорбційних центрів [178].



На початку проходження процесу біовилуговування з додаванням сірки спостерігається ріст *T. thioparus*, і лише за низьких значень рН – майже виключно *A. thiooxidans* або інших ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій. Для успішного проходження процесу має суттєве значення ріст грибів, окремо відмічають ріст дріжджових грибів, які здатні споживати леткі жирні кислоти [193], що виділяються при лізисі нейтрофільних організмів [176], і токсичні для більшості ацидофільних хемолітоавтотрофів, оскільки діють як деполяризатори потенціалу на плазматичній мембрані бактерій.

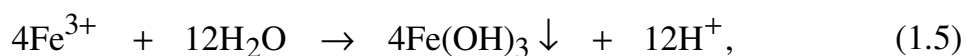
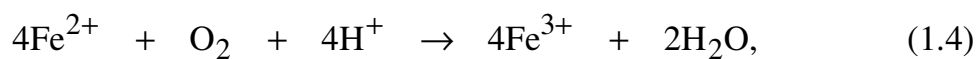
#### 1.2.2.2. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів за допомогою залізоокиснюючих бактерій

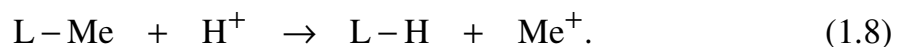
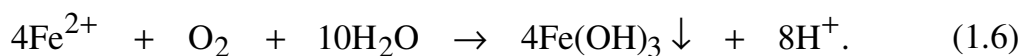
Значення залізоокиснюючих бактерій в біосферному циклі заліза [161, 162, 198, 199], яке міститься в ОСВ в високих концентраціях (загальних форм) [4, 5, 38], забезпечує раціональність пошук безреагентного способу вилуговування ВМ з ОСВ саме з допомогою таких бактерій. Дія залізоокиснюючих бактерій переводить залізо з більш розчинних Fe(II) в менш розчинні Fe(III) форми, а результат вилуговування ВМ з ОСВ обумовлений їх витісненням з адсорбційних центрів [37, 38, 158, 200] і розчиненням їх сольових форм при зниженні рН [37, 38]. Безреагентне біовилуговування ВМ з ОСВ до цього часу не існує [37, 38], в усіх роботах використовують додаткове джерело заліза у вигляді сульфату Fe(II), або піритної руди [50, 201] для забезпечення росту залізоокиснюючих бактерій.

Існує дві точки зору стосовно механізму біовилуговування ВМ з ОСВ під дією залізоокиснюючих бактерій і додаванні сполук двовалентного заліза.

Згідно першої точки зору [131, 156, 191, 195, 202–205], він полягає в окисненні бактеріями сірки сульфідів, які знаходяться в ОСВ, до сульфатів і аналогічному результату до процесу з додаванням сірки; а також паралельно цьому відбувається окиснення бактеріями Fe(II) до Fe(III). Наступна стадія – хімічне відновлення Fe(III) сульфідами металів з утворенням елементної сірки [123, 206, 207] і вивільненням ВМ, які були зв'язані з сульфід-іонами. Далі сірка окиснюється до сірчаної кислоти, яка спричиняє вилуговування ВМ (1.2, 1.3). Така точка зору базується на уявленні про механізм окиснення сульфідів металів бактеріями виду *A. ferrooxidans* [123, 206, 207] і результатах визначень форм металів в ОСВ за допомогою методів послідовної екстракції [76, 77], які вказують на наявність високих концентрацій сульфідів в ОСВ, що не підтверджується експериментально. Через обмеження вказаних методів аналізу [76, 77, 80] отримані результати викликають деякий сумнів.

Згідно другої точки зору [158, 159, 179, 182, 200, 203, 208], найбільш істотним в біовилугованні ВМ з ОСВ є окиснення Fe(II) до Fe(III) (1.4), що призводить до підвищення  $E_h$  ОСВ. При цьому Fe(III), знаходячись у високій концентрації, взаємодіє з гідроксид-іонами (1.5), утворюючи нерозчинний гідроксид заліза згідно добутку розчинності, що призводить до зменшення концентрації гідроксид-іонів, а отже, за константою дисоціації води, – збільшення концентрації йонів гідроксонію, тобто до зменшення рН ОСВ (1.6). Останнє спричиняє вилуговування ВМ (1.7, 1.8). Така точка зору ґрунтується на утворенні нерозчинних форм Fe(III) (ярозита [182, 200, 201, 208, 209], шверманіта [159, 210] і гідроксидів [167, 182, 200, 201, 208]) при рості *A. ferrooxidans* на штучних поживних середовищах і в ОСВ.





Істотним фактором росту залізоокиснюючих бактерій в ОСВ є ріст асоціативних міцеліальних грибів і дріжджів, які здатні споживати леткі жирні кислоти з ОСВ [191–193].

Раніше було показано [171, 202, 204], що повернення твердої фази ОСВ, обробленого шляхом біовилуговування за допомогою залізоокиснюючих бактерій, до реакційного об'єму не змінює результати в порівнянні з процесом без такого зворотного зв'язку. Оскільки ВМ містяться в низьких концентраціях в ОСВ, в порівнянні з макрокомпонентами, конверсія осадів при біовилуговуванні полягає в насиченні речовини кислотними еквівалентами, а створене таким чином кисле середовище спричинює вилуговування ВМ. Таким чином, можна аргументувати, що вказані роботи ґрунтуються на використанні негативного зворотного зв'язку – оброблена речовина поверталась до реактора, а непрореаговані кислотні еквіваленти видалялись.

### 1.2.3. Місце вилуговування металів в очищенні стічних вод

В обробленому шляхом вилуговування ВМ осаді метали переважно знаходяться в його рідкій фазі, а вологість ОСВ висока (>95 %). Ущільнення такого ОСВ до межі текучості (вологість 85 %) видаляє більше 2/3 переведених у рідку фазу ВМ.

В разі проведення успішного біовилуговування ВМ з ОСВ тверду фазу можна компостувати для підвищення рН, що досягається в цьому процесі при розкладі білків [2]. ВМ із рідкої фази обробленого осаду можна виділяти осадженням, змішуючи з рідиною, отриманою при ущільненні осадів,

аналогічно [32], або з допомогою інших гідрометалургійних способів [37, 38, 156], що може бути корисним при проведенні біовилуговування ущільнених осадів.

### Висновки до розділу 1

Осади стічних вод є добривом через значний вміст азоту, фосфору та інших поживних речовин. Проте через накопичення в ОСВ важких металів, органічних токсикантів та наявність збудників захворювань, його використання обмежене. Це призводить до складування чи спалювання великих кількостей поживних речовин, які знаходяться в осадах в біогенних формах. Наразі з'являються нові напрямки утилізації ОСВ як збагаченої ферментами біомаси. Оскільки масштаби проведення процесів очищення стічних вод більші за будь-який інший технологічний процес, повна утилізація осадів такими шляхами є малоімовірною.

Наразі не встановлено чітких механізмів, що лежать в основі накопичення елементів в осадах, а в наукових роботах користуються феноменологічними моделями, заснованими на адсорбції елементів активним мулом в залежності від параметрів процесу. Збільшення концентрацій елементів в потоках речовин на станціях очищення неявно пов'язується з розкладанням органічних речовин, і цьому питанню приділяється недостатньо уваги. Відсутність уявлень про механізми накопичення металів не дає змоги вирішувати проблему очищення осадів від ВМ за рахунок впливу на причини явища накопичення ВМ, або їх врахування.

Питання виділення ВМ з ОСВ пропонується розв'язувати за допомогою вилуговування металів з осадів. При цьому ВМ переводять з допомогою кислот в рідку фазу осадів, яку відділяють відстоюванням. Хімічні методи дають хороші результати щодо виділення металів, але є затратними та спричиняють значне вилуговування поживних речовин. Хіміко-біологічне вилуговування (бактеріальне чи біовилуговування) ВМ з

ОСВ використовує хемолітоавтотрофні бактерії, які окиснюють відновлені сполуки сірки або Fe(II) з утворенням кислот або зсуву кислотно-основної рівноваги відповідно. Проте ці методи також вимагають використання реагентів. Загалом, вилуговування металів є настільки витратним, що інформації про його промислове використання не знайдено – відома лише інформація про роботу пілотних установок. Біовилуговування ВМ з ОСВ надало змогу використовувати достатно малі кількості реагентів. Негативною стороною є необхідність обробки кислих екстрактів, які мають низькі концентрації ВМ для доцільного їх виділення.

При хіміко-біологічному вилуговуванні з додаванням елементної сірки спостерігається значне зниження рН та зменшення концентрацій патогенних мікроорганізмів, але ступінь конверсії елементної сірки дуже малий. Механізм процесу відомий і полягає в утворенні сірчаної кислоти з елементної сірки, яка окиснюється сіркоокиснюючими бактеріями.

Хіміко-біологічне вилуговування з додаванням Fe(II) дає дещо гірші результати, ніж попереднє, оскільки рН процесу вищий, але за рахунок швидкого початкового зниження рН та зростання  $E_h$  цей процес вимагає меншого часу утримання оброблюваного осаду в реакторі. Точки зору на механізм цього процесу розходяться. Хоча відомі механізми дії залізоокиснюючих, в тому числі тіонових, бактерій на окремі субстрати, питання полягає в тому, який з них є найбільш істотним для процесу зниження рН в ОСВ.

Серед недоліків відомих підходів до хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ є відсутність використання рециркуляції речовини, за винятком окремих робіт, в яких, за прикладом процесів очищення стічних вод активним мулом, використовували рециркуляцію твердих речовин. Це було використано для процесів за участю залізоокиснюючих бактерій і додаванні заліза з метою повернення до реакційного об'єму частини бактерій, які видаляються з обробленим осадом. Проте, в процесах очищення стічних вод

активним мулом рециркулюють робочу речовину, а при рециркуляції твердих речовин в біовилуговуванні ВМ з ОСВ – продукти реакції.

Таким чином, аналіз літератури показав, що, не дивлячись на значну кількість робіт, присвячених переробці ОСВ, їх утилізації в якості органо-мінерального добрива, ця проблема досить складна і потребує пошуку нових підходів, уточнення механізмів поведінки ВМ при очищенні стічних вод та знезараженні ОСВ. Недостатньо уваги в літературі приділено механізму накопичення ВМ в ОСВ в процесах очищення стічних вод, тобто причин явища, а через це відсутній комплексний підхід розв'язку проблеми очищення ОСВ від металів. В питанні знезараження ОСВ від ВМ не було використано рециркуляцію рідкої фази оброблених ОСВ, тобто робочої речовини, в той час як такий підхід є концептуальним аналогом процесів очищення стічних вод активним мулом, в яких робочою речовиною є тверда фаза.

Необхідність проведення таких досліджень ґрунтується нагальною потребою вирішення проблеми утилізації ОСВ, зменшення площ, виведених із землекористування під мулові поля, а зрештою вирішення проблеми захисту та реабілітації об'єктів довкілля.



## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження:

- явище накопичення важких металів в осадах побутових стічних вод – результати, які ґрунтуються на збереженні важких металів у процесах очищення стічних вод, показують причини та основні властивості явища;
- біовилуговування ВМ з ОСВ за допомогою сіркоокиснюючих бактерій при додаванні до осадів побутових стічних вод елементної сірки – результати вказують загальні властивості вилуговування ВМ з ОСВ;
- біовилуговування ВМ з ОСВ за допомогою залізоокиснюючих бактерій при додаванні до осадів сульфату двовалентного заліза – результати вказують найбільш суттєвий механізм процесу біовилуговування ВМ при додаванні двовалентного заліза;
- біовилуговування ВМ за напівперіодичного культивування залізоокиснюючих бактерій в ОСВ та за дії позитивного зворотного зв'язку шляхом повернення до реакційного об'єму рідкої фази обробленого ОСВ – результати показують працездатність підходу до вилуговування ВМ з ОСВ, при використанні якого метали концентруються у рідкій фазі осаду, наслідком чого є отримання менших кількостей кислого екстракту металів з вищими їх концентраціями, а отже перспективність подальшого виділення металів з таких кислих екстрактів;
- конкурентна адсорбція лужних та лужно-земельних металів осадами стічних вод – результати виявляють характер процесу конкурентної сорбції макрокомпонентів осадів.

### 2.1.1. Речовини, досліджені в роботі

#### 2.1.1.1. Осади побутових стічних вод для дослідження елементного складу

*Загальні характеристики місця утворення досліджуваних осадів стічних вод.* Бортницька станція аерації обробляє стічні води м. Києва, які надходять до неї з замкненої каналізаційної мережі, тобто стічні води надходять лише з домогосподарств та підприємств, але не включають дощові стоки. Згідно даних, наданих «ПАТ «Київводоканал», в 2000-х роках станція обробляла 0,9–1,2 млн. м<sup>3</sup> стічних вод на добу, наразі обробляє 0,6–0,9 млн. м<sup>3</sup>. Станція має споруди аеробної та анаеробної обробки осадів, крупні частки спалюються на розташованому поряд сміттєспалювальному заводі. Загальна кількість осадів стічних вод, накопичених на мулових полях БСА, станом на 1 січня 2014 року становить 8 млн. м<sup>3</sup>.

Схема очищення стічних вод (рис. 2.1) у БСА засновується на очищенні активним мулом. Спрощено, стічні води поступають до первинних відстійників, де утворюється первинний осад, який зазвичай обробляється метановим зброджуванням в метантенках. Рідка фаза з первинних відстійників потрапляє до аеротенків, де контактує з регенованим активним мулом. Останній є активним мулом, який регенується в таких само аеротенках, як і контактні резервуари. Стандартний режим роботи БСА – використання однієї з чотирьох секцій чотирисекційних аеротенків в якості контактних резервуарів, і трьох – в якості регенераторів. Аеротенки працюють як реактори витіснення для забезпечення довгого часу гідравлічного утримання стічних вод. Наступна технологічна операція – вторинне відстоювання, де утворюються очищені стічні води та відділяються вторинні осади (активний мул). Останні розподіляються – більша частина направляється на регенерацію в кількості, яка потрібна для підтримання стаціонарного стану системи біологічного очищення стічних вод, а інша є надлишковим активним мулом. Останній є найбільшою частиною ОСВ, які

утворюються на БСА, і обробляється за допомогою аеробної стабілізації.

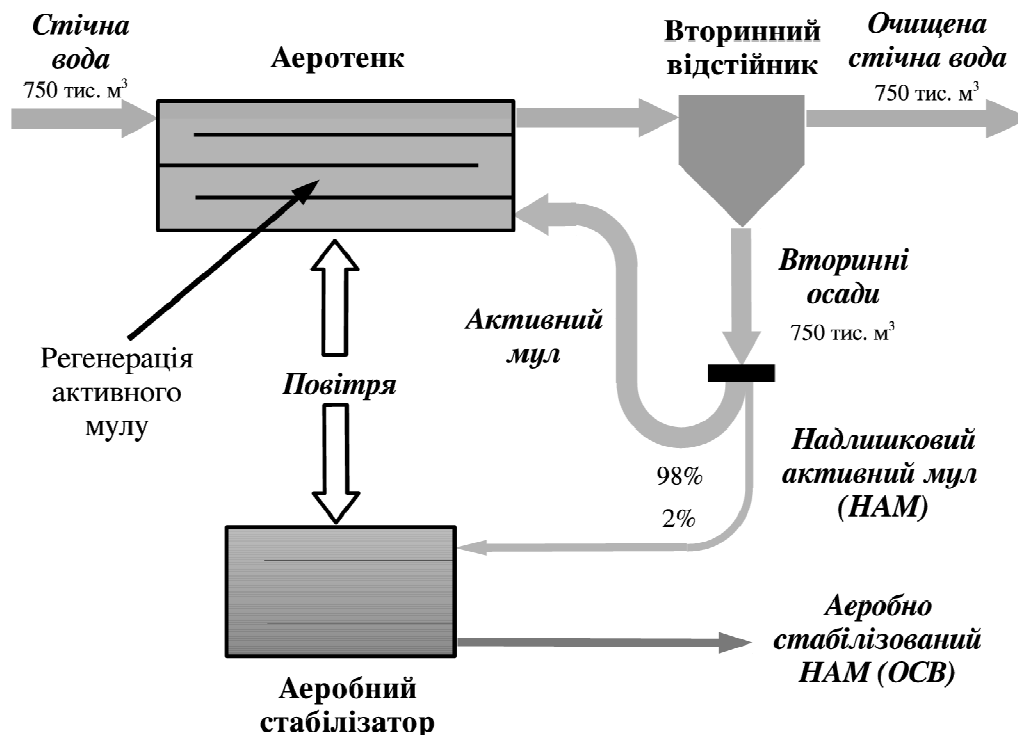


Рис. 2.1. Схема очищення стічних вод на БСА м. Києва. Первинне очищення стічних вод не представлено

Повернення активного мулу на регенерацію складає 98 % від вторинних осадків, 2 % направляють на аеробну стабілізацію. На обробку в аеробні стабілізатори подають такі види осадків:

- надлишковий активний мул з II блоку очисних споруд (після ущільнення в мулоущільнювачах надлишкового активного мулу);
- надлишковий активний мул з III блоку очисних споруд (без ущільнення);
- зворотну мулову воду з мулових полів.

Загальна кількість аеробно стабілізованих осадків стічних вод складає: 6,239 млн. м<sup>3</sup> на рік, тобто 17 тис. м<sup>3</sup> на добу за фактичною вологістю; або 64,876 тис. тонн на рік, тобто 177 тонн на добу за сухими речовинами. Загальна кількість ущільненого аеробно стабілізованого мулу складає: 2,130

млн. м<sup>3</sup> на рік, тобто 5,835 тис. тонн на добу за фактичною вологістю; або 35,581 тонн на рік, тобто 97 тонн на добу за сухими речовинами.

Таким чином, кількість вторинних осадів, які обробляють аеробною стабілізацією, можна оцінити на основі даних, наданих «ПАТ «Київводоканал», як 120 тонн за сухими речовинами на добу, з яких утворюється, згідно наданих даних, 97 тонн аеробно стабілізованих осадів. Загальна кількість активного мулу, який проходить через вторинні відстійники, таким чином становить 6 тис. тонн на добу.

БСА отримує зі стічними водами концентрації Fe та Cr в межах (мг/дм<sup>3</sup>) 1–4 та 0,02–0,05, із середніми значеннями 2,2 та 0,035 відповідно; повертає зі зворотними водами Fe та Cr в межах 0,30–0,45 та 0,002–0,006, із середніми значеннями 0,39 та 0,004 відповідно.

З даних, наданих «ПАТ «Київводоканал», ущільнений осад як добриво має такі характеристики, об. %: вологість 98,3, гігроскопічна вологість 6,1, зольність 28,4, жироподібні речовини 11,6, загальний азот 4,85, фосфор 5,81, гемі-вуглеводи 4,1, альфа-вуглеводи 4,4. Окрім високого вмісту азоту та фосфору, слід відмітити наявність цінних компонентів – гемі-вуглеводів («клітковини»), яку поряд з муреїном клітинної стінки бактерій вважають одним з ключових джерел гумінових кислот в ґрунті [211]. Інформація про стан осадів БСА в більш ранній період приведена в роботах [4, 5].

*Осад для досліджень вмісту та розподілу елементів між фазами.* Аеробно стабілізовану суміш надлишкового активного мулу та надмулової води (ОСВ) на виході зі споруд аеробної стабілізації, і до додавання флокулянта, відбирали в липні 2014 р. в ПЕТ ємності, попередньо промиті та витримані в дистильованій воді. Перевозили проби в термопакеті поряд з талим льодом, зберігали в контейнері холодильника також поряд з талим льодом, який регулярно міняли. Час від відбору проб до проведення останніх аналізів розподілу елементів між фазами склав 10 діб. Розділення твердої та рідкої фази проводили за допомогою центрифугування (центрифуга ОС-6М)

за відцентрового прискорення 3400 g протягом 45 хв. в ПЕТ центрифужних пробірках, попередньо вистояних в дистильованій воді. Для дослідження вмісту елементів відбирали аліквоти рідкої фази ОСВ та нерозділеного ОСВ.

*Надмулова вода.* Досліджувана надмулова вода (НВ) утворюється на мулових полях БСА при зневодненні ущільненого аеробно стабілізованого надлишкового активного мулу, утвореного БСА м. Києва. Проби НВ відбирали в ПЕТ ємності, попередньо промиті та витримані в дистильованій воді. Зберігали, як і осад для досліджень вмісту елементів. Розділення твердої та рідкої фази проводили центрифугуванням (центрифуга ОС-6М) за відцентрового прискорення 3400 g протягом 45 хв. в ПЕТ центрифужних пробірках, попередньо вистояних в дистильованій воді. Для дослідження вмісту елементів відбирали аліквоти рідкої фази НВ та нерозділеної НВ.

*Зневоднений осад стічних вод.* Зневоднений осад (ЗОСВ) відбирали в скляні ємності, попередньо промиті та вистояні в дистильованій воді, з двох мулових карт, розташованих на території БСА: одна завантажувалась востаннє в 2009 році, інша – в 2010. Для дослідження загального вмісту металів осад підсушували в сухожаровій шафі (Електропіч СНОЛ 35.35.35/35; Електропіч СНОЛ 3.5-3.5-3.5/3.5и2; Шафа сушильна, тип 2В-151) за температури 60 °С для мінімізації переведення металів у форми оксидів. При розрахунках враховували різницю між вологістю досліджуваного ЗОСВ та його висушених аліквот, відібраних для аналізу вмісту елементів.

2.1.1.2. Осад для дослідження біовилуговування ВМ з ОСВ в колбах та попереднього дослідження вмісту елементів

Для попереднього дослідження вмісту елементів в ОСВ та досліджень з біовилуговування ВМ з нього в колбах, відбирали ОСВ так само, як і осад для досліджень вмісту та розподілу елементів між фазами, 5 разів протягом 2 місяців (липень–серпень) у 2013 р. Розділення твердої та рідкої фази

проводили центрифугуванням за відцентрового прискорення 3400 g протягом 45 хв. в ПЕТ центрифужних пробірках, попередньо вистояних в дистильованій воді. Отриману тверду фазу підсушували в сухожаровій шафі за температури 60 °С для мінімізації переведення металів у форми оксидів. Для дослідження вмісту елементів відбирали аліквоти рідкої фази ОСВ та підсушеної твердої фази ОСВ. При розрахунках враховували вологість висушених аліквот ОСВ.

#### 2.1.1.3. Осад для дослідження біовилуговання в реакторі

ОСВ відбирали в серпні 2014 на БСА м. Києва, як описано вище. Наскільки відомо, реагенти, які містять залізо, не використовують при очищенні стічних вод в БСА. Осад зберігали протягом 2 місяців в контейнері холодильника поряд з талим льодом, який регулярно міняли. В листопаді 2014 ОСВ ущільнили шляхом декантації, і зберігали ще 2 місяці перед дослідями з біовилуговання ВМ з ОСВ в реакторі, які проводили в січні 2015. Довготривале зберігання ОСВ сприяло переведенню металів у відновлені форми [125].

Для дослідження розподілу елементів між фазами використовували фільтрування через мембранні нітроцелюлозні фільтри N2 з використанням вакуумного насосу (компресор RV 1,5/11, «ZSE Praha»). Для дослідження вмісту елементів відбирали аліквоти нерозділеного ОСВ та його рідкої фази.

#### 2.1.1.4. Осад для дослідження процесів конкурентної хімічної адсорбції

Для попереднього дослідження процесів конкурентної хімічної адсорбції використовували ОСВ, який відбирали для дослідження біовилуговання ВМ з нього та попереднього дослідження вмісту елементів. Його використовували також для дослідження конкурентної хімічної адсорбції з допомогою моделі масового балансу.

## 2.2. Методи проведення досліджень

### 2.2.1. Визначення металів у досліджуваних речовинах

Концентрації елементів Ca ( $\lambda = 422,7$  нм), Mg ( $\lambda = 285,2$  нм), Al ( $\lambda = 309,3$  нм), Fe ( $\lambda = 248,3$  нм) в підготовлених зразках визначали за допомогою атомно адсорбційної спектрометрії з полум'яним збудженням (ААС), а Na ( $\lambda = 589$  нм), K ( $\lambda = 768$  нм) – атомно емісійної спектроскопії з полум'яним збудженням (спектрометр С-115М1). Концентрації елементів Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi, U визначали за допомогою мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП) (спектрометр Agilent-7500).

Для визначення загальних концентрацій вищевказаних елементів в висушених аліквотах ЗОСВ та ОСВ для попереднього дослідження вмісту елементів, відбирали наважки висушених проб ОСВ і розкладали їх в СВЧ-пічці (Speedwave MWS-2, «Berghof») за температури  $175$  °С в ПТФЕ тиглях (DAP-60К, «Berghof») з використанням суміші 2:1  $\text{HNO}_3$  «х.ч.» та  $\text{HCl}$  «о.с.ч.» (не «aqua regia»), після розкладання проби фільтрували через беззольні фільтри «синя стрічка» та доводили дистильованою водою в мірних колбах до мітки.

Для визначення загальних концентрацій елементів в аліквотах нерозділеного осаду, аліквоти упарювали в фарфорових чашках на електричній пічці (ЕПЧ 2-2,2/220, «Термія»), не прокалюючи, після чого змивали отриману речовину сумішшю 2:1  $\text{HNO}_3$  «х.ч.» та  $\text{HCl}$  «о.с.ч.» в ПТФЕ тиглі для розкладання в СВЧ-пічці і обробляли, як описано вище.

Для визначення концентрацій елементів в пробах рідкої фази ОСВ та НВ, отриманих центрифугуванням або фільтруванням через мембранні фільтри, відбирали аліквоти рідкої фази, додавали  $\text{HNO}_3$  «х.ч.» для стабілізації зразків ( $5\text{--}10$  см<sup>3</sup> на  $50$  см<sup>3</sup> проби), і доводили об'єм в мірній колбі до мітки.

Весь скляний та фарфоровий посуд, а також ПТФЕ тиглі готували,

витримуючи їх в розведеній (1:3)  $\text{HNO}_3$  «ч.» не менше 4-х годин, далі змивали кислоту дистильованою водою та вистоявали в дистильованій воді не менше 2 діб, після чого підсушували в сухожаровій шафі.

Спектротрию виконували з використанням стандартних калібрувальних розчинів [212]. В якості горючого газу використовували ацетилен, а в якості газу окисника – повітря при визначенні Na, K, та Fe, а при визначенні Ca, Mg та Al – закис азоту.

МС-ІЗП виконували після додаткового розведення та стабілізації отриманих вище зразків. Застосовували градувальні розчини досліджуваних елементів, використовуючи міжнародний стандартний зразок, а для контролю правильності визначень використовували міжнародний референтний стандартний зразок поверхневої води 1.09493.0100 «ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR for Surface Water Testing».

*Визначення концентрації загального заліза.* У випадках, коли чутливості методу ААС не вистачало для визначення концентрації загального заліза в пробах, проводили фотоколориметричне визначення (фотоколориметр КФК-2) Fe(III) в пробах за допомогою сульфосаліцилової кислоти «ч.д.а.» [212, 213]. Визначали лише тривалентне залізо, оскільки підготовка проб включає додавання окисника –  $\text{HNO}_3$ , а також тому, що перед аналізами проби витримували в контейнері холодильника не менше місяця. Фотоколориметрію проводили в скляних кюветах товщиною 5 см,  $\lambda$  490 нм. Градувальні розчини Fe(III) готували з використанням  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «х.ч.», і наступних концентрацій (мкМ): 10; 16; 20; 40; 60; 70; 80; 90; 100; отримували градувальний графік [214]. Виконували контролі, в яких почергово не додавали один з реагентів, а також контролі, в яких руйнувався комплекс заліза з сульфосаліциловою кислотою за допомогою Трилону Б.



### 2.2.2. Визначення неметалів у досліджуваних речовинах

Неметали визначали в нерозділеному ОСВ, а також в рідкій фазі ОСВ, отриманій шляхом центрифугування або фільтрування, за допомогою відомих методів [212, 215, 216].

Аліквоти рідкої фази після центрифугування або фільтрування ОСВ стабілізували, додаючи 10 н. NaOH «х.ч.» (0,5–1 см<sup>3</sup> на 50 с м<sup>3</sup> проби), та зберігали в ПЕТ пробірках в камері холодильника. Так само готували аліквоти цілого осаду, якщо аналітичні процедури виконувались через деякий час після відбору проб (більше 10 діб). Весь посуд готували, вистояючи в дистильованій воді.

*Загальний азот за К'ельдалем.* Метод дозволяє визначати загальний аміачний азот, зв'язаний з білками або в неорганічній формі. Проби спалювали з використанням H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> «х.ч.» на піщаній бані в колбах К'ельдаля з додаванням K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для підвищення температури кипіння суміші та елементного Se «о.с.ч.» в якості каталізатора. В цьому процесі амонійний азот реагує з сульфат-іонами, залишаючись у зв'язаному стані в розчині. Після спалювання проводили процедуру відгонки аміаку, для чого виконували процедуру мікрок'ельдаля [212], за якої у відгонну колбу, в якій знаходиться суміш спаленої речовини та 10 н. NaOH «х.ч.» за сильнолужних умов, пропускається пара дистильованої води. Відігнаний аміак та вода конденсуються на стінках водяного охолоджувача та збираються в прийомну колбу, яка містить відомий об'єм 0,1 чи 0,02 н розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> «ч.д.а.», який нейтралізується відігнаним аміаком. Після закінчення процедури відгону аміаку, залишок кислоти в прийомній колбі відтитровували титрованим розчином NaOH «ч.д.а.» за індикатором метиловим червоним (рН 5,5). Розрахунок проводили на основі титрованого розчину NaOH «ч.д.а.». Проводили контролі без додавання проб та контролі повноти відгону з використанням розчину NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> «х.ч.».

*Загальний азот за Йодльбауером.* Метод дозволяє визначати загальний

аміачний азот, зв'язаний з білками або в неорганічній формі, а також азот у формі нітратів. Процедура проведення аналізу є ідентичною до методу визначення загального азоту за К'ельдалем, за виключенням процесу спалювання. Проби спалювали з використанням фенолсірчаної кислоти, яку готували з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  «х.ч.» та фенолу «фарм.». В цьому процесі, окрім того, що амонійний азот реагує з сульфат-іонами, залишаючись в реакційному об'ємі, азот нітратів реагує з фенолсірчаною кислотою, і також залишається в розчині. Після змішування аліквот досліджуваних речовин та фенолсірчаної кислоти, проводять відновлення азоту нітратів за допомогою «цинкового порошку» (високодисперсний металічний Zn). При цьому Zn відновлює водневі іони і утворюється водень, який відновлює нітрати до амоній іонів. Після завершення процедури відновлення повторювали дії, як при визначенні загального азоту за К'ельдалем.

*Аргентометричне визначення загального хлору.* Визначення загального хлору проводили аргентометрично після спалювання аліквот з безводним  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  «х.ч.» за температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$  з метою руйнування органічної матриці. Золю аліквот розчиняли в  $1\text{ M HNO}_3$  «х.ч.» і додавали відому кількість  $0,05\text{ M}$  розчину  $\text{AgNO}_3$  «ч.д.а.», стабілізованого  $\text{HNO}_3$  «х.ч.». В результаті цього утворюється осад  $\text{AgCl}$ , який відфільтровували крізь беззольний фільтр «біла стрічка» і відтитровували залишок іонів срібла титрованим розчином  $\text{NH}_4\text{SCN}$  «ч.д.а.» за індикатором  $\text{Fe(III)}$ . Проводили контролі без додавання проб, з додаванням  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та без цього реагента. Розрахунок проводили на основі титрованого розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

*Гравіметричне визначення загального фосфору.* Загальний фосфор визначали гравіметрично після спалювання аліквот з  $\text{MgO}$  за температури  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Золю аліквот розчиняли в концентрованій  $\text{HCl}$  «о.с.ч.». Для утворення комплексу фосфомолібдату амонію жовтого кольору  $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)$  додавали при нагріванні насичений розчин молібдату амонію  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  «ч.д.а.». Комплекс промивали декантуванням та

перекристалізували, розчиняючи його за допомогою аміачного буферного розчину  $\text{NH}_3$  «ч.д.а.» та  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  «х.ч.», і осаджуючи при додаванні нагрітої до кипіння розведеної дистильованою водою (1:2)  $\text{HNO}_3$  «х.ч.». Отриманий перекристалізований комплекс фільтрували крізь скляний тигель з діаметром пор 40 мкм та промивали. Отриманий в твердому вигляді комплекс підсушували за температури  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в сухожаровій шафі (Шафа сушильна, тип 2В-151) та зважували. Проводили контролі повноти визначення з використанням наважки солі  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

*Визначення загальної сірки.* Загальну сірку визначали після окиснення органіки аліквот бромною водою в лужних умовах, після чого отримані при окисненні сульфат-іони осаджували  $\text{Ba}^{2+}$  іоном, і визначали кількість сульфату барію титруванням ЕДТА. Отримували бромну воду з використанням  $\text{Br}_2$  «ч.д.а.», яку в надлишку додавали до залужених за допомогою  $\text{NaOH}$  «х.ч.» аліквот досліджуваних речовин. Через 30 хв. до реакційного об'єму додавали концентровану  $\text{HCl}$  «о.с.ч.» та відганяли бром. В отриманому розчині сірка переведена у форму сульфатів, а органічна матриця окиснена. Після відгонки визначали вміст сульфат іонів в розчинах. Осаджували  $\text{SO}_4^{2-}$ -іон додаючи  $\text{BaCl}_2$  «ч.д.а.», декантували та промивали осад, після чого додавали аміачний буферний розчин ( $\text{NH}_3$  «ч.д.а.» та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  «х.ч.») і відому кількість титрованого розчину Трилону Б «ч.д.а.», утворюючи комплекс  $\text{BaH}_2\text{EDTA}$ . Надлишок Трилону Б відтитровували титрованим розчином  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.» за індикатором еріохром чорним Т. Проводили контролі без додавання проб. Розрахунок проводили на основі титрованих розчинів Трилону Б та  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.2.3. Кисотно-основні титрування осадів стічних вод

Для нерозділеного ОСВ, рідкої та твердої фаз, отриманих центрифугуванням, визначали кислотно-основну буферну ємність: для рідкої фази та нерозділеного ОСВ її визначали потенціометричним титруванням

титрованим розчином  $\text{HCl}$  «ч.д.а.»; для твердої фази, отриманої центрифугуванням, і також нерозділеного ОСВ – за Арреніусом [217], додаючи до аліквот осадів розчини  $\text{HCl}$  «ч.д.а.» та  $\text{NaOH}$  «ч.д.а.» різних концентрацій, але одного загального об'єму.

Суму карбонатів та гідрокарбонатів в нерозділеному ОСВ визначали додаванням відомої кількості титрованого розчину  $\text{HCl}$  «ч.д.а.» до аліквот ОСВ (рН 2), перемішували суміш протягом 2 год., після чого титрували залишок соляної кислоти до вихідного рН ОСВ за допомогою титрованого розчину  $\text{NaOH}$  «ч.д.а.». Різниця між доданими кислотними та лужними еквівалентами давала загальну карбонатну та гідрокарбонатну буферну ємність, тобто кількість кислотних еквівалентів, які втрачаються в осадах стічних вод при їх закисленні до рН нижче 4 з утворенням  $\text{CO}_2$ , і не можуть бути рекуперовані за допомогою наявних на станціях очищення стічних вод способів.

#### 2.2.4. Визначення рН, $E_h$ та розчиненого кисню

$E_h$  та рН вимірювали потенціометрично (потенціометр И-160МИ з електродом порівняння ЭСр-10103, рН електродом ЭС-10603/7, термосенсором на основі термопари ТДЛ-1000-06, платиновим  $E_h$  електродом ЭПВ-1, «Измерительная техника») після калібрування за буферними розчинами. Розчинений кисень – полярографічно за допомогою киснеміра (PDO-408 Dissolved Oxygen Meter, «GOnDO Electronic»).

#### 2.2.5. Визначення вологості, зольності і ХСК осадів стічних вод

Вологість і зольність визначали відомими методами [216, 218]. Вологість визначали, висушуючи аліквотні кількості ОСВ в сухожаровій шафі (Шафа сушильна, тип 2В-151) за температури 105 °С. Для визначення зольності брали тверду речовину, отриману при визначенні вологості, і спалювали її в муфельній пічці (СНОЛ 7,2/1300) за температури 600 °С.

ХСК визначали прискореним біхроматним методом [212, 215], за якого пробу ОСВ упарюють на плитці у колбі та додають 0,4 н  $K_2Cr_2O_7$ , розчинену у 2 М  $H_2SO_4$ . Після 5 хвилинного кипіння колбу охолоджували та відтитровували залишок  $K_2Cr_2O_7$  титрованим розчином солі Мора по окисно-відновному індикатору ферроїну до червоного забарвлення (появи відновленої форми індикатора). Паралельно проводили холості досліди. За різницею витраченої кількості розчину солі Мора у порівнянні з холостими дослідями визначали ХСК ОСВ.

2.2.6. Дослідження адсорбції макрокомпонентів осадів стічних вод твердою фазою осадів

2.2.6.1. Катіонообмінна ємність осадів стічних вод

Катіонообмінну ємність твердої фази осадів стічних вод оцінювали з використанням нітрату амонію [212]. Дослідження катіонообмінної ємності твердої фази ОСВ проводили після відокремлення рідкої фази центрифугуванням аліквот, як вказано вище, та одноразового промивання отриманої твердої фази дистильованою водою об'ємом, рівним супернатанту. Таким чином відділяли йони, які знаходились в капілярно зв'язаній воді [12, 113, 218], від адсорбованих. Далі до твердої фази додавали 1,25 М розчин  $NH_4NO_3$  «х.ч.», об'єм якого відповідає супернатанту, перемішували протягом 1 год [65, 77], центрифугували, а супернатант збирали в мірну колбу. Тверду фазу переносили на беззольний фільтр «біла стрічка», попередньо промитий 0,1 М  $HCl$  «ч.д.а.» та дистильованою водою, промивали 1,25 М розчином  $NH_4NO_3$ , і екстракт об'єднували з попередньо отриманим супернатантом [215]. Суміш підкисляли концентрованою  $HNO_3$  «х.ч.» та доводили до мітки дистильованою водою. В отриманій витяжці визначали вміст іонів Na, K, Mg, Ca, Al.

### 2.2.6.2. Адсорбція лужних та лужно-земельних металів твердою фазою осадів стічних вод

Дослідження конкурентного витіснення лужних та лужно-земельних металів проводили після промивання твердої фази ОСВ, як при визначенні катіонообмінної ємності. Для цього до твердої фази додавали суміші  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  «х.ч.» та  $\text{NaNO}_3$  «х.ч.» з загальною концентрацією 100 мкМ у співвідношенні (об'єм рівний супернатанту при первинному відділенні рідкої фази ОСВ) 100:0; 28,6:71,4; 10:90; 1:99; 0:100. Суспензію осаду перемішували протягом 1,5 год і центрифугували. У витяжках визначали вміст іонів Na, K, Mg, Ca після їх підготовки, як вказано вище. Амоній-іони визначали відгонкою, як при визначенні загального азоту за методом К'ельдаля, для чого відбирали аліквотну частину екстрактів, додавали концентровану  $\text{H}_2\text{SO}_4$  «х.ч.», і далі проводили відгонку азоту, не спалюючи попередньо проби [212].

Проводили додаткові дослідження конкурентного витіснення лужних та лужно-земельних металів, в якому до обробленої, як описано вище, твердої фази ОСВ додавали лише розчини  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  «х.ч.» концентрацій (мМ): 121 та 12,1, а кількість твердої фази брали в розрахунку отримати в суміші вологість осаду в порівнянні з вологістю досліджуваного ОСВ 0,25; 0,5; 1. Фактичне ущільнення розраховували згідно даних об'єму доданої рідкої фази.

Для моделювання конкурентної адсорпції використали модель конкурентної адсорпції Ленгмюра на центрах адсорпції одного типу [122, 219, 220] (2.1):

$$\theta_i = \frac{K_i [i]}{1 + \sum K_i [i]}, \quad (2.1)$$

де  $i$  – адсорбат;  $[i]$  – концентрація адсорбату в розчині;  $K_i$  – константа спорідненості адсорбату з вільними центрами адсорпції.

Для оцінки концентрації всіх іонів, які переходять в рідку фазу суміші

при промиванні твердої фази ОСВ, вимірювали електропровідність розчинів, які отримували при промиванні осадів стічних вод. Для цього відділяли тверду фазу центрифугуванням і двічі промивали її дистильованою водою, як вказано вище. В екстрактах вимірювали електропровідність за допомогою портативного кондуктометра (HI98303 DIST3 EC Tester, «Hanna Instruments»).

2.2.7. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод в колбах

2.2.7.1. Вилуговування важких металів під дією нативних сіркоокиснюючих бактерій

Інокулят тіонових ацидофільних бактерій отримували аналогічно роботам [158, 160, 177, 181, 182], а саме: створювали елективні умови для бактерій, які окиснюють сірку, додаючи до 200 см<sup>3</sup> осаду 1 об. % елементної сірки «о.с.ч.». Круглі плоскодонні колби з таким осадом (500 см<sup>3</sup>), закриті ватно-марлевою пробкою, термостатували при 28 °С, струшуючи на підвісній качалці до зниження рН з 7 до 2. В якості інокуляту в дослідах з біовилуговування використовували ОСВ, оброблений 0,3 об. % сірки, як описано нижче.

При проведенні п'яти серій дослідів з біовилуговування ВМ з ОСВ з додаванням сірки (табл. 2.1, для зручності проведення дослідів використовували різний об'єм ОСВ) осад поміщали в круглі плоскодонні колби об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, додавали 0,15, 0,3 та 0,5 об. % S «о.с.ч.» (не враховуючи необроблену сірку інокуляту) та 10 об./об. % інокуляту. Закривали колби ватно-марлевими пробками та термостатували при 28 °С на підвісній качалці. Щоденно контролювали рН та E<sub>h</sub>. Для дослідів серій I та II пересівання та виміри концентрацій елементів в рідкій фазі проводили після досягнення значення рН 2, для дослідів серії III концентрації ВМ в рідкій фазі вимірювали протягом всього процесу. В дослідах серії IV для затримки росту бактерій колби з речовиною ставили в холодильник, потім в

морозильну камеру, а через кілька годин проби розморожували. Процедуру «заморожування-відтаювання» проводили щодня. В дослідах серії V в ОСВ додавали 0,15 об. % сірки, але не додавали інокулят. Контролем слугували проби ОСВ без внесення сірки та інокуляту. Процеси аналізували на основі зміни рН,  $E_h$  та ефективності вилуговування, тобто частини ВМ в рідкій фазі осадів відносно їх загального вмісту.

Таблиця 2.1

**Схеми постановки дослідів з хіміко-біологічного  
вилуговування ВМ з ОСВ з додаванням сірки**

Опис постановки дослідів	Серія дослідів					Контроль
	I	II	III	IV	V	
Об'єм ОСВ, см <sup>3</sup>	180	180	225	225	200	200
Маса S, г	0,3	0,6	1,25	1,25	0,3	0
Об'єм інокуляту, см <sup>3</sup>	20	20	25	25	0	0
Інокулятом є ОСВ	3 дослідів серії II				—	—
Кількість дослідів	3	3	2	2	1	3
Кількість повторностей кожного дослідів	2	2	2	1	1	1

2.2.7.2. Вилуговування важких металів під дією нативних залізоокиснюючих бактерій

Інокулят залізоокиснюючих бактерій отримували аналогічно роботі [179]: створювали елективні умови для бактерій, які окиснюють двовалентне залізо, додаючи до ОСВ 1 об. %  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  «ч.д.а.». Колби з таким осадом термостатували при 28 °С на підвісній качалці до зниження рН з 7 до 2,5. В якості інокуляту в дослідах з біовилуговування (табл. 2.2) використовували ОСВ, оброблений 1 об. %  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , як описано нижче.



Таблиця 2.2

**Схеми постановки дослідів з хіміко-біологічного  
вилуговування ВМ з ОСВ з додаванням  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Опис постановки дослідів	Серія дослідів				Контроль
	I	II	III	IV	
Об'єм ОСВ, $\text{см}^3$	180	225	225	200	200
Маса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г	1,125	2,25	2,25	2	0
Об'єм інокуляту, $\text{см}^3$	20	25	25	0	0
Інокулятом є ОСВ	3 дослідів серії III			—	—
Кількість дослідів	4	6	2	2	3
Кількість повторностей кожного дослідів	2	2	1	1	1

При проведенні чотирьох серій дослідів з біовилуговування ВМ з ОСВ з додаванням  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.» (табл. 2.2) осад поміщали в круглі плоскодонні колби об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$ , додавали 1 або 0,5 об. % сульфату  $\text{Fe(II)}$  «ч.д.а.» (враховуючи цей реагент в інокуляті) та 10 об./об. % інокуляту. Закривали колби ватно-марлевими пробками і термостатували при  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  на підвісній качалці. Значення рН і  $E_h$  вимірювали щодня. Пересівання та вимірювання концентрацій елементів в рідкій фазі проводили після досягнення осадом рН 2,5, що спостерігалось на третю добу дослідів в експериментах серії II (з додаванням 1 об. % реагента). Для двох останніх дослідів серії II вимірювання концентрацій металів в рідкій фазі осадів проводили протягом всього процесу. В дослідів серії III для сповільнення росту бактерій колби з речовиною поміщали в холодильник, потім в морозильну камеру, через кілька годин проби розморожували. Процедуру «заморожування-відтаювання» проводили щодня. В дослідів серії IV в ОСВ додавали 1 або 0,5 % сульфату  $\text{Fe(II)}$ , але не додавали інокулят. Контролем

служували проби ОСВ без внесення  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та інокуляту. Процеси аналізували на основі зміни рН,  $E_h$  та ефективності вилуговування, тобто частини ВМ в рідкій фазі осадів відносно їх загального вмісту.

2.2.7.3. Контролі процесів хіміко-біологічного вилуговування важких металів в колбах

Досліди з вилуговування ВМ були проведені за трьома схемами, використаними в дослідях з вилуговування ВМ з ОСВ. Згідно серії «Контроль» в осад не додавали реагенти. Для цього  $0,2 \text{ дм}^3$  вихідного осаду поміщали в  $0,5 \text{ дм}^3$  колби, закривали ватно-марлевими пробками, ставили в термостатну кімнату при  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  на підвісну качалку. Ця серія відповідає продовженню аеробної стабілізації осадів. Згідно схеми IV біовилуговування з додаванням заліза, додатково вносили 1 об. % сульфату  $\text{Fe(II)}$  «ч.д.а.» і проводили процес 2 дні. Серія V з додаванням сірки: замість сульфату  $\text{Fe(II)}$  додавали елементну сірку (0,15 об. %) «о.с.ч.» і проводили процес 6 діб. Останні дві схеми відповідають контролям біовилуговування металів без додавання інокуляту бактерій.

2.2.8. Вилуговування важких металів під дією нативних залізоокиснюючих бактерій за їх напівперіодичного культивування в осаді стічних вод

Реактор являв собою скляний циліндр з ПТФЕ дном та кришкою, склесний силіконовим герметиком; загальний об'єм складав  $2 \text{ дм}^3$ , реакційний об'єм –  $1,7\text{--}1,8 \text{ дм}^3$ . Кришка мала отвори для нагрівача, аератора, електродів, термометра та для відбору проб і заміни осаду (Eppendorf Varipette з ПТФЕ Varitip S syringe, «Eppendorf»). Перемішування здійснювалось за допомогою магнітної мішалки (MST, «Velp Scientifica») та закритого ПТФЕ магнітного якоря, нагрівання – за допомогою акваріумного нагрівача (ENEIM thermocontrol 25, «Eheim Aquatics Group»), аерація – через

силіконову трубку (аератор) з отворами та металевим стрижнем для надання їй жорсткості, аератор був з'єднаний з акваріумним компресором (EHEIM air pump 200, «Eheim Aquatics Group»).

Процедура біовилуговування складалась з: а) накопичення нативних залізоокиснюючих бактерій в ОСВ та б) культивування цих бактерій в ОСВ (рис. 2.2). Вилуговування ВМ є наслідком культивування залізоокиснюючих бактерій в ОСВ. Повернення частини рідкої фази обробленого ОСВ до реакційного об'єму є позитивним зворотним зв'язком для процесу біовилуговування ВМ з ОСВ. Накопичувальну культуру отримували, додаючи 2 об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  «х.ч.» до ОСВ (не ущільненого вдвічі), і підкислюючи суміш за допомогою 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  «х.ч.» до рН 3,5. Після цього суміш обробляли в реакторі 10 діб ( $t = 28^\circ\text{C}$ ). Проводили два основних процеси культивування, а саме: з додаванням 0,1 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  «х.ч.» та без додавання цього реагента. Останні досліди слугували контролем для запропонованого хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ, який вказує на суттєвість введення Fe(II). Перехід від накопичувальної культури до першого типу культивування виконували, поступово зменшуючи кількість введеного заліза. Процедуру вилуговування проводили наступним чином:

- двічі на добу (10–12 год та 20–21 год)  $300\text{ см}^3$  осаду з реактора відбирали та фільтрували, отримуючи  $150\text{ см}^3$  рідкої фази обробленого ОСВ;
- $150\text{ см}^3$  ущільненого вдвічі ОСВ підкислювали до рН 3,5 за допомогою 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $150\text{ см}^3$  закисненого осаду змішували з  $150\text{ см}^3$  попередньо отриманої рідкої фази обробленого ОСВ;
- додавали 0,1 % (або не додавали для другого типу культивування)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до суміші об'ємом  $300\text{ см}^3$ ;
- заливали суміш в реактор.

Проводили 21 заміну осаду для культивування з додаванням 0,1 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (реакційний об'єм  $1,8\text{ см}^3$ ), та 18 – для культивування без

додавання  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (реакційний об'єм  $1,7 \text{ см}^3$ ). Фільтрування проводили через грубий паперовий фільтр ( $80 \text{ г/м}^2$ ); за рН обробленого осаду артефактами, пов'язаними з адсорбцією металів фільтром, можна знехтувати. Окремо проводили оціночні досліди із довшим часом заміни ОСВ та без введення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для отримання первинних уявлень про властивості процесу.

Посіви для визначення кількості залізоокиснюючих бактерій проводили на середовище 9К з силікагелем в якості загусника: осад з реактора розбавляли  $0,01 \text{ М}$  фосфатним сольовим буфером ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) та струшували. Посіви на чашки проводили без використання скляного шпателя. Чашки залишали на 11–12 діб при  $23\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$  в термостатній шафі, після чого підраховували кількість колоній.

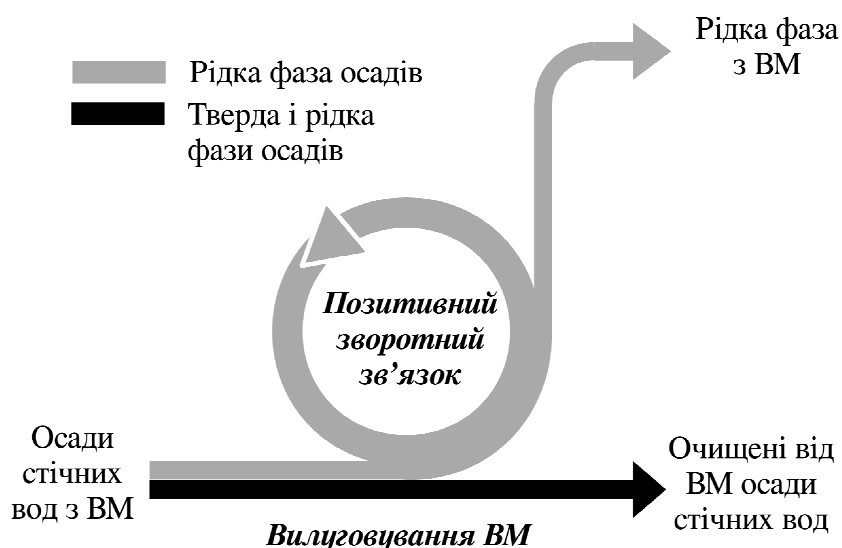


Рис. 2.2. Потоки речовин при хіміко-біологічному вилуговуванні (біовилуговуванні) ВМ з ОСВ з позитивним зворотним зв'язком.

## 2.2.9. Біологічні аналізи

### 2.2.9.1. Склад поживних середовищ для культивування бактерій

Поживні середовища для культивування бактерій готували згідно [167, 169, 221–223].

*Розчин слідових елементів [224].* Для приготування 100 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів брали: 5 г Трилону Б; 2,2 г ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 550 мг CaCl<sub>2</sub>; 500 мг FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 500 мг MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 110 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O; 150 мг CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 160 мг CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Доводили дистильованою водою, та додавали NaOH до рН 6.

*Рідке середовище Летена [167].* 100 см<sup>3</sup> середовища містить: 10 мг K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 15 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2–5 мг Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 3,5 за допомогою 1 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сольовий розчин розливали в стерилізовані жаром колби та пастеризували. Додавали 100 мг FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

*Рідке середовище Летена з NaCl [167, 225].* Готували так само, як рідке середовище Летена, але додатково вводили 1,25 об. % NaCl.

*Рідке середовище 9К [222].* Для приготування 100 см<sup>3</sup> середовища, готували 2 розчини. Розчин 1 містить: 40 мг KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 300 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10 мг KCl; 2–5 мг Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 3,5 за допомогою 1 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сольовий розчин розливали в стерилізовані жаром колби та пастеризували. Розчин 2 (об'єм 30 см<sup>3</sup>) містить 4,2 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O у 30 см<sup>3</sup> дистильованої води, рН такого розчину складає 3,5. Розчини змішували.

*Рідке середовище 9К з NaCl [222, 225].* Готували так само, як рідке середовище 9К, але додатково вводили 1,25 об. % NaCl.

*Рідке середовище Ваксмана з елементною сіркою [168, 169, 221].* 100 см<sup>3</sup> сольового розчину містить: 460 мг K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 50 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 15 мг CaCl<sub>2</sub>; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 4,2 за допомогою 0,1 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сольовий розчин розливали в стерилізовані жаром колби та тиндалізували. Паралельно цьому тиндалізували 500 мг елементної сірки.

Асептично вводили тиндалізовану елементну сірку до розчину солей.

*Тверде середовище Летена [167].* 100 см<sup>3</sup> середовища містить: 25 мг КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 75 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 15 мг Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 2 мл 10 об. % розчину FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 75 см<sup>3</sup> розчину силікагелю; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 3,5 за допомогою 1 М розчину NaOH. Поживне середовище розливали в чашки Петрі та тиндалізували.

*Тверде середовище Летена з NaCl [167, 225].* Готували так само, як тверде середовище Летена, але додатково вводили 1,25 об. % NaCl.

*Тверде середовище 9К [222].* Для приготування 100 см<sup>3</sup> середовища готували 2 розчини. Розчин 1 (об'єм 70 см<sup>3</sup>) містить: 40 мг КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 300 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10 мг Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 70 см<sup>3</sup> розчину силікагелю; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів. Встановлювали рН 3,5 за допомогою 1 М розчину NaOH. Розчин 2 (об'єм 30 см<sup>3</sup>) містить 4,2 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O у 30 см<sup>3</sup> дистильованої води, рН такого розчину складає 3,5. Розчини змішували, розливали в чашки Петрі та тиндалізували.

*Тверде середовище 9К з NaCl [22, 225].* Готували так само, як тверде середовище 9К, але додатково вводили 1,25 об. % NaCl.

*Тверде середовище Ваксмана з тіосульфатом натрію [169, 221, 223].* 100 см<sup>3</sup> середовища містить: 90 мг КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 75 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 15 мг CaCl<sub>2</sub>; 2–5 мг FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 500 мг Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O; 70 см<sup>3</sup> розчину силікагелю; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 4,2 за допомогою 1 М розчину NaOH. В якості індикатора підкислення середовища Ваксмана внаслідок життєдіяльності бактерій, при виготовленні середовища додавали 1 см<sup>3</sup> 0,1 % розчину метиленового голубого та 2 см<sup>3</sup> 0,1 % розчину метилового помаранчевого. При початковому рН 4,2 колір середовища – зелений, після підкислення внаслідок життєдіяльності бактерій – фіолетовий. Поживне середовище розливали в чашки Петрі та тиндалізували.

*Тверде середовище з глюкозою для Acidiphilium acidophilum [221].* 100 см<sup>3</sup> середовища містить: 60 мг КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>; 50 мг MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 75 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 15 мг СаСl<sub>2</sub>; 900 мг глюкози; 75 см<sup>3</sup> розчину силікагелю; 0,1 см<sup>3</sup> розчину слідових елементів; додавали дистильовану воду до об'єму. Встановлювали рН 3,5 за допомогою 1 М розчину NaOH. Поживне середовище розливали в чашки Петрі та тиндалізували.

#### 2.2.9.2. Отримання силікагелю

Для приготування твердих поживних середовищ використовували силікагель в якості загусника. Відпрацювали процедуру отримання силікагеля, яка проста та значно дешевша за вартість агара «Дифко», який традиційно використовують для середовищ з низьким рН. Процедура аналогічна роботам [167, 226–229], але має відмінності, а саме: отримували розчин силікагелю, в якому аніонні домішки замінені одним, який є аніоном кислоти, використаної для регенерації іонообмінної колонки. Концентрація такого аніону становила 80 мМ. Іонообмінну колонку завантажували іонітами, попередньо обробленими 5 % розчином хлориду натрію та дистильованою водою [215]. До 90 мас. % сильнокислотного катіоніта (КУ-2-8) додавали 10 мас. % середньоосновного аніоніта (ЕДЕ-10П). Регенерація колонки складалась з пропускання крізь неї 1 М розчин НСl «х.ч.», HNO<sub>3</sub> «х.ч.» або H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> «х.ч.» [215] до появи кислої реакції середовища в елюента. Після цього готували 10 об./об. % розчин натрієвої солі кремнієвої кислоти (натрійне рідке скло; за ГОСТ 13078-81 масова частка SiO<sub>2</sub> складає 24-36 %). Отриманий розчин підкисляли до рН не нижче 12–13, щоб не спричинити застигання розчину, і пропускали крізь колонку. Відбір елюента починали при появі в нього рН 2, і зупиняли при появі нейтрального або лужного значення рН. Після цього колонку промивали 0,1 М розчином NaOH «техн.» і дистильованою водою до появи прозорого елюента. Отриманий таким чином силікагель «прозорий як скло», має рН 1,5–1,9, його в'язкість не змінюється

помітно при зберіганні в холодильнику протягом двох тижнів. При використанні силікагеля в якості загусника поживних середовищ використовуються його здатність застигати при рН близьких до нейтральних, при нагріванні та великих концентраціях солей.

### 2.2.9.3 Виділення та дослідження бактерій

Фотографії досліджуваних бактерій виконували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (JEOL JEM-1400, «JEOL»).

*Нативні осадам стічних вод тіонові ацидофільні бактерії.* Для з'ясування наявності в ОСВ тіонових ацидофільних бактерій отримували їх накопичувальну культуру, для чого вносили ОСВ в рідке середовище Ваксмана з елементною сіркою. В якості контролю використовували стерилізоване та нестерилізоване середовище Ваксмана без внесення ОСВ. Пересівали отримані бактерії в рідке середовище Летена для перевірки, чи є отримані бактерії тіоновими залізоокиснючими. Мікроскопію та забарвлення бактерій за Грамом проводили згідно [230] (світловий мікроскоп «Микмед-2», Ломо). Проводили посіви накопичувальної культури на тверді середовища Летена, Ваксмана з тіосульфатом натрію і середовище з глюкозою для *Acidiphilium acidophilum* (раніше наз. *Thiobacillus acidophilus*).

*Нативні осадам стічних вод залізоокиснючі бактерії.* Для з'ясування наявності в ОСВ тіонових ацидофільних бактерій отримували їх накопичувальну культуру, для чого вносили ОСВ в рідке середовище Летена. В якості контролю використовували стерилізоване та нестерилізоване середовище Летена без внесення ОСВ. Для того, щоб відрізнити, чи належать нативні осадам залізоокиснючі бактерії до виду *A. ferrooxidans*, проводили необхідні фізіологічні та морфологічні дослідження [225], а саме: проводили посіви в рідке середовище Ваксмана, на тверде середовище Ваксмана, та в рідке та тверде середовища Летена та 9К з NaCl; мікроскопію та забарвлення бактерій за Грамом проводили згідно [230] (світловий мікроскоп «Микмед-



2», Ломо). Для дослідження швидкості росту нативних залізоокиснюючих бактерій проводили посів їх накопичувальної культури в рідке середовище 9К та впродовж культивування проводили посіви культуральної рідини на тверде середовище 9К. Чашки залишали на 11–12 днів при 23–28 °С в термостатній шафі (Електропід СНОЛ 35.35.35/35 з ємностями з водою), після чого підраховували кількість колоній.

#### 2.2.10. Оцінка достовірності результатів експериментів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів [168, 238].

Кількість визначень ( $n$ ) в середньому дорівнювала 3 при статистичній вірогідності  $P=0,95$ . Для оцінки достовірності розраховували стандартне відхилення середнього  $\sigma_x$  та інтервал довіри  $\mu$ .

Стандартне відхилення середнього експериментальних даних розраховували за формулою (2.2):

$$\sigma_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}, \quad (2.2)$$

де  $\sigma_x$  – стандартне відхилення, розраховане за формулою (2.3), а  $N$  - кількість повторностей досліджу:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}, \quad (2.3)$$

де  $\bar{x}$  – середнє арифметичне результатів досліджень.

Величину інтервалу довіри  $\mu$  визначали за формулою (2.4):

$$\mu = t_{P,N} \cdot \sigma_{\bar{x}}, \quad (2.4)$$

де  $t_{P,N}$  – критерій Стюдента для статистичної ймовірності  $P = 0,95$  та кількості дослідів  $N$ .

Результати експериментів записували у вигляді (2.5):

$$\bar{x} \pm \mu. \quad (2.5)$$

Для перевірки відповідності моделі адсорбції експериментальним даним використовували критерій приведенного значення  $\chi^2$ , яке позначається  $\overline{\chi^2}$ . Значення  $\chi^2$  розраховане за формулою (2.6):

$$\chi^2 = \sum_n \frac{(E_n - O_n)^2}{O_n}, \quad (2.6)$$

де  $E_n$  – експериментальне значення;  $O_n$  – обчислене значення.

$\overline{\chi^2}$  розраховували за формулою (2.7):

$$\overline{\chi^2} = \frac{\chi^2}{d}, \quad (2.7)$$

де  $d$  – кількість ступенів вільності,  $d = N - c$ ,  $N$  – кількість дослідів;  $c$  – кількість експериментальних значень, використаних для обчислення параметрів моделі.

### РОЗДІЛ 3

## ВМІСТ ТА НАКОПИЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ОСАДАХ СТІЧНИХ ВОД, ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСАДІВ

3.1. Екологічна причина накопичення важких металів в осадах побутових стічних вод

З точки зору екології [91], урбаністична екосистема настільки успішна, наскільки її структура наслідує структуру клімакських екосистем. Тому важливо шукати можливості відтворення в урбаністичних екосистемах тенденцій, наявних розвиненню природних екосистем в напрямі клімакських.

Урбаністичні екосистеми слід розглядати разом з аграрними, оскільки некоректно розглядати екосистеми без врахування середовищ на вході та виході [91]. Місто можна розглядати як екотон [91], який розвивається на межі між екосистемами з джерелами енергії у вигляді Сонця (аграрні екосистеми) та з мінеральними джерелами енергії (гірничодобувна промисловість) – природним аналогом можуть слугувати гідротермальні вентри. Місто виконує при цьому регулюючу функцію обміну речовин та енергії між цими двома екосистемами – природним прикладом екотону з чіткою регулюючою дією слугує зона термокліну стратифікованих водних екосистем. Через істотну різницю між агроекосистемами (самодостатність та великі розміри) та системами з мінеральними джерелами енергії (малі за розмірами та чисельністю популяцій), енергетичні субсидії [91] розподіляються містом нерівномірно, оскільки легше розвивати чітко локалізовані системи, ніж розподіляти субсидії по великій частині суходолу, витрачаючи значні кошти на транспортування.

Для розв'язку задач утримання біогенних елементів, замикання коловоротів елементів та збільшення запасу важливих елементів [91], які є одними з ключових властивостей клімакських екосистем, процес біологічного очищення стічних вод варто розглядати з точки зору розвитку способу [8].

Тобто активний мул вважати ґрунтом, який формується в детритному ланцюзі урбаністичної екосистеми, а біологічне очищення стічних вод – як інтенсифікацію роботи детритного ланцюга. Дійсно, в активному мулі відбувається розкладання органічних речовин, формування гумінових речовин, а також акумуляція мікро- та макроелементів, які є істотними властивостями ґрунту [211]. Приведені результати досліджень властивостей ОСВ підтверджують таку точку зору.

Виходячи з вищевказаного, раціонально розглядати очищення побутових стічних вод і наступне використання надлишкового активного мулу в якості добрива як повернення речовин та енергії (енергії, в першу чергу у вигляді сполук азоту) на рівень продуцентів агроекосистеми, тобто кроком в напрямку встановлення клімаксної урбаністичної екосистеми.

Слід відмітити, що потік речовин, який збирається в детритному ланцюзі урбаністичної екосистеми, неодмінно буде мати високий вміст ВМ через їх акумуляцію, тобто навіть міста без промислового комплексу будуть давати стічні води з підвищеним вмістом ВМ через місце людини в трофічному ланцюзі. Через те, що при переносі енергії в трофічних ланцюгах на наступний рівень ланцюга переходить 10–20 % енергії від тієї, яка поступила [91], а залишок витрачається на виконання роботи (в першу чергу як споживання вуглеводів з виділенням вуглекислого газу), то розглянутий детритний ланцюг відрізняється від природних меншою кількістю вуглецю. Як наслідок цього збільшуються концентрації інших елементів в перерахунку на суху речовину.

Подібну аргументацію можна прикласти до природних екосистем. Для них, окрім високого коловороту елементів, характерна також висока буферна ємність, в тому числі за рахунок того, що рівноважним станом катіонів металів є малорозчинні та малодисоціюючі сполуки. Оскільки природний детритний ланцюг займає велику площу, поява ділянок поверхневого шару ґрунту з настільки високими концентраціями металів, щоб долалась

резистентна стійкість системи, практично неможлива. З іншого боку, цілеспрямоване використання добрив призводить саме до цього, оскільки в даному разі як раз створюються локальні ділянки з підвищеним вмістом елементів. Враховуючи, що осад цінний саме як ґрунтоутворююча речовина, такий стан речей призводить до протиріччя, розв'язок якого потребує зниження концентрацій ВМ в твердій фазі осадів.

Таким чином, екологічна причина накопичення важких металів в осадах стічних вод зводиться до такого формулювання. Урбаністична екосистема є екотонем. Тверда фаза ОСВ є ґрунтом, який формується на станціях очищення. Такий ґрунт має ту ж кількість мікроелементів, що і природний, але відрізняється від нього через наступні причини: 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 в матриці твердої речовини у детритному ланцюгу урбаністичної екосистеми додатково зменшується. При цьому існують відхилення, зокрема для елементів, які є не тільки біогенними, а також відіграють структурну роль у ґрунтах.

Питання про ВМ ефективніше за все розв'язувати в тій частині системи, де їх концентрація найбільша, а кількість забрудненої ними речовини найменша, і речовина доступна до переробки – це потік аеробно чи анаеробно стабілізованого надлишкового активного мулу. Це може бути досягнуто за допомогою вилуговування ВМ, тобто хімічним розділенням. Основною проблемою при цьому є великі об'єми ОСВ, які слід обробляти, і тому реагентні методи в цьому випадку будуть економічно недоцільними. Якщо вдасться ефективно проводити виділення металів з отриманої в результаті вилуговування рідкої фази, то місто отримає можливість розподіляти субсидії між агроекосистемами та горнодобувною

промисловістю, що особливо стосується металів, запаси яких вичерпуються [232].

### 3.2. Технологічна причина накопичення важких металів в осадах стічних вод

Дослідимо накопичення ВМ в активному мулі (АМ) (рис. 3.1), для чого розглянемо стаціонарний стан системи «аеротенки–вторинні відстійники–регенератори» (рис. 3.2), а саме: біомасу АМ ( $M$ , вимірюється як маса) та деякого ВМ' ( $P^\infty$ , вимірюється як маса або кількість речовини). Оскільки вміст ВМ в АМ дуже малий, розглядатимемо метали окремо один від одного, але за допомогою однакового аналізу. Тому в цьому підрозділі говоритимемо про стаціонарний стан деякого ВМ' в системі.

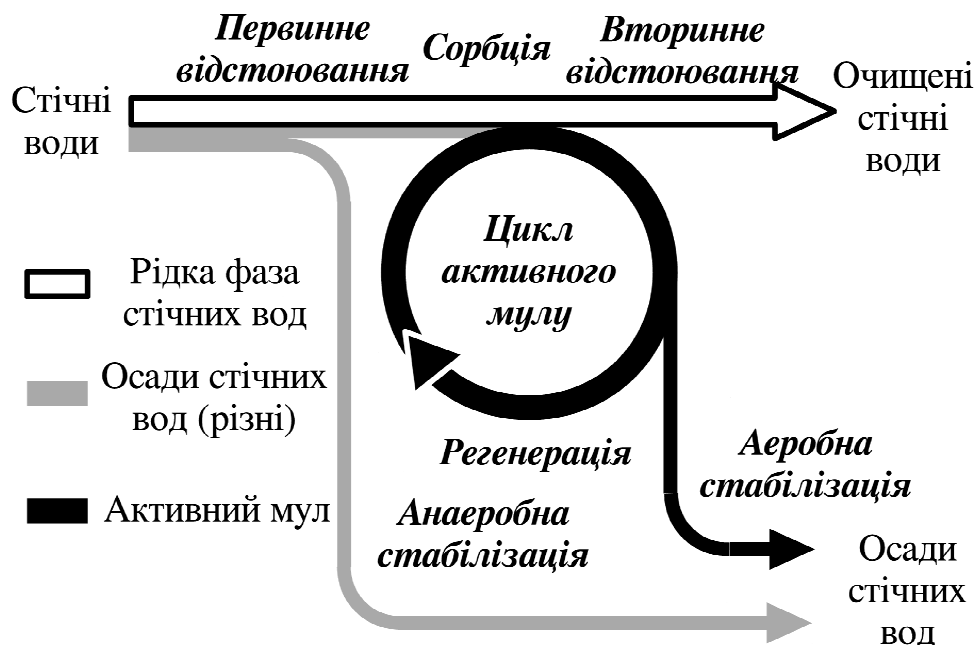


Рис. 3.1. Спрощена схема очищення стічних вод на БСА м. Києва

Впродовж очищення стічних вод в аеротенках, органічні та неорганічні домішки сорбуються АМ, тобто АМ отримає  $m$  додаткової маси твердих

речовин і  $p$  додаткової кількості  $BM'$ . АМ після вторинних відстійників розподіляється між регенерацією та аеробною стабілізацією з коефіцієнтом  $R$  ( $0 \leq R < 1$ ), який впливає однаково на  $BM'$  і біомасу АМ. Оскільки метали зберігаються впродовж очищення стічних вод [92, 107, 109], а біомаса АМ  $R(M+m)$  – ні, тому при регенерації біомаса буде частково розкладена до стаціонарного для неї значення  $M$ . Отже, кількість  $P^\infty$   $BM'$  в масі  $M$  мулу задається формулою (3.1), яка є сумою нескінченної геометричної прогресії зі знаменником прогресії  $R$ , що відомо з загального курсу математики, але додатково домножена на  $R$ . Останнє додаткове множення в (3.1) вказує, що значення  $P^\infty$  – це кількість  $BM'$  в регенованому АМ, яка потрапляє до контактної частини аеротенків (де відбувається змішування АМ зі стічними водами). В контактній частині аеротенків кількість  $BM'$  становить  $(P^\infty + p = P^\infty/R)$ , і не змінюється в стаціонарному стані системи, оскільки метали зберігаються [233].

$$P^\infty = \frac{Rp}{1-R}. \quad (3.1)$$

Частина АМ, відібрана на аеробну стабілізацію, тобто НАМ, має біомасу  $(1-R)(M+m)$ , а кількість  $BM'$  в ній –  $(1-R)(P^\infty + p)$ . Протягом аеробної стабілізації, маса НАМ зменшується з множником  $\kappa$ , тобто  $(1-R)(M+m) \rightarrow \kappa(1-R)(M+m)$ . Тоді молярну концентрацію  $BM'$  в аеробно стабілізованому НАМ можна подати за допомогою формули (3.2).

$$C^\infty = \frac{(1-R)(P^\infty + p)}{\kappa(1-R)(M+m)} = \frac{P^\infty + p}{\kappa(M+m)}. \quad (3.2)$$

Цей результат можна отримати за допомогою наступної простішої аргументації. В рівноважному стані ні маса  $M$  АМ, ні кількість  $P^\infty$   $BM'$  в АМ не змінюються. Тому кількість  $p$   $BM'$ , яка видаляється зі стічних вод, міститиметься в біомасі  $((1-R)(M+m) = m)$  НАМ, відібраного на аеробну

стабілізацію. Але така аргументація не вказує істотність рециркуляції АМ – остання дає велику долю ВМ', що надходять до контактних резервуарів [96, 100, 234].

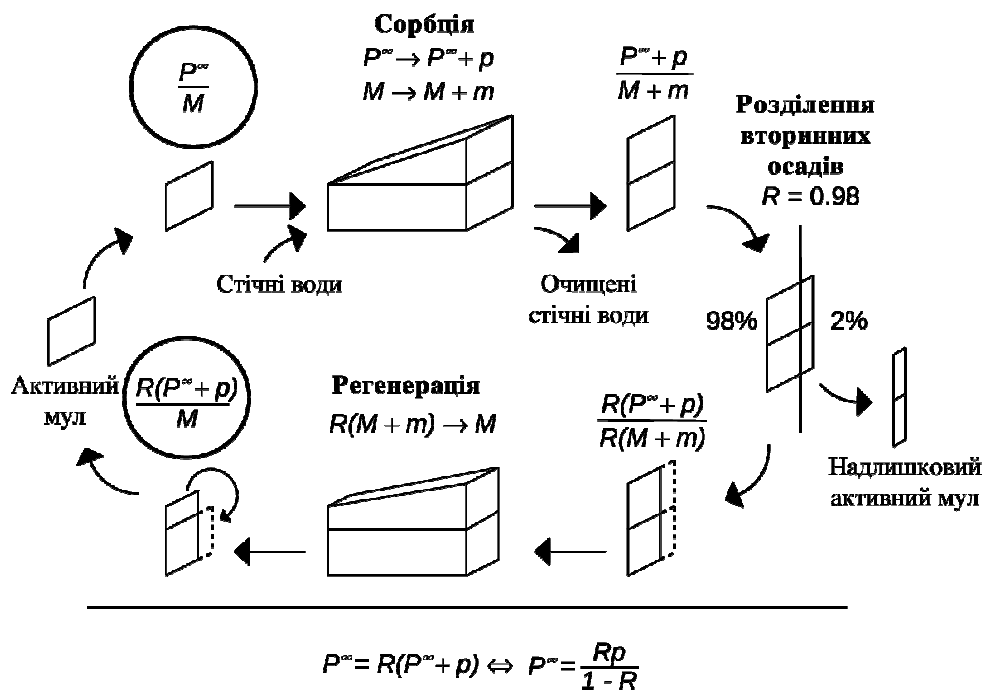


Рис. 3.2. Представлення потоків важких металів та біомаси активного мулу при очищенні стічних вод в аеротенках

У випадку БСА, добові маси Fe та Cr, які приходять на станцію, становлять 1650 та 26,25 кг, якщо прийняти середню кількість стічних вод 0,75 млн. м<sup>3</sup>, і взяти середні надходження цих металів. Кількості цих металів, які не очищаються, становлять 292,5 та 3 кг відповідно. Оскільки не було надано дані щодо видалення металів у первинних відстійниках, скористаємось літературними даними. Видалення Cr в первинних відстійниках становило 50% у [92], 40% у [235], приблизно 61% у [101], та 28–63% у [236] – оберемо значення 45%; а для видалення Fe – приблизно 45% у [101]. Тоді кількості Fe та Cr, які видаляються зі стічних вод в аеротенках можна оцінити як  $(1650 \cdot (1 - 0,45) - 292,5) = 615$  кг та  $(26,25 \cdot (1 - 0,45) -$



3) = 11,4) кг відповідно. Останні значення відповідають параметру  $p$  для цих металів. Коефіцієнт  $k$  для аеробної стабілізації у БСА складає 0,81. Додатково приймемо, що значення  $m$  достатньо мале в порівнянні з  $M$ , де  $M=6000$  тонн твердих речовин, які відділяються щодня у вторинних відстійниках. Тоді розраховані за формулою (3.2) значення масових концентрацій для Fe та Cr є наступними: 6325 та 117 мг/кг. Виміряні значення становили 9960 та 109 для Fe та Cr. Беручи до уваги, що потік речовин у аеробних стабілізаторах було істотно спрощено, можна розглядати отримані результати як достатні для отримання оцінок концентрацій металів у ОСВ.

3.2.1. Оцінка видалення важких металів у процесах очищення стічних вод

Значення параметра  $p$ , який характеризує видалення ВМ' мулом, можна вважати емпіричним, але також можна отримати на основі інших параметрів, якщо для конкретних станцій очищення їх буде легше виміряти. Наприклад, за допомогою константи розподілу  $K_D$  [93, 237] для ВМ' між твердою та рідкою фазами АМ. Для цього спочатку врахуємо, що загальний об'єм стічних вод (окремий об'єм  $V_O$ ) та АМ (окремий об'єм  $V_{AM}$ ) ділиться у вторинних відстійниках з коефіцієнтом  $S=0,5$ , який є аналогом коефіцієнта  $R$ . Тоді, схоже до вищеописаного, можна отримати формулу (3.3) для кількості  $q^\infty$  ВМ' у рідкій фазі АМ.

$$q^\infty = \frac{Sq}{1-S} = \frac{S(T-p)}{1-S}, \quad (3.3)$$

де  $q$  – кількість ВМ', яка не сорбована зі стічних вод у контактних резервуарах. Тут також використано заміну  $q = T-p$ , де  $T$  – загальна кількість ВМ', що надходить до аеротенків зі стічними водами. Можна також записати  $K_D$  у явному вигляді (3.4) з використанням розглянутих параметрів.

$$K_D = \frac{C_{solid}^{Met}}{C_{liquid}^{Met}} = \frac{P^\infty + p}{M + m} \cdot \frac{V_{AM} + V_O}{q^\infty + q}. \quad (3.4)$$

Якщо замінити  $P^\infty$  та  $q^\infty$  їх виразами з формул (3.1) та (3.3), і переписати формулу (3.4) так, щоб явно описати параметр  $p$ , то отримаємо формулу (3.5).

$$p = \frac{K_D}{K_D + \frac{1-S}{1-R} \cdot \frac{V_{AM} + V_O}{M + m}} \cdot T. \quad (3.5)$$

Формула (3.5) є інтегралом для моделі [237]. Вона працює як для реакторів витіснення, так і для реакторів змішування, оскільки для процесів очищення стічних вод розглядається ефективно  $K_D$ . Останнє залежить від властивостей твердих речовин та способу їх відділення при роботі станцій очищення. Відомо, що більшість ВМ зв'язані з твердими частками в стічних водах [238, 239], і їх видалення відповідає видаленню БСК та наступному відділенню очищених стічних вод від АМ. Наприклад, у [240] вказують, що система очищення з активним мулом і мембранні біореактори не відрізнялись істотним чином в глибині видалення ВМ, але мембранні реактори давали дещо кращий результат, оскільки краще відділяли тверді речовини. Загалом, відомо, що видалення та розподіл ВМ як такі залежать від вмісту твердих речовин та їх властивостей [239, 241, 242], особливо від позаклітинних полімерних речовин мікроорганізмів мулу [243]. Для Бортницької станції аерації розрахунок за формулою (3.5), проведений аналогічно попередньому підрозділу, а також використовуючи отримані експериментальні дані для  $K_D$ , дає значення 600 кг за добу для Fe проти 615 з наданих даних; для Cr – >8,5 кг за добу проти 11,4.

Простота та описовий характер вищевказаних формул (3.1, 3.2, 3.5), а також їх пряме виведення дає можливість змінювати їх з метою кращого

опису відмінних процесів очищення стічних вод. Зміст формул полягає в тому, що у них відображена залежність потрібних величин від явно відомих (регульованих) параметрів очищення стічних вод ( $R, S, T, M, V_O, V_{AM}$ ), а також від величин  $K_D$ , які усереднено відображають хімічні властивості системи. Величина  $m$  є емпіричним параметром, в якому заховане часткове розкладання БСК зі стічних вод під час сорбції речовин в контактних резервуарах. Але для традиційних систем очищення стічних вод з активним мулом і за нормальних значень віку активного мулу цим можна знехтувати [244].

Слід зазначити, що отриманий результат (3.5) є еквівалентним до Ленгмюрівської моделі адсорбції [112, 113, 122], але має деякі відмінності. Він записаний як залежність від загальної кількості введеного ВМ  $T$ , а також в ньому використано константи розподілу ВМ між фазами  $K_D$  (дм<sup>3</sup>/кг). Звичайний запис Ленгмюрівської моделі застосовує константу стійкості комплексів  $K$  (дм<sup>3</sup>/моль) (3.6):

$$K = \frac{[p]}{[q] \cdot [S_0]}, \quad (3.6)$$

де  $[S_0]$  – концентрація вільних центрів адсорбції твердої фази ОСВ, моль/дм<sup>3</sup>;  $[p]$  – концентрація адсорбованого ВМ, моль/дм<sup>3</sup>;  $[q]$  – залишкова концентрація ВМ у рідкій фазі ОСВ, моль/дм<sup>3</sup>.

Відомо [122], що константа розподілу між фазами  $K_D$  є наближеною величиною, і, строго кажучи, не відповідає певній моделі. Її зміст полягає в тому, що додатково введений адсорбат розподіляється між адсорбентом і рідкою фазою згідно величини  $K_D$ , але ця константа ніяк не враховує зміну концентрації вільних центрів адсорбції. Таким чином, адсорбат і рідка фаза ніколи не насичуються введеною речовиною, чого не може бути. Але для питання розподілу ВМ між фазами ОСВ чи АМ таке уявлення достатнє, оскільки концентрації ВМ дуже низькі. А через те, що виміряти

концентрацію вільних центрів адсорбції в осадах практично неможливо, запропонований опис є найпростішим підходом до прогнозування видалення ВМ з рідкої фази стічних вод.

Відповідність отриманої формули (3.5) Ленгмюрівській моделі адсорбції покажемо із рівняння (3.6), використавши введені раніше позначення для сорбованої кількості ВМ  $p$  (моль) та несорбованої  $q$  (моль), які у сумі дають загальну кількість ВМ, яка надходить до аеротенків  $T$  (моль). Також врахуємо накопичення ВМ у рідкій (3.3) та твердій (3.1) фазах АМ. При цьому залишимо позначення  $[S_0]$  для концентрації вільних центрів адсорбції. Таким чином, рівняння (3.6) запишемо у вигляді (3.7). Далі спростимо до вигляду (3.8), використавши рівняння  $q = T - p$ . У використанні останньої рівності полягає відмінність у вигляді отриманого рівняння в порівнянні зі звичайним виглядом рівняння Ленгмюрівської адсорбції. Останнє отримують при використанні рівняння  $[S_{\Sigma}] = [S_0] + [p]$ , де  $[S_{\Sigma}]$  – загальна концентрація центрів адсорбції.

$$K = \frac{(P^{\infty} + p)/(V_{AM} + V_O)}{((q^{\infty} + q)/(V_{AM} + V_O)) \cdot [S_0]}, \quad (3.7)$$

$$p = \frac{K}{K + \frac{1-S}{1-R} \cdot \frac{1}{[S_0]}} \cdot T. \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) отримано з використанням Ленгмюрівської моделі адсорбції без будь-яких спрощень. Воно відрізняється від запропонованого (3.5) використаними константою та концентрацією вільних центрів адсорбції. Спрощення для опису сорбції ВМ активним мулом полягає у використанні  $K_D$ , а отже і припущення про сталу концентрацію вільних центрів адсорбції (3.9), при цьому використовують інші одиниці розмірності, згідно одиниць розмірностей констант, які характеризують фізико-хімічну рівновагу системи «ВМ-АМ».

$$[S_0] \rightarrow \frac{M + m}{V_{AM} + V_O}. \quad (3.9)$$

Загальна концентрація центрів адсорбції для Ленгмюрівської моделі вочевидь пропорційна масі адсорбенту, що і використано. Тому використання констант розподілу металів між фазами  $K_D$  дає правильні результати і широко використовується при дослідженні здатності осадів зв'язувати ВМ.

### 3.2.2. Оцінка накопичення важких металів в осадах стічних вод

Потік ВМ і їх концентрації в одиниці маси АМ відповідають коефіцієнту розподілу  $R$ . Для того, щоб це показати, введемо коефіцієнт розкладання  $\bar{\kappa}$ , за допомогою якого врахуємо розкладання БСК при регенерації, так само як попередньо було введено коефіцієнт  $\kappa$  для аеробної стабілізації. Знову для простоти знехтуємо розкладанням БСК протягом сорбції речовин зі стічних вод в контактних резервуарах. Коефіцієнт  $\bar{\kappa}$  потрібен для введення відношення в перетворення біомаси  $R(M+m) \rightarrow M$ , яке відбувається з речовинами АМ при регенерації, тобто отримаємо ( $\bar{\kappa}R(M+m)=M$ ), що можна переписати у вигляді (3.10).

$$M = \frac{\bar{\kappa}Rm}{1 - \bar{\kappa}R}. \quad (25)$$

Різниця у вигляді між формулами (3.1) та (3.10) вказує на відмінність між концентраціями ВМ в біомасі мулу в різних системах очищення стічних вод [108], а саме: якщо записати формулу для концентрації ВМ в біомасі, яка контактує зі стічними водами, як  $P^\infty/M$  і підставити замість  $P^\infty$  та  $M$  їх опис з формул (3.1) and (3.10), то отримаємо формулу (3.11).

$$\frac{P^\infty}{M} = \frac{Rp}{1-R} \cdot \frac{1-\bar{\kappa}R}{\bar{\kappa}Rm} = \frac{p}{m} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{1}{\bar{\kappa}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{1-R} \right]. \quad (3.11)$$

З формули (3.11) можна побачити, що, якщо параметр  $R$  зробити меншим (тобто відбирати більшу кількість НАМ), а параметр  $\bar{\kappa}$  утримувати сталим, тобто якщо біомасу вберігати від розкладання в системі, то загальна концентрації ВМ в біомасі системи буде меншою. З іншого боку, якщо  $R$  утримувати сталим, але подовжити регенерацію, тобто зробити  $\bar{\kappa}$  меншим, тоді концентрації ВМ в біомасі системи буде більшою. Наприклад, в біофільтрах чи мембранних реакторах обидва параметри  $R$  та  $\bar{\kappa}$  підтримуються для більшого розкладання БСК, і тому концентрації ВМ будуть більші в біомасах з цих систем, в порівнянні зі звичайною системою з активним мулом, як було експериментально встановлено в [108]. Але малоймовірно, що це істотно впливатиме на концентрації ВМ у стабілізованих та зневоднених осадах, оскільки переважно видаляються метали, які вже сорбовані твердими речовинами у стічних водах [238]. Тверді речовини, як правило, розкладаються максимально на станціях очищення стічних вод, або будуть розкладені при можливому подальшому використанні ОСВ в якості добрива. Тому, для досягнення мети збереження органічних речовин зі стічних вод [245, 246], слід врахувати можливість однаково високих молярних концентрацій ВМ, які можуть бути досягнуті при використанні ОСВ в якості добрива.

### 3.3. Наслідки з отриманих причин накопичення важких металів в осадах стічних вод

Існує загальноприйнята точка зору, що вік активного мулу впливає на накопичення ВМ в АМ, або ОСВ. Досліди, які на це вказують, приймали за наявне вміст ВМ в мулі, який досліджували за допомогою введення

додаткових кількостей ВМ [247, 248]. Можна побачити, що загальні концентрації металів є вищими за введені, особливо для  $\text{Cu}$  [248]. Зрештою, загальний вміст металів в ОСВ стає вищим з зі збільшенням віку мулу [109, 247, 248]. Це можна побачити як різницю в загальному вмісті металів в біомасі з реакторів з істотно відмінними параметрами гідравлічного утримання твердих часток [108].

Таким чином, формули (3.1, 3.5, 3.11) відображають важливий механізм за загальноновживаним уявленням, що вік активного мулу істотно впливає на накопичення ВМ в ОСВ [108, 109, 235, 240]. Але також існує справжній ефект віку мулу на накопичення ВМ, який діє через видалення БСК зі стічних вод. Видалення ВМ зі стічних вод, якщо вимірювати різницю між їх притоком до системи очищення і витоком з очищеною водою, не змінюється зі зміною віку мулу в межах 4–12 діб [109, 238, 242] настільки істотно, як ефект накопичення [248], а саме: десятки відсотків [109, 238, 242] в порівнянні з порядком величини [248]. Але існує кореляція щодо кращого видалення ВМ при середніх значеннях віку активного мулу для деяких ВМ [238]. 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, поглинання ВМ активним мулом та концентрація ВМ у твердій фазі АМ.

Формула (3.1) прямо відображає твердження [96, 100, 234], що ВМ накопичуються, або концентруються в потоках АМ в порівнянні з потоками стічних вод; або що системи очищення перевантажені ВМ через потоки АМ.

Після ознайомлення з проблемою слід встановити засади пошуку її розв'язку. Найбільш прямий шлях – вважати природні біологічні процеси, хоча і в великій мірі невідомі, як найпростіші в їх використанні. Дійсно, такий спосіб було використано в розвитку процесів очищення стічних вод [8]. Приклад каналізаційної системи м. Києва, яка працює майже 120 років, є прямою аналогією такого розвитку [249]. Після встановлення наявності

великої кількості патогенних мікроорганізмів в р. Дніпро, яка використовувалась в якості джерела води для водопостачання, була збудована каналізаційна система закритого типу, тобто вона приймала лише побутові стоки, і вона досі працює як така. Перша обробка стічних вод складалась з полів зрошування. Таке використання стічних вод, найпростіше яке може бути, має пряме відношення до обробки неасимільованих речовин в природних екосистемах [91]. Тверді речовини стічних вод є основним джерелом речовини та енергії для детритного ланцюга ґрунту, на рівні з рослинними рештками. Коротко кажучи, стічні води є джерелом речовини для формування верхнього шару ґрунту. Така обробка стічних вод може вважатись екологічно – але не медично – найбільш простою і вигідною для малих селищ, оскільки даватиме найбільший коловорот елементів в системі, що є властивістю клімакських екосистем [91]. Але розвиток міста спонукав інтенсифікацію процесів очищення стічних вод, що було реалізовано за допомогою використання біофільтрів. Останні засновані на утворенні біоплівки, яке розглядається як давній природний процес, який в своєму розвитку дає початок екологічній сукцесії, одним з кроків якої є утворення ґрунту. З подальшим розвитком урбанізації було збудовано систему очищення стічних вод з аеротенками з активним мулом, які утворили БСА. Очищення стічних вод в системах з активним мулом може розглядатись як спосіб контакту та розкладання неасимільованих речовин в ґрунті, який постійно формується на станції очищення. Процес при цьому інтенсифіковано шляхом диспергування ґрунту у воді та аерації для створення великої площі контакту твердої, рідкої та газоподібної фаз. Дійсно, саме таким чином евристично пояснюють роботу аеротенків [8].

Місце очищення стічних вод може розглядатись як детритний ланцюг урбаністичної екосистеми. Положення останньої в біомах, а наразі і в біосфері, може розглядатись як екотон [91] між агроекосистемами та промисловими комплексами. Такий екотон розвивається завдяки змішуванню



потоків енергії та речовин з різних джерел на вході, але наразі повертає в середовище на виході дужебагато забруднень. Ефективне розділення важких металів і поживних речовин дозволить припинити практику поводження з ОСВ як з відходом, або утилізувати їх з ризиком для здоров'я населення. Натомість, урбаністична екосистема як екотон отримає змогу розподіляти речовину між агроекосистемами та промисловим комплексом, створюючи замикання потоку елементів, і таким чином їх коловорот, досягаючи при цьому стабільного розвитку.

Вище було встановлено два основних механізми, які відповідають за накопичення металів в осадах стічних вод, і які є вочевидь різними. Перший, випадок утворення біологічних відходів та їх інтенсифікованого розкладання, дає високий вміст металів через концентрування, оскільки втрачається в цих процесах здебільшого лише вуглець, який створює матрицю твердої речовини. Другий, випадок технологічного накопичення, відрізняється від першого, оскільки пояснює накопичення металів саме в типових процесах очищення стічних вод, а саме: метали накопичуються у потоках речовин на станціях очищення [96, 100, 234], оскільки, будучи адсорбованими нарощеною біомасою мулу, циркулюють у системі.

Використання добрив в сільському господарстві як таке основане на введенні в ґрунт контрольованих надлишкових кількостей необхідних речовин чи елементів. В такому випадку найбільш примітивний шлях досягнення стабільного розвитку полягає в розміщенні ОСВ в дуже малих кількостях на великій площі. Але такий підхід очевидно неприйнятний з багатьох точок зору. Більш того, сама природа урбаністичних екосистем, на додачу до вищевказаного, і на відміну від міст до індустріальної революції, полягає в тому, що побутові стічні води додатково можуть містити побутову хімію, яка крім того міститиме більшу частку ВМ в порівнянні з їжею, але змішується з неасимільованими речовинами в стічні води. Скидання в міську каналізацію попередньо очищених промислових стічних вод ще більше

погіршує стан проблеми, оскільки збільшує кількість металів [155].

З точки зору технології, станції очищення стічних вод здебільшого засновані на двох технологічних операціях, а саме: розкладання органічних речовин із наростанням біомаси активного мулу та розділення твердої і рідкої фаз. Тому пряме включення способу виділення ВМ з ОСВ мусить бути заснованим на використанні лише цих можливостей. У відповідність цьому, способи видалення металів з ОСВ засновані на хімічному або біологічному вилуговуванні ВМ з ОСВ [37, 38], тобто екстракції ВМ з твердої фази ОСВ в рідку. Остання відділяється, і в результаті утворюються очищена тверда фаза та збагачений металами екстракт. Вилуговування засновується на підкисленні ОСВ шляхом додавання кислоти або її утворення бактеріями з дешевих субстратів. Біологічне вилуговування дозволяє зменшити витрату реагентів в порівнянні з хімічним, оскільки екстракція досягається за більших рН, ніж при хімічному, а отже слід витратити менше реагентів. Але досі біовилуговування є достатньо витратним, щоб бути використаним на великих станціях очищення стічних вод. Додатковим позитивним результатом використання такого методу є зменшення кількості патогенних мікроорганізмів в ОСВ через дію низького рН середовища.

Інша можливість розділення металів і твердої фази полягає в осаджуванні металів та розчиненні органічних речовин за високого лужного рН середовища [11, 16], яке сприяє розчиненню фульвокислот, денатурації білків та гідролізу вуглеводів. Повторно використати ці розчинені органічні речовини в якості адсорбента при очищенні стічних вод є мало можливим, але, оскільки за такої обробки біологічні та хімічні токсиканти добре знешкоджуються, такий екстракт може бути використаний в якості допоміжного реагента в процесах очищення стічних вод нижчеописаним чином. Таким способом можна розкладати лише дуже концентровані речовини, оскільки тоді досягатиметься мала витрата реагентів. Тобто слід обробляти ОСВ, який містить значно вищі концентрації металів, ніж

зазвичай, отримуючи осади гідроксидів металів, який легко виділити через те, що осадження відбувалось за великих концентрацій металів та лугу. Екстракт органічних речовин з високим рН може бути отриманий в малих кількостях в порівнянні з потоками речовин через станції очищення, і тому може бути використаний для коригування рН в процесах очищення, якщо не для самих процесів в контактних резервуарах, то для осадження металів з кислих екстрактів, отриманих в процесі вилуговування/біовилуговування ВМ з ОСВ. Останнє варто виконувати аналогічно адсорбції речовин як при очищенні стічних вод. Оскільки на станціях очищення осади є постійно отримуваним адсорбентом, для цілей обробки кислих екстрактів мусять використовуватись тільки вони. Окрім цього, розкладання органічних речовин сприяє виділенню амонійного азоту, що створює буфер рН, який можливо використати при підвищенні рН під час адсорбції металів з кислих екстрактів.

Таким чином, існує достатньо технологічних операцій, всі з яких прості і засновані на доступних на станціях очищення способах, щоб розглянути можливе очищення стічних вод, яка покликана не лише отримати чисті зворотні води, а також органічне добриво та концентрований кислий екстракт металів або осад гідроксидів металів. Таке очищення стічних вод може бути оформлена аналогічно до процесів рафінування з базовими кроками:

- переносу металів з рідкої фази в тверду шляхом адсорбції за нейтральних рН;
- зворотного транспорту металів за кислого рН;
- розчинення частини органічних речовин і осадження металів у вигляді гідроксидів за сильнолужного рН.

Після традиційного очищення стічних вод, наступні операції слід застосовувати для виділення металів, в якій кожний наступний крок відбувається за більших концентрацій металів та менших кількостей оброблюваної речовини. Очищені ОСВ можуть бути отримані після

вилуговування ВМ з аеробно чи анаеробно стабілізованих осадів. При цьому вилуговування спричинить не лише виділення металів, а також розкладання токсичних органічних речовин і патогенних мікроорганізмів. Обробка кислого екстракту металів може бути досягнута за допомогою адсорбції на частині стабілізованих осадів з додаванням сильнолужного екстракту органічних речовин, як описано вище. Отримана в цій операції рідка фаза може направлятися на обробку до попередніх споруд. Отриманий сильно забруднений ОСВ може бути розкладений додаванням луку, з утворенням осаду гідроксидів металів у великих кількостях в порівнянні з кількістю оброблюваної речовини, і може бути використаний для регенерації металів. Сильнолужний органічний екстракт може бути використаний для регуляції попередніх кроків адсорбції ВМ.

Слід зазначити, що, враховуючи здатність осадів загнивати, очищену від ВМ тверду фазу ОСВ можна не обробляти лугом для її нейтралізації, а залишати саму на себе до того часу, поки не почнуть діяти амонійна та карбонатна буферні системи. Вилуговування металів в такому випадку слід проводити з якнайменшим використанням реагентів, оскільки додані кислоти будуть частково залишатись у зв'язаній з твердою фазою воді і негативно впливатимуть на властивості ОСВ як добрива. Тому саме біовилуговування ВМ є кращим варіантом, ніж хімічне вилуговування, оскільки використовує менше реагентів.

### 3.4. Результати досліджень вмісту елементів в осадах стічних вод

#### 3.4.1. Попередні дослідження вмісту елементів в осадах стічних вод

Вологість та зольність досліджуваних осадів приведена в табл. 3.1. Слід відмітити зміну зольності осадів при їх зберіганні на мулових полях. ЗОСВ по цьому показнику ближчий до ґрунту, в той час як аеробно стабілізований осад – до органічних добрив [4]. ХСК ОСВ складав  $2725 \pm 100$  мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, а за оцінкою [3] мусить бути менше за 14000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Вміст елементів в осадах стічних вод зручно порівняти з нормативними показниками та з даними елементного складу ґрунтів (табл. 3.2, для зручності розташували в порядку зростання атомного номера). Для цього використали дані допустимого вмісту елементів для осадів «групи 1» (дозволяється використання в кількостях, адекватних стандартним добривам) згідно ДСТУ 7369:2013 [67], значення ГДК елементів в ґрунтах згідно того ж стандарту, та з даними вмісту елементів в сільськогосподарських ґрунтах України [250].

Таблиця 3.1

**Вологість та зольність досліджуваних осадів, %**

Показник	Зневоднені осади		Аеробно стабілізовані осади
	2009 р	2010 р	
Вологість	63,5 ± 1,1	59 ± 7	98,6 ± 0,3
Зольність	50,5 ± 2,5	43 ± 1	27,4 ± 0,7

Приведене порівняння фактичного вмісту металів в ОСВ з нормативними даними показує, що останні як такі розроблялись для того, щоб забезпечити можливість використання осадів в якості добрива, тому за вмістом багатьох ВМ (окрім Sr і Cd) досліджуваний аеробно стабілізований осад задовольняє вимогам стандарту.

Проте вологість осадів зростає при їх зберіганні (при утворенні зневодненого осаду, що відбувається на мулових полях), і так само зміниться в разі їх сільськогосподарського використання. Це спричинено розкладанням вуглецевої матриці речовини, і в результаті ОСВ за твердими речовинами перестає задовольняти вимогам стандарту за більшістю ВМ (окрім Mn і Co). Таке явище вочевидь ставить під сумнів зміст стандартизації складу ОСВ з низькою зольністю (не витриманих на мулових майданчиках тощо) і лише ускладнює проблему використання ОСВ. Відомо, що його неконтрольоване використання в якості добрива пов'язує з виникненням хронічних захворювань [28, 30], що може спонукати появу повної законодавчої

заборони подальшого використання осадів [70].

Слід відмітити, що дані ГДК ВМ в ґрунті пов'язані зі значеннями кларків елементів в земній корі [251], а не в сільськогосподарських ґрунтах, і тому мають вищі показники, ніж фактичний вміст елементів в ґрунтах. З іншого боку очевидно, що саме останні слід використовувати в якості цільових значень, яких слід досягти в ОСВ після зростання їх зольності до 50 %.

Таблиця 3.2

**Вміст елементів у зневоднених осадах стічних вод та аеробно стабілізованих осадах стічних вод в порівнянні з нормативними показниками та даними щодо вмісту елементів в сільськогосподарських ґрунтах України, мг/кг сухої речовини**

Елемент	Зневоднені осади		Тверда фаза аеробно стабілізованих осадів	ДСТУ 7369:2013	ГДК елементів в ґрунті	Вміст елементів в ґрунті [250]
	2009 р.	2010 р.				
Cr	1150	840	150	100–400	100	75
Mn	420	550	130	250–750	—	630
Fe	12000	15500	7000	—	—	22600
Co	4,8	7,3	2,4	5–20	30	8,7
Ni	80	90	25	50–75	50	26
Cu	650	550	175	100–300	100	14,5
Zn	1250	1400	1000	300–1000	300	53
Ga	21	25	7,5	—	—	9,8
As	2,8	4	2,4	—	2	6,5
Se	3,2	4	—	—	—	0,35
Rb	6,4	7	5	—	—	69
Sr	280	280	135	50–70	—	100
Ag	20	32	—	—	—	0,038
Cd	26	18	6	3–5	3	0,17
Ba	620	750	225	—	—	380
Tl	0,14	0,18	—	—	—	0,12
Pb	335	250	60	100-200	100	17
U	8	11	4,25	—	—	0,52

### 3.4.2. Вміст елементів у надмуловій воді

Вологість НВ складала  $98,32 \pm 0,05$  %, зольність –  $32 \pm 3$  %. Значення рН складало  $7,0 \pm 0,2$ , а окисно-відновний потенціал –  $-122 \pm 10$  мВ. Зольність НВ виявилась нижчою, ніж в середньому в ґрунтах, що характерно для осадів стічних вод [4].

Результати досліджень вмісту елементів приведено в табл. 3.3 (для зручності елементи розташували в порядку зростання атомного номера) та проведено порівняння з середнім валовим вмістом металів в сільськогосподарських ґрунтах України [250]. Крім того, використано нормативи для осадів стічних вод «групи 1» (використання в дозах, адекватних стандартним добривам) згідно діючого стандарту ДСТУ 7369:2013 [67], та колишніх норм, тобто ГОСТ 17.4.3.05-86 [68]. В останніх обмеження на використання осадів засновуються на санітарних нормах і правилах 2264-80, 4433-87, 3210-85. Окремий інтерес мають значення концентрацій ВМ в рідкій фазі НВ, оскільки можуть розглядатись як значення для водної витяжки твердої фази НВ; для їх отримання слід урахувати вологість НВ. Для Mn, Co, Cu, Zn такі значення потрапляють в межі концентрацій обмінних форм цих металів в ґрунтах України [252], які мають такий же порядок, як і вимоги санітарних норм і правил відносно них. Але слід зазначити, що обмінні форми визначаються в слабокислій витяжці ґрунту (рН=5, суміш  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Слід відмітити результати розподілу Na та K між фазами НВ. Причина вищих концентрацій цих металів в супернатанті від центрифугування, ніж в нерозділеній НВ, полягає в тому, що вони знаходяться переважно саме в рідкій фазі НВ, яка не асоційована з твердими речовинами і займає менше 100% загального об'єму НВ. Окрім дослідженої рідкої фази осади містять різним чином зв'язану з твердою фазою воду [12, 218], зокрема капілярно зв'язану [113]. Така вода містить більше двозарядних катіонів, ніж однозарядних, оскільки системи подібні осадом стічних вод мають велику

кількість іонних адсорбційних центрів, а також тому, що може відбуватись неспецифічна адсорбція [112].

Таблиця 3.3

**Вміст елементів у надмуловій воді, мг/кг сухої речовини**

Елемент	Тверда фаза	Рідка фаза*	ДСТУ 7369: 2013	ГОСТ 17.4.3.05-86	Вміст елементів в ґрунті [250]	$K_d^{**}$ , дм <sup>3</sup> /кг
Li	2,1	0,36	—	—	12,8	352
Na	—	5060	—	—	4925	—
Mg	3900	1500	—	—	5400	157
Al	5300	<150	—	—	45900	—
K	—	5060	—	—	15400	—
Ca	35750	3850	—	—	11900	550
Cr	80	<0,6	100–400	6	74,7	>8000
Mn	195	3,0	250–750	—	630	3880
Fe	7700	65,5	—	—	22575	6990
Co	2,25	0,18	5–20	5	8,7	748,5
Ni	20	<0,5	50–75	4	26	>2600
Cu	160	0,54	100–300	3	14,5	17800
Zn	680	0,54	300–1000	23	53	76000
Ga	7,5	0,008	—	—	9,8	57200
As	1,5	0,24	—	2	6,5	400
Rb	4,5	1,85	—	—	69	147
Sr	125	17,3	50–70	—	98	427
Ag	6,0	0,09	—	—	0,038	39600
Cd	8,9	0,011	3–5	—	0,17	49600
Ba	215	0,27	—	—	376	47600
Pb	44,5	0,030	100–200	32	17,3	89250
U	3,0	0,011	—	—	0,52	16500

\*Концентрація в рідкій фазі як сольовій витяжці з твердої фази.

\*\*Розраховані за об'ємною концентрацією елементів в рідкій фазі.

Розгляд рідкої фази НВ як водної витяжки ОСВ, витриманих на мулових майданчиках, несе інтерес як оцінка можливої поведінки досліджених осадів в разі їх використання в якості добрива. Зазначена



поведінка лужних металів у цьому випадку вказує можливість врахування об'єму деякої умовної рухомої рідкої фази при розрахунках молярних чи масових концентрацій металів у твердій фазі НВ. За таку рідку фазу в розрахунках прийняли середнє значення від умовних об'ємів ОСВ, які містять всю кількість Na або K. В такому уявленні, інша частина осаду є суттєво відмінною, тобто ці лужні метали з неї витіснені лужно-земельними. Ці дані зручні для порівняння концентрацій елементів в осадах стічних вод з природними речовинами та нормативними показниками для обмінних форм катіонів.

Зазначимо, що перерахунок має лише наближений характер, оскільки невідомо, чи дійсно лужні метали в абсолютній більшості присутні в рухомій рідкій фазі. Він дає кращі наближення до значень, які несуть інтерес, ніж пряме віднімання концентрацій або віднесення всього вмісту металів до твердої фази. Для розрахунків використано формули (3.12) та (3.13):

$$C = \frac{(C_{tot} - C_{liq} \cdot k) \cdot 100\%}{100\% - h}; \quad (3.12)$$

$$k = \frac{C_{tot}}{C_{liq}}; \quad (3.13)$$

де  $C$  – масова концентрація металів, мг/кг;  $C_{tot}$  – загальна середня між Na та K концентрація цих металів в НВ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{liq}$  – середня між Na та K концентрація цих металів в рідкій фазі НВ, мг/дм<sup>3</sup>;  $h$  – вологість НВ, %;  $k=0,76$  – емпіричний коефіцієнт.

Звертаючи увагу на концентрації металів в рідкій фазі як на дані водної витяжки, видно, що вони є відносно високими. Можна оцінити, що існує ризик невідповідності старим нормативам, пов'язаним з санітарними нормами і правилами. Наприклад, в [253] для аналізу форм металів в ґрунті використовували метод послідовної екстрації, в якому першим екстрагентом є вода. Слабокислі екстракти містили в ~5-20 разів більше металів, ніж водні

для Mn, Fe, Cu, Zn, а концентрація Pb збільшувалась в ~100–1000 разів.

Подібні результати отримують за допомогою інших методів послідовної екстракції, в яких першим екстрагентом є нейтральний слабкий розчин солей (MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub> тощо). Згідно [254] для Cu та Zn концентрації збільшуються приблизно в 10 разів між обмінною (сіль) та слабокислою витяжкою. Загалом, таке збільшення спостерігається для багатьох металів, а саме: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb [127].

### 3.5. Катіонообмінна ємність осадів стічних вод

Отримані значення концентрацій лужних металів в осаді (табл. 3.4) вказують на їх переважну присутність в рідкій фазі ОСВ. Враховуючи дані катіонообмінної ємності, можна визначити частку об'єму рідкої фази в одиниці всього осаду. Визначено, що об'ємна частка рідкої фази складає  $65 \pm 15 \%$  з даних для Na<sup>+</sup> і  $60 \pm 20 \%$  – з даних для K<sup>+</sup>. При цьому вологість ОСВ складала  $98,68 \pm 0,05 \%$ . Таким чином, рідка фаза із дослідженими властивостями складала менше 80 % об'єму ОСВ, а решта – зв'язана з твердими речовинами осадів рідина, яка містить в тому числі неспецифічно адсорбовані речовини. Враховуючи ці дані, можна розрахувати коефіцієнти розподілу іонів металів між рідкою та твердою фазами. При цьому для іонів лужних металів адсорбованими вважали лише катіонообмінні форми, а для Mg<sup>2+</sup> та Ca<sup>2+</sup> врахували частку рідкої фази в загальному об'ємі ОСВ, яку прийняли за 70 %. Отже досліджувані метали можна розташувати за збільшенням їх здатності до загальної асорбції твердою фазою ОСВ в ряд: Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup>, що корелює з їх ступенем іонного зв'язку  $e^2/r$ .

Визначення електропровідності рідкої фази ОСВ та промивних розчинів (рис. 3.3 а) показали, що кількість іонів в промивних розчинах на порядок менша за кількість в рідкій фазі ОСВ. Таким чином, одного промивання осадів дистильованою водою достатньо, щоб залишок неспецифічно адсорбованих іонів був несуттєвий.

Таблиця 3.4

## Катіонообмінна ємність осадів стічних вод

Елемент	Концентрація				Коефіцієнт розподілу між фазами
	Загальна, мМ	В рідкій, мМ	Об'ємна катіонообмінна, мМ	Масова катіонообмінна, мг/кг с.р.	
Na	2,55 ± 0,3	3,6 ± 0,7	0,20 ± 0,03	345 ± 50	4,2
K	2,20 ± 0,25	2,6 ± 0,5	0,70 ± 0,09	2050 ± 250	20,2
Mg	4,1 ± 0,4	1,30 ± 0,25	1,8 ± 0,2	12000 ± 1200	380
Ca	13,4 ± 1,4	1,15 ± 0,2	3,9 ± 0,4	3300 ± 350	71,6
Al	3,0 ± 0,3	<0,1	<0,03	<50	—

Конкурентне витіснення іонів металів з адсорбційних центрів (рис. 3.3 б) дає змогу розташувати йони амонію в вищезазначеному ряду адсорбційної здатності твердою фазою осадів. Оскільки катіонообмінна ємність осаду –  $6,5 \pm 0,5$  мМ, або  $470 \pm 30$  ммоль/кг (в перерахунку на суху речовину осадів), а максимальна адсорбована кількість введених іонів  $\text{Na}^+$  чи  $\text{NH}_4^+$  становила 55 і 43 мМ відповідно, таку адсорбцію можна вважати неспецифічною. Слід зазначити, що співвідношення між кількостями неспецифічно адсорбованих іонів, очевидно, відрізнялись від таких для вихідного осаду. Проте місце  $\text{NH}_4^+$  іонів в приведеному ряду може бути використане для первинної оцінки. Оскільки  $\text{NH}_4^+$  іони витісняють  $\text{K}^+$  сильніше, ніж введені іони  $\text{Na}^+$ , а витіснена частка  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  при малій кількості внесених  $\text{NH}_4^+$  іонів змінюється несуттєво, можна зробити висновок про більшу спорідненість з твердою фазою  $\text{NH}_4^+$  іонів, ніж  $\text{K}^+$  і меншу, ніж  $\text{Mg}^{2+}$ . Зменшення частки витіснених лужноземельних металів при великій концентрації введених  $\text{NH}_4^+$  іонів імовірно спричинене перерозподілом металів між центрами специфічної адсорбції. При цьому звільнені від іонів  $\text{K}^+$  адсорбційні центри стають доступними для  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ . Таким чином, на основі отриманих результатів можна записати ряд спорідненості іонів до твердої фази, а саме:  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ .

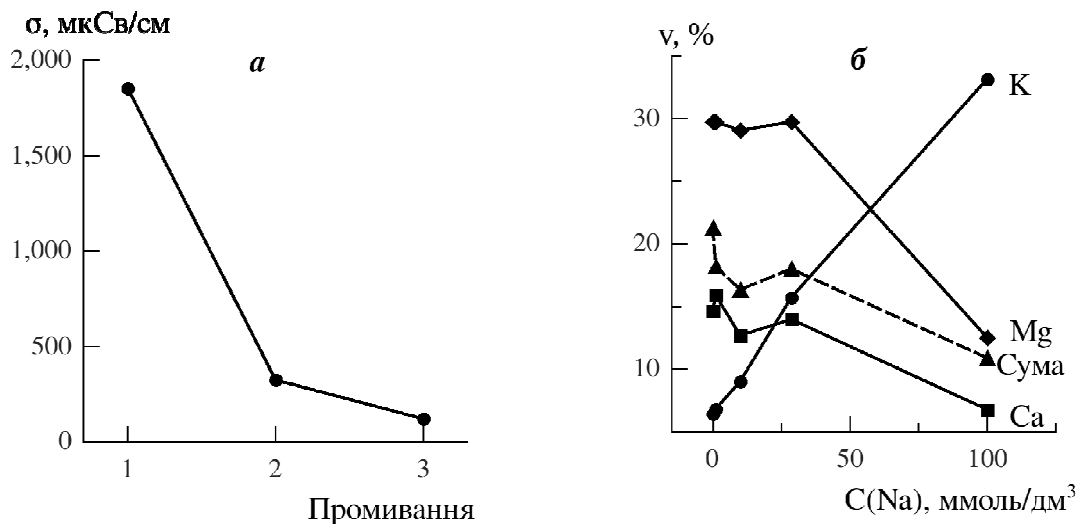


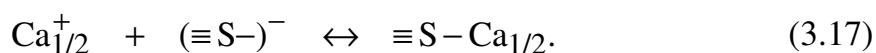
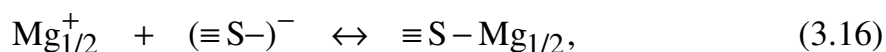
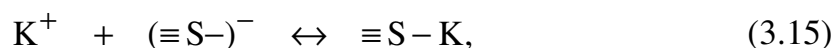
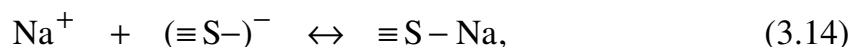
Рис. 3.3. Вплив концентрації  $\text{Na}^+$  в суміші  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та  $\text{NaNO}_3$  загальною концентрацією 100 мМ на десорбцію катіонів металів. На осі абсцис розташовано концентрацію доданого Na  $C(\text{Na})$ , на осі ординат – частку витіснених катіонів P.

Проте отриманий ряд ігнорує відмінності між специфічною та неспецифічною адсорбцією. Згідно з процедурою підготовки твердої фази ОСВ, лужні та лужно-земельні метали в досліді знаходяться в малих концентраціях, і для опису їх поведінки слід використати модель Ленгмюра. В той же час  $\text{Na}^+$  та  $\text{NH}_4^+$  іони демонструють неспецифічну адсорбцію.

Для моделювання конкурентної адсорбції використали модель конкурентної адсорбції Ленгмюра [122, 219, 220], і розраховували частку адсорбованого іону ( $\theta$ ) від його загальної кількості. Для цього використали спрощуючі припущення, а саме: лужно-земельні метали взаємодіють з центрами адсорбції лише як моль-еквіваленти; за низьких концентрацій  $\text{NH}_4^+$  іону його адсорбцією можна знехтувати. Перше припущення означає, що лужно-земельні метали утворюють з центрами адсорбції лише бідентатні комплекси. Друге припущення означає, що розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  є сольовим буфером і прийнято емпірично, оскільки адсорбція амоній-іонів є неспецифічною, і слабкою, а для даних розрахунків використовували сталу

концентрацію доданого розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  рівну 12 мМ. Окрім цього, розрахунок конкурентної адсорбції з врахуванням  $\text{NH}_4^+$  іонів дає лише незначні поправки до отриманих результатів, що зрештою підтверджує малість його специфічної адсорбції.

Для розрахунків використовували такі рівняння таких хімічних реакцій (3.14–3.17), де  $\equiv\text{S}$  – позначає ліганд:



Таким чином, для моделювання (рис. 3.4) використовували дані загальної катіонообмінної ємності (табл. 3.4), а кількість вільних центрів адсорбції розраховували як суму десорбованих металів у розчині. Згідно постановки експеримента, варіювали ступінь ущільнення ОСВ, тобто кількість доданої твердої фази ОСВ до одного і того ж реакційного об'єму.

Отримані результати для лужно-земельних металів дуже добре описують експериментальні дані, оскільки значення критерію  $\overline{\chi^2} = \chi^2/d$  дуже близько до нуля. Для лужних металів результати дещо гірші, але все одно дуже малі, а саме: для Na  $\overline{\chi^2} = 0,094$ , а для K – 0,018, тобто навіть для них опис є дуже добрим.

Проте константи стійкості таких комплексів не відповідають вищеописаному ряду. Оскільки вони отримані для адсорбції за моделлю Ленгмюра в області, де вона мусить справджуватись (малі концентрації), то їх слід вважати адекватними. Константи стійкості комплексів з металами були такі: для Na – 0,092; K – 4,515; Mg – 1,145; Ca – 1,214. Видно, що

стійкість комплексу калію вища за інші, що відповідало результатам експериментів з малою концентрацією використаного розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Але для експериментів з концентрацією  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  120 мМ і обчисленні концентрації вільних центрів адсорбції як вище, ці константи знову утворюють вищевказаний ряд, а саме: для Na – 0,0016; K – 0,216; Mg – 0,280; Ca – 0,386. Але в цьому разі знехтувати адсорбцією  $\text{NH}_4^+$  іонів немає можливості, а отже і останній ряд є сумнівним.

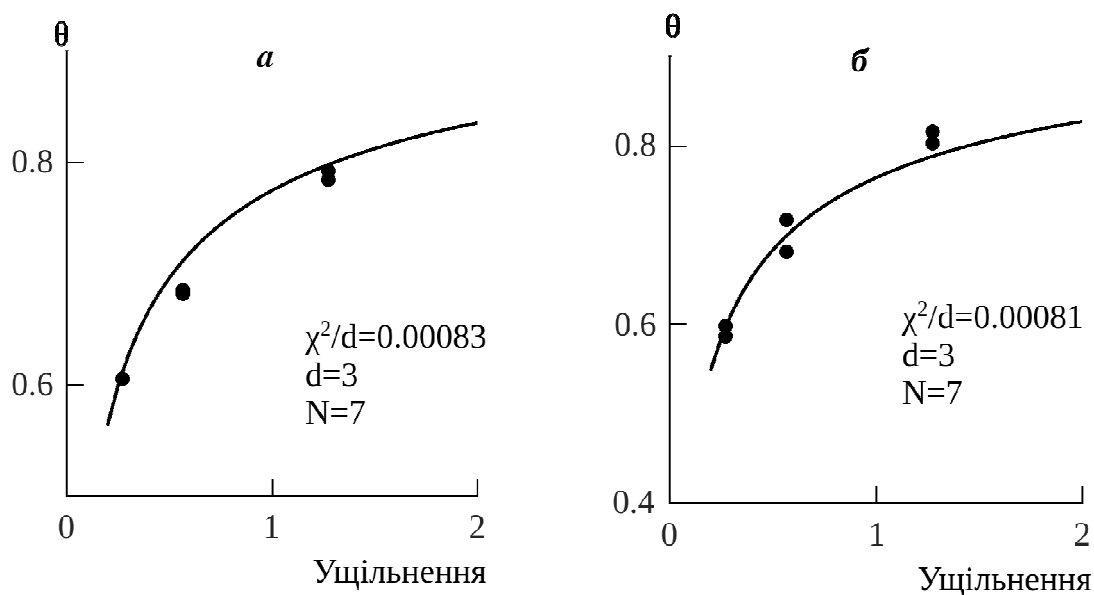


Рис. 3.4. Вплив ущільнення на частку адсорбованого іону ( $v_i$ ) від його загальної концентрації магнію (а) та кальцію (б). Загальна кількість дослідів становила 9.

Отже, лужні та лужно-земельні метали утворюють для специфічної їх адсорбції твердою фазою ОСВ ряд:  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$ .

Оскільки навіть для іонів, які є макрокомпонентами осадів, модель адсорбції Ленгмюра добре співвідноситься з експериментом, то для іонів важких металів це мусить бути також справедливим. З огляду на малі концентрації ВМ в ОСВ, використання конкурентної адсорбції не є інформативним, тому слід використати для кожного ВМ звичайну модель

Ленгмюра. Це обумовлює попередньо зроблений вибір, згідно якого отримували формули (3.5), (3.11), у яких в якості констант стійкості комплексів використовували константи розподілу важких металів між фазами осадів  $K_D$ .

### 3.6. Вміст елементів в аеробно стабілізованих осадах стічних вод

Добре відомий факт, що потоки металів на станціях очищення замикаються [92, 105–107, 109, 155], тобто вся кількість металів, що надходить зі стічною водою, може бути врахована в потоках речовин зі станції. Оскільки потік елементів (окрім вуглецю та азоту) крізь урбаністичну екосистему, якщо розглядати лише побутові відходи, також мусить демонструвати замикання потоків елементів [91], слід розглядати вміст елементів в сільськогосподарських ґрунтах як цільові рівноважні значення, яких слід досягти в зневоднених осадах стічних вод. Останні утворюються зі стабілізованих осадів при витримуванні на мулових майданчиках, і демонструють збільшення зольності з 30 % до 50 %, а концентрації металів за сухою речовиною при цьому також зростають [4].

Результати вимірювань (табл. 3.5) повноцінно показують масштаб проблеми, якщо їх розглядати разом з даними щодо кларків елементів в ґрунтах. Для останніх використовували дані [280], а саме: середні значення в сільськогосподарських ґрунтах України, брали лише три значущих цифри, а довірчі інтервали опускали. Вологість складала  $98,675 \pm 0,045$  %, зольність –  $32 \pm 2$  %, що схоже з попередніми результатами, і також результатами [4].

Вміст неметалів в ОСВ показує цінність ОСВ як добрива. Щодо кількості загального азоту – визначення за методом Йодльбауера дали значення лише незначним чином вищі за значення за методом К'ельдаля, а саме:  $71,5 \pm 3$  мМ і цілому ОСВ і  $10,6 \pm 0,5$  мМ в рідкій фазі ОСВ.

Таблиця 3.5

**Вміст металів та неметалів в аеробно стабілізованому  
надлишковому активному мулі**

Елемент	Нерозділені осадки, мг/дм <sup>3</sup>	Рідка фаза, мг/дм <sup>3</sup>	K <sub>D</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	Тверда фаза	В ґрунті [250]	Фактор накопичення
				мг/кг		
N	970 ± 40	150 ± 3.5	415	62150	—	—
Na	59 ± 6	83,0 ± 15	—	—	4925	—
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
Cl	79 ± 3	74,5 ± 3.0	4,5	340	37	9,2
K	86 ± 10	100 ± 20	—	—	15400	—
Ca	540 ± 60	47,0 ± 7	790	37200	11900	3,1
		мкг/дм <sup>3</sup>				
Cr	1,45 ± 0,15	< 12	> 9050	109	74,7	1,46
Mn	3,6 ± 0,2	62 ± 7	4400	274	628	0,44
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
Rb	0,10 ± 0,01	35 ± 3	140	4,83	69,2	0,070
Sr	2,25 ± 0,15	125 ± 10	1300	160	98,1	1,63
Cd	0,145 ± 0,010	0,0225	485000	10,9	0,17	65
Ba	3,45 ± 0,25	< 1,75	> 150000	260	376	0,69
Pb	0,72 ± 0,08	0,35	155000	54,3	17,3	3,1

Спостерігали стабільно завищені концентрації Na та K в рідкій фазі осаду в порівнянні з цілим осадом. Причини цього полягають в малій спорідненості Na та K до твердої фази осаду в порівнянні з лужно-земельними металами, також істотну роль відіграють великі концентрації



останніх. Якщо також врахувати великий об'єм твердої фази в нерозділеному осаді (прибл. 20 % початкового об'єму займає тверда фаза згідно даних центрифугування), то можна вважати, що майже всі кількості Na та K знаходяться в рідкій фазі. Ці дані дають поправки до звичайного розгляду розподілу елементів між рідкою та твердою фазами, і також дають змогу розрахувати концентрації елементів в рідкій фазі ОСВ. Ці дані більш точні за ті, що можна отримати при аналізі концентрацій в окремих фазах і додаванні результатів для отримання загальних концентрацій. Для розрахунку концентрацій елементів в рідкій фазі використали припущення, що весь Na знаходиться в рідкій фазі ОСВ, оскільки він демонструє більше перевищення концентрацій, ніж K. Оскільки для більшості елементів перерахунок дає незначні поправки в порівнянні з довірчими інтервалами, його здійснювали лише для тих елементів, які мають більше 5 % їх загальної кількості в рідкій фазі, а саме: Li, Mg, Ca, Co, Rb, Sr та неметали.

Відхилення від тенденції накопичення металів спостерігається для Fe. Причини цього полягають в тому, що залізо відіграє роль кислотного та  $E_h$  буфера в ґрунті, і присутнє переважно в формі гідроксидів та оксидів [162]. Тому його накопичення рослинами є незначним, в той час як інші метали відіграють роль мікроелементів, і зберігаються в ґрунті в малих кількостях (окрім Mn, який відіграє схожу з залізом роль в ґрунтах [161], Al, який входить в структуру глинистих компонентів, та лужних та лужно-земельних металів, які відіграють роль сольових буферів).

### 3.7. Кисотно-основні титрування осадів стічних вод

Вклад в буферну ємність НАМ вносять порівну тверді речовини та рідка фаза (рис. 3.5), що узгоджується даними інших авторів [178].

Такий результат показує можливість економії кислотних еквівалентів в процесах хімічного чи біовилуговування ВМ з ОСВ [37, 38]. Дійсно, ВМ потрібно виділити з твердої фази ОСВ, а рідка фаза створює лише

можливість інтенсифікації природних процесів розвитку ґрунтів – тобто зваження твердих частинок у воді дозволяє аерувати осади. Тоді ущільнення осадів вдвічі дозволить видалити половину рідкої фази, яка містить чверть буферних еквівалентів за рН.

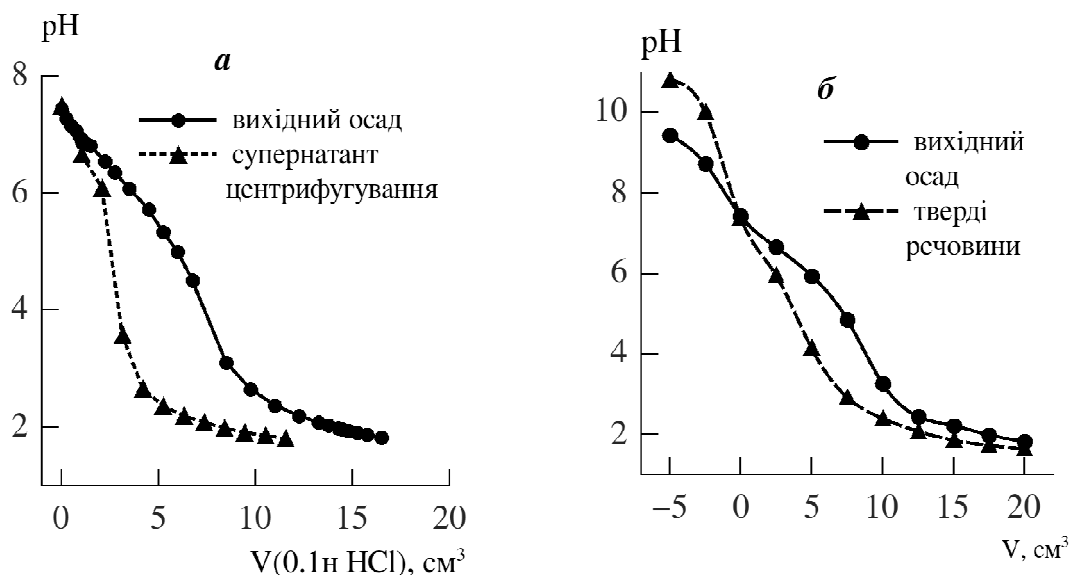


Рис. 3.5. Криві потенціометричного титрування для визначення буферної ємності при титруванні (а) 0.1 М НСl, і (б) за Арреніусом 0.1 М НСl або NaOH (від'ємні значення V відповідають використанню луґу). Всі значення зведено до 25 см<sup>3</sup> досліджуваного ОСВ.

Слід зауважити, що сума карбонатів та гідрокарбонатів, тобто кислотні еквіваленти, які безповоротно втрачаються при підкисленні осаду, склали  $21,1 \pm 1,1$  мМ. Через малі кількості загальної сірки, практично все значення відноситься до втрат у вигляді CO<sub>2</sub>. При цьому на титрування ОСВ (рис. 3.5) до рН 4 витратили 30 мМ кислотних еквівалентів. Таким чином, можна оцінити, що втрати на підкислення ОСВ до початкових значень рН 4 для більшості процесів біовилуговування ВМ з ОСВ [37, 38] на 2/3 складаються з безповоротних, що формує основну економічну проблему комплексної ефективності процесів вилуговування ВМ з ОСВ. З іншого боку, такий стан

речей є обов'язковим, оскільки активний мул зрештою є розвиненою природною екосистемою. Процеси розкладання речовин в цій системі інтенсифікують за допомогою її диспергування у воді та аерації. Тому для подолання резистентної стійкості системи потрібно вкладати значні зусилля.

### Висновки до розділу 3

Показано, що вміст металів у твердій фазі осадів побутових стічних вод після аеробної стабілізації перевищує їх вміст у сільськогосподарських ґрунтах, але формально задовольняє діючі стандарти щодо використання осадів в якості добрива. При зневодненні осадів на мулових полях відбувається збільшення їх зольності за рахунок розкладання органічної матриці осадів. При цьому осади за зольністю стають аналогічні ґрунтам, а вміст металів в твердій фазі зростає. Такі осади вже перестають задовольняти вимоги діючих нормативів.

Запропоновано причини накопичення металів в осадах побутових стічних вод. Екологічна причина вказує на принципову неможливість досягти в осадах концентрації металів, які б відповідали таким у природних ґрунтах. Другою причиною є технологічна, яка пояснює появу великих концентрацій металів у потоках активного мулу та осадів стічних вод на станціях очищення, і засновується на рециркуляції робочої речовини станцій очищення стічних вод – активного мулу.

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 в системі очищення стічних вод АМ може бути описано на основі аналізу рециркуляції АМ з використанням уявлень про стаціонарний стан технологічних процесів очищення стічних вод. Загальний потік ВМ (формула 3.1), їх поглинання АМ (формула 3.5), їх концентрації в АМ (формула 3.11) і у стабілізованих ОСВ (формула 3.2) можуть бути представлені за допомогою регульованих параметрів роботи станцій очищення стічних вод, а саме: об'ємів речовин, їх мас та параметру рециркуляції АМ. В 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, ефективність розкладання органічних речовин під час регенерації АМ та стабілізації НАМ. Приведений аналіз може бути використаний для кращого розуміння, регуляції або отримання оцінок властивостей систем очищення стічних вод відносно видалення ВМ, їх потоків на станціях очищення стічних вод та їх накопичення в ОСВ.

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 (формула 3.1), поглинання ВМ активним мулом (формула 3.5) та концентрація ВМ у твердій фазі АМ (формула 3.11). З останнього можна припустити два способи вирішення проблеми очищення ОСВ від металів: перший з них полягає в зменшенні рециркуляції активного мулу, але це призведе до зменшення ефективності роботи станцій очищення; другий – у накопиченні ВМ в рідкій фазі ОСВ. Для того, щоб акумулювати метали в рідкій фазі слід проводити

процес вилуговування ВМ і рециркулювати отриману рідку фазу.

Таким чином, існує достатньо технологічних операцій, всі з яких прості і засновані на доступних способах, щоб розглянути можливе очищення стічних вод, яке направлене не лише на отримання очищених стічних вод, а також на отримання органічного добрива та концентрованих кислих екстрактів металів або осадів їх гідроксидів. Таке очищення стічних вод може бути оформлене аналогічно до процесів рафінування з базовими кроками: переносу металів з рідкої фази в тверду шляхом адсорбції за нейтральних рН; зворотного транспорту металів за кислого рН; розчинення частини органічних речовин і осадження металів у вигляді гідроксидів за сильнолужного рН.

## РОЗДІЛ 4

### ХІМІКО-БІОЛОГІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ОСАДІВ СТИЧНИХ ВОД В КОЛБАХ

4.1. Контроль процесів хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів побутових стічних вод в колбах

Досліди з вилуговування металів показали різку зміну  $E_h$ . Вилуговування з сіркою та без реагентів істотно не відрізняються. Зниження рН ОСВ в контрольних дослідах, в порівнянні зі значеннями рН ОСВ після стабілізації, тобто рН вихідного ОСВ, обумовлене насиченням рідини вуглекислим газом і наступним утворенням вуглекислоти. Останнє спричинено малим об'ємом проб ОСВ в виконаних лабораторних дослідах в порівнянні з промисловими процесами. Зміна рН і  $E_h$  дослідів з додаванням Fe(II) схожа відомим [179, 203, 208], але відбувається повільніше, ніж з додаванням інокуляту бактерій. Початкове зменшення рН обумовлено гідролізом Fe(III) з хімічно окисненого Fe(II).

Результати визначення загальних концентрацій металів в ОСВ і його рідкій фазі, а також в рідкій фазі ОСВ після дослідів з вилуговування за схемою продовження аерації (рис. 4.1) вказують на незначну частку металів в рідкій фазі. При вилуговуванні за схемою продовження аерації концентрації металів практично не відрізняються від початкових. Визначена концентрація загального заліза в ОСВ дещо нижча за необхідну для росту *A. ferrooxidans* ( $10^{-2}$  М [255], якщо проводити культивування неперервно). Відомо, що ріст *A. ferrooxidans* при вилуговуванні ВМ з ОСВ може інгібуватись через токсичну дію летких жирних кислот [256], які утворюються при лізисі клітин нейтрофільних гетеротрофних організмів [176, 193].

Ефективність процесів вилуговування без додавання інокулятів бактерій мала в порівнянні з дослідом з додаванням інокулятів [37, 38], які дають значення більші за 50 %. Тому процес без створення оптимальних

умов не може суттєво вплинути на зниження концентрацій ВМ в твердій фазі НАМ. Результати дослідів для зручності використані нижче при описі дослідів з біовилуговування ВМ з ОСВ в колбах з додаванням сірки чи двовалентного заліза та інокуляту бактерій.

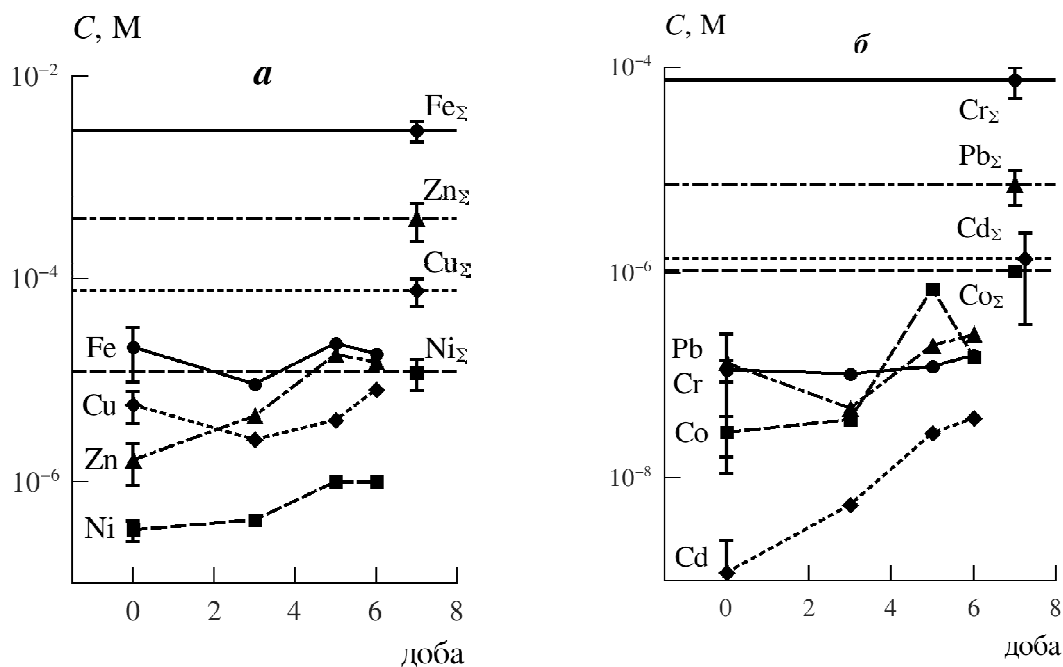


Рис. 4.1. Вплив процесу аерації на концентрації ВМ в рідкій фазі ОСВ при продовженні аерації: а) заліза, цинку, міді та нікелю, та б) хрому, свинцю, кадмію та кобальту. \*)позначені загальні концентрації металів в ОСВ.

#### 4.2. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод з додаванням елементної сірки

Зниження рН та ріст  $E_h$  (рис. 4.2, 4.3) в експериментах серій I–IV (в ОСВ введено 0,15; 0,3; 0,5 об. % елементної сірки та 0,5 об. % елементної сірки і використання процедури "заморожування-відтаювання", відповідно) вказують на окиснення  $S^0$  до  $H_2SO_4$ , тобто на проходження процесу бактеріального вилуговування ВМ. Підтвердженням цьому слугує збільшення концентрації загальної сірки в рідкій фазі ОСВ в 10 разів: з

початкової 3,1 мМ до кінцевої 39 мМ. Незначна зміна рН і  $E_h$  контрольних дослідів свідчить про необхідність внесення елементної сірки в якості енергетичного субстрату для забезпечення росту тіонових ацидофільних бактерій і джерела сірчаної кислоти. Результати дослідів (рис. 4.3 б) серії V вказують на необхідність внесення інокуляту цих бактерій.

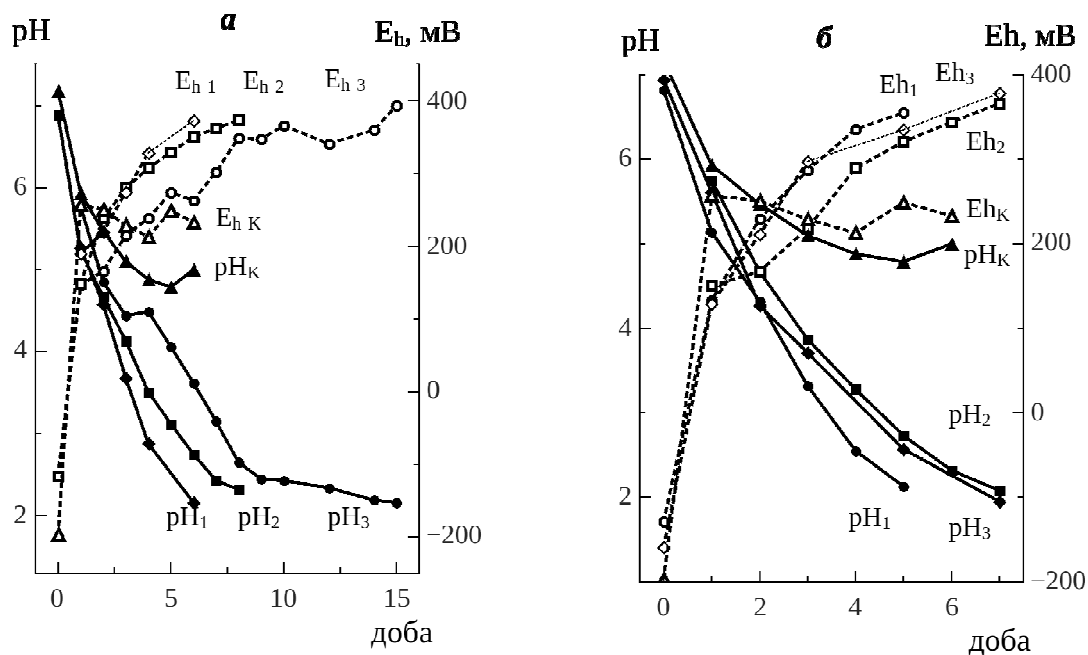


Рис. 4.2. Зміна рН (суцільна лінія) та  $E_h$  (пунктирна лінія) ОСВ в залежності від тривалості процесу в досліді серій I (а) і II (б) хіміко-біологічного вилуговування з додаванням сірки. Контрольні досліді позначені індексом К.

Ефективність процесу вилуговування ВМ в серіях I–III (табл. 4.1) вища, ніж в серії V, для всіх металів, крім Co і Pb. Ефективність вилуговування останнього погіршується через утворення  $PbSO_4$  і інших його малорозчинних сполук. Як видно з результатів для серій I–III, ефективність збільшується при збільшенні кількості доданої елементної сірки для V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, Pb, Fe, і коливається для Mn, Ga, As, Rb, Ba, U. Найбільше зростання ефективності вилуговування спостерігалось для Fe, концентрація якого в рідкій фазі складала  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М.



Зі співставлення графіків зміни концентрацій ВМ в рідкій фазі ОСВ (рис. 4.4, 4.5) з графіками зміни рН видно, що в першу добу процесу зниження рН є основним фактором вилугування ВМ. Дійсно, зміна рН в дослідях серії III відбувається швидше, ніж в інших, а ефективність вилугування найбільша, в той час як зміна  $E_h$  близька до тої ж в дослідях серії IV, і точно така, як в дослідях серії V і контрольних дослідях.

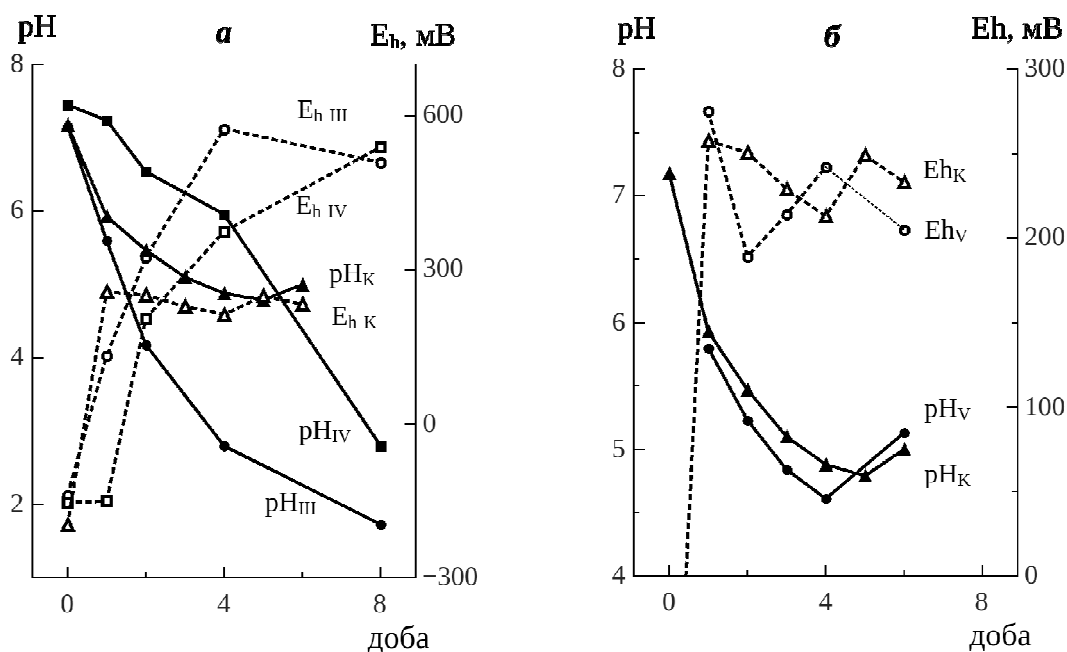


Рис. 4.3. Зміна рН (суцільна лінія) та  $E_h$  (пунктирна лінія) ОСВ в залежності від тривалості процесу в дослідях серій III, IV (а), та V (б) хіміко-біологічного вилугування з додаванням сірки.

Вологість ОСВ в кінці дослідів серії I і II складала  $99,0 \pm 0,2 \%$  і  $98,8 \pm 0,2 \%$  відповідно, а для вихідного ОСВ –  $98,6 \pm 0,3 \%$ . Зольність складала  $21,5 \pm 0,6 \%$  і  $18,7 \pm 1,4 \%$  відповідно, а для вихідного –  $27,4 \pm 0,7 \%$ . Такі результати обумовлені розчиненням мінеральних речовин при зменшенні рН осаду до рН~2, що є особливістю даного підходу.

Концентрація амонійного азоту (за методом К'ельдаля) в вилуженому осаді складала  $0,7 \pm 0,2 \text{ г/дм}^3$ , зменшившись з  $0,94 \pm 0,12 \text{ г/дм}^3$  для

вихідного осаду, що вказує на валові втрати азоту, і необхідність їх врахування не тільки на основі переходу з твердої фази в рідку.

Таблиця 4.1

**Ефективність вилуговування токсичних компонентів з ОСВ при хіміко-біологічному вилуговуванні ВМ з додаванням сірки, %**

Елемент	Серія дослідів				Контроль
	I	II	III	V	
V	17	22	22	0,6	0,62
Cr	4	4,5	7	0,2	0,27
Mn	46	67	56	18,2	13,9
Fe	42	61	—	—	0,55
Co	18	18	22	36,2	28,3
Ni	23	22	31	9,4	6,7
Cu	22	20	27	13,4	6,4
Zn	—	—	46	3,5	3,2
Ga	3	3	4	0,7	0,4
As	34	46	37	14,6	14,4
Rb	29	27	28	27,8	22,7
Sr	43	46	57	21,2	16,2
Cd	44	78	88	3,4	1,7
Ba	4	3	3	1,1	0,7
Pb	4	3	18	14,9	2,3
U	2,5	1	4	2,2	2

При посівах вихідного осаду в поживне середовище Ваксмана спостерігали ріст тіонових ацидофільних бактерій на 5 день культивування (рН 1,5;  $E_h$  620 мВ на 12 добу культивування). При посівах накопичувальної культури на тверде середовище Ваксмана утворювались прозорі колонії, схожі з колоніями *A. thiooxidans* [223]. При посівах колоній на середовище з глюкозою ріст був відсутній, з чого зробили висновок, що бактерії є хемолітоавтотрофами. При забарвленні по Граму спостерігали ( $\times 1000$ ) грамнегативні палички, не більше 2–3 мкм в довжину, тонкі.

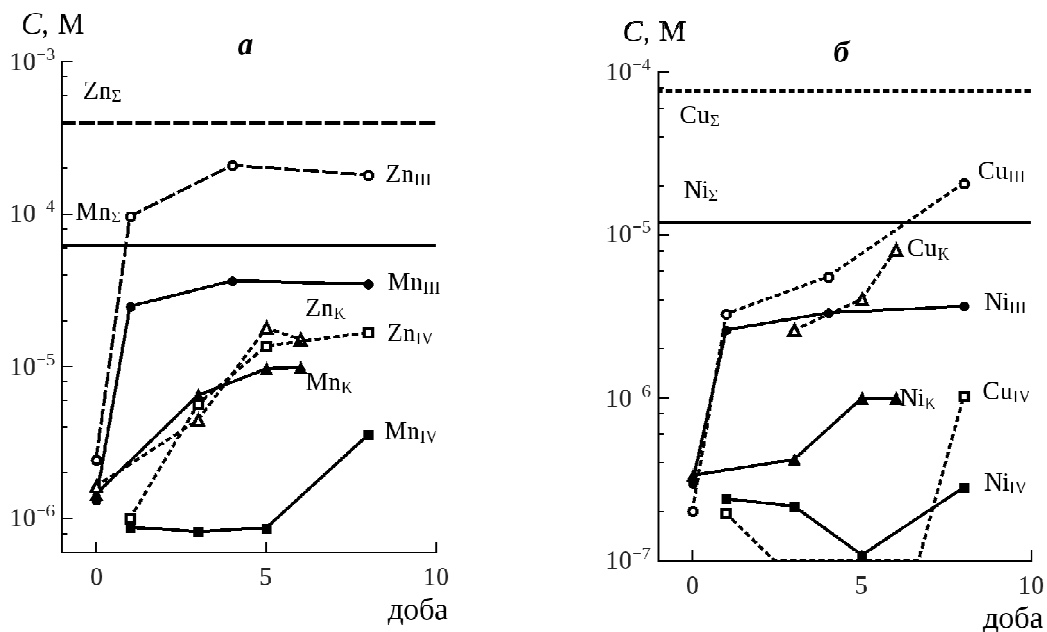


Рис. 4.4. Вплив тривалості вилуговування металів на зміну концентрацій: а) цинку та марганцю, б) міді та нікелю в рідкій фазі ОСВ в досліді серій III та IV хіміко-біологічного вилуговування з додаванням сірки. Індекс « $\Sigma$ » позначає загальну концентрацію елемента в ОСВ

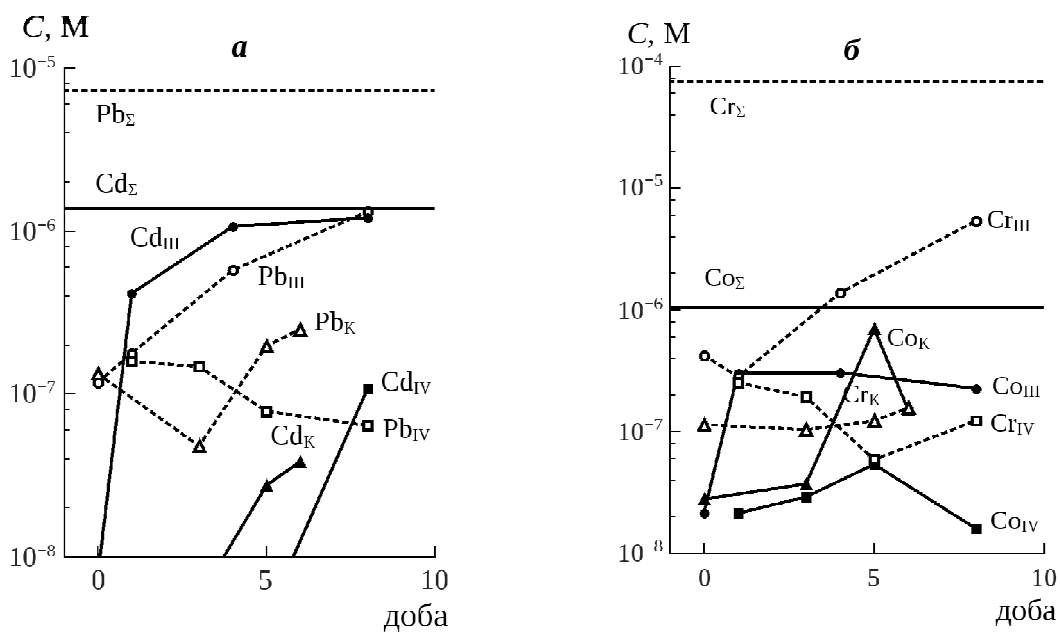


Рис. 4.5. Вплив тривалості вилуговування металів на зміну концентрацій: а) свинцю та кадмію, б) хрому та кобальту в рідкій фазі ОСВ в досліді серій III та IV хіміко-біологічного вилуговування з додаванням сірки.

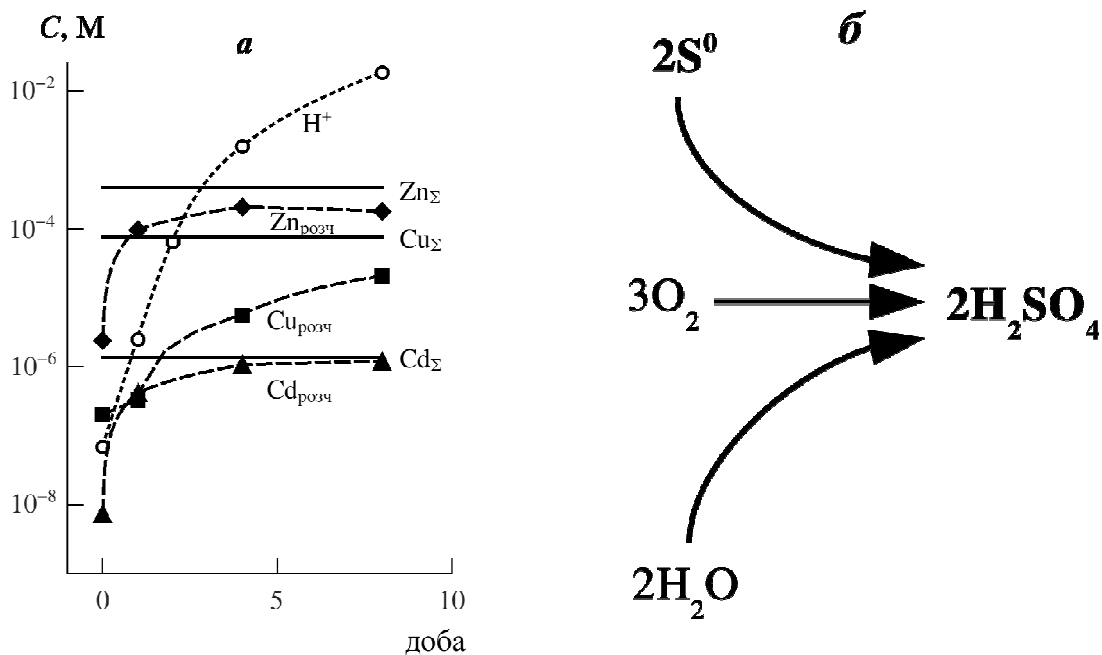


Рис. 4.6. Результати дослідів з хіміко-біологічного вилуговування VM з ОСВ при додаванні елементної сірки (а) та механізм такого процесу (б). Індекс "Σ" позначає загальну концентрацію елемента в ОСВ, «розч» – концентрацію розчинних форм.

Результати досліджень вилуговування VM з ОСВ з додаванням елементної сірки об'єднані на рис. 4.6. Таким чином встановлено, що розглянутий процес біовилуговування засновується на прямій реакції споживання бактеріями субстрату, який вони перетворюють на сірчану кислоту. Остання знижує рН середовища і спричиняє вилуговування VM з твердої фази ОСВ. Це є підтвердженням відомого механізму, а також вказує на недоліки цього способу деконтамінації ОСВ, а саме: в цьому процесі неможливо використати позитивні чи негативні зворотні зв'язки, оскільки реакція є прямою. В біосфері такі чи подібні процеси відбуваються спряжено з процесами анаеробного відновлення сульфатів до сірководню, але останні локалізуються в інших середовищах, з'єднаних з окисним середовищем потоком речовини. Тому успішне використання цього процесу на станціях очищення стічних вод можливе при обробці анаеробно стабілізованих осадів.

Проте останні, як і аеробно стабілізовані, містять значно менше сполук сірки в цілому, ніж потрібно для подолання карбонатної буферності системи. Окрім цього, в процесах очищення стічних вод утворюються дисперговані речовини. Тому утворення сульфідів металів, як це уявлялось на основі результатів використання методів послідовної екстракції для аналізу розподілу елементів в ОСВ за формами, не забезпечить необхідної речовини для проходження процесу, адже дисперговані сульфідні дисоціюватимуть з утворенням сірководню. На противагу цьому, процеси вилуговування ВМ з бідних руд засновуються на обробці не стільки малорозчинних речовин, скільки мінералів з них.

4.3. Хіміко-біологічне вилуговування важких металів з осадів стічних вод з додаванням солі двовалентного заліза

Результати дослідів серії I (в ОСВ введено 0,5 об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) біовилуговування ВМ з ОСВ з додаванням  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.7) показують, що 0,5 об. % сульфату Fe(II) є недостатнім для подолання буферної ємності осадів і біовилуговування ВМ з ОСВ. В досліді серії II (в ОСВ введено 1 об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 4.7) найбільша різниця в порівнянні з іншими серіями полягає в зниженні рН за першу добу процесу до 3,5, а в інших випадках це значення рН досягається або пізніше, або не досягається взагалі. Така зміна рН обумовлена введенням інокуляту, який має високу кислотність, і розчиненням  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Далі приведено результати дослідів серії II.

Для всіх металів ефективність процесу з додаванням інокуляту (табл. 4.2) була вищою, ніж без нього. Для V, Cr, Ga, As, Pb вона нижча, ніж для біовилуговування з допомогою тіонових ацидофільних бактерій і додавання сірки; для Zn, Rb, Cd, Sr, Ba ефективність аналогічна, а для Mn, Co, Ni, Cu, U – вища. Концентрації ВМ в рідкій фазі (рис. 4.8, 4.9) істотно збільшуються в першу добу процесу, що відповідає зниженню рН осаду до 3,5.

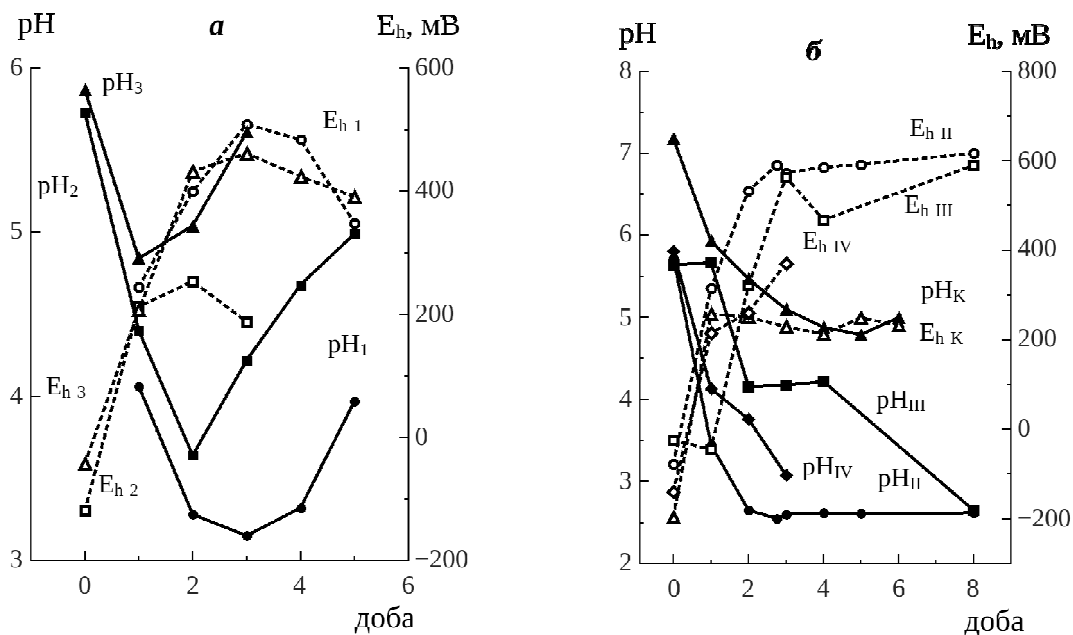


Рис. 4.7. Зміна з часом рН (суцільна лінія) та  $E_h$  (пунктирна лінія) ОСВ в дослідях серій I (а), та II–IV (б) хіміко-біологічного вилуговування з додаванням Fe(II). Індексом вказано порядок дослідів в серії (арабські цифри) або номер серії (латинські цифри). Контрольні дослідів вказані індексом К.

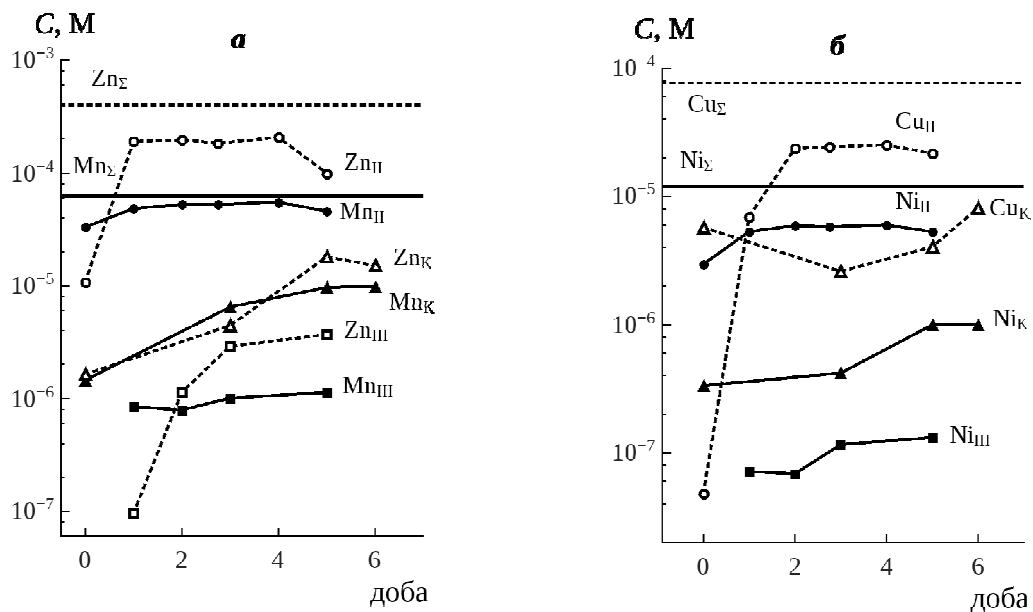


Рис. 4.8. Зміна концентрації цинку та марганцю (а), міді та нікелю (б) в рідкій фазі ОСВ в дослідях серій II і III вилуговування з додаванням Fe(II).

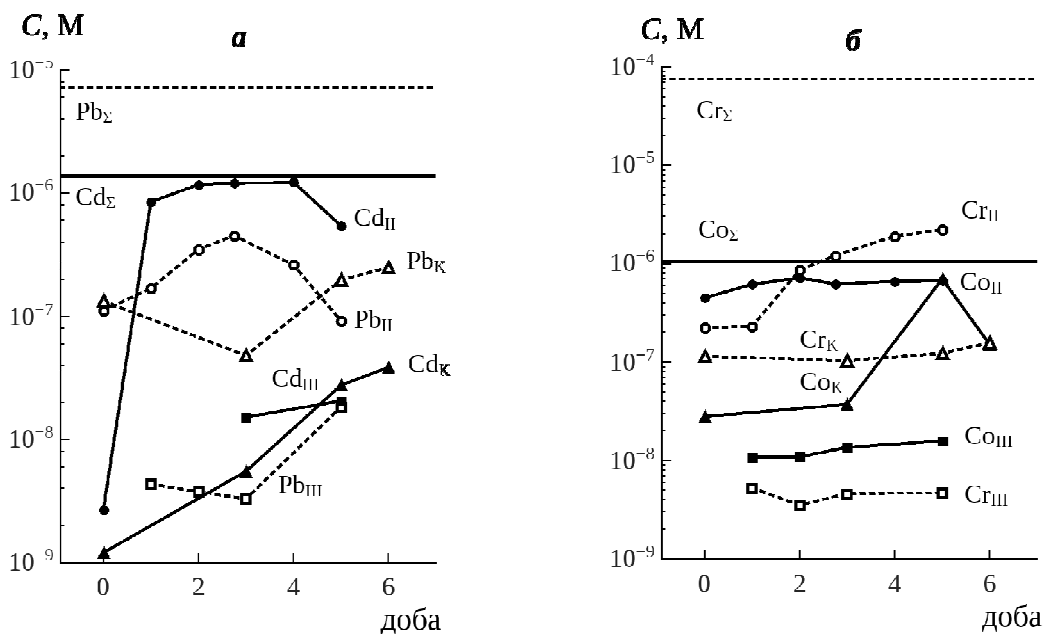


Рис 4.9. Зміна концентрації свинцю і кадмію (а), хрому і кобальту (б) в рідкій фазі ОСВ в дослідях серії II і III хіміко-біологічного вилуговування з додаванням Fe(II).

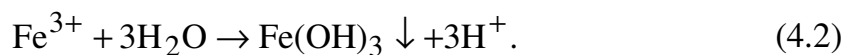
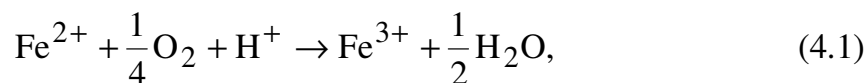
Вологість обробленого ОСВ склала  $98,3 \pm 0,25 \%$ , тобто зменшилась з  $98,6 \pm 0,3 \%$  для вихідного ОСВ, а зольність збільшилась з  $27,4 \pm 0,7 \%$  до  $37 \pm 1 \%$ . Таким чином, збільшення зольності повністю обумовлює зменшення вологості. Зола обробленого осаду приймала бурий колір, що свідчить про наявність оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до якого розкладається  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при прокалюванні при температурі більше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [257], а в дослідях зольність визначали прокалюванням до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [218]. В ОСВ додавали  $36 \text{ mM}$  Fe(II); осадження всього введеного заліза у вигляді  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [167, 182, 200, 201, 208] при проходженні процесу може збільшити вміст твердих речовин на  $0,39 \%$  (спостерігали збільшення на  $0,3 \pm 0,25 \%$ ), а збільшення зольності тоді досягло б значення  $37,5 \%$ , що і спостерігали. Якщо прийняти, що матриця осадів при зниженні рН до 2,5 змінюється як у дослідях з вилуговування при введенні елементної сірки (вологість  $98,8 \%$ , зольність  $21 \%$ ), то наведені результати зміняться – розрахована зольність становитиме

33,8 %. Ярозит [182, 200, 201, 208, 209] (зведена формула  $\text{FeK}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{2/3}$ ), навіть якщо припустити відщеплення молекул води при прокалюванні, дає вищі значення зольності. Аналогічні розрахунки для утворення ярозиту, якщо прийняти, що ярозит при прокалюванні дає залишок загального складу  $\text{FeK}_{1/3}\text{O}(\text{SO}_4)_{2/3}$ , дають розраховане значення зольності 46 % (43,8 % у випадку зміни матриці осадів). Швертманніт [158, 210] (зведена формула  $\text{FeO}(\text{OH})_{6/8}(\text{SO}_4)_{1/8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) дає близькі до експериментальних значення зольності для випадку зміни матриці осадів у процесі вилуговування ВМ. Для його утворення, якщо прийняти, що швертманніт при прокалюванні дає залишок загального складу  $\text{FeO}_{11/8}(\text{SO}_4)_{1/8}$ , розраховане значення зольності становить 40,6 % (37,2 % при зміні матриці осадів). Якщо припустити осадження 90 % введеного заліза, то результати є аналогічними: випадіння  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  призведе до зольності 36,7 % у випадку незмінної матриці ОСВ, а випадіння швертманніту при зміні матриці – 35,95 %.

Утворення швертманніту практично не відрізняється від утворення гідроксиду тривалентного заліза, оскільки рівновага між його утворенням і дисоціацією є близькою до такої для гідроксиду. Єдиною відмінністю є заміна малої частки гідроксид-іонів (1/12 згідно зведеної формули) на сульфат-іони, а також відщеплення молекули води. Отже, кількість зв'язаних на утворення швертманніту гідроксид-іонів мало відрізняється від такої для утворення швертманніту. Окрім цього, оскільки швертманніт є мінеральною структурою, доведення його наявності потребує виконання рентгенографічних досліджень, що унеможливлується природою осадів стічних вод. У випадку проведення вилуговування ВМ із розведених осадів, фізико-хімічні властивості системи є істотно іншими, тому прогнозувати утворення швертманніту при обробці нерозведених осадів неможливо. Зрештою, для порівняння та аналізу зручніше користуватись уявленням про утворення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а не швертманніту, хоча можливість утворення останнього не слід виключати.



Оскільки концентрація загальної сірки в вихідному ОСВ достатньо низька (3,1 мМ), то окиснення сірки сульфідів металів є на порядок менш істотним, ніж окиснення заліза. Отже, можна запропонувати, що основний механізм біовилуговування ВМ з ОСВ з допомогою залізоокиснюючих бактерій полягає в окисненні закисного заліза до окисного (4.1) і осадженні останнього у вигляді  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з підвищенням кислотності ОСВ (4.2). Останнє відбувається, оскільки концентрація  $\text{Fe}(\text{III})$  є високою, і для виконання закономірності добутку розчинення для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  зв'язується з  $\text{OH}^-$  іонами і випадає в осад. В той же час мусить зберігатись константа рівноваги дисоціації води, тому необхідне для виконання добутку розчинності  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  зменшення концентрації  $\text{OH}^-$  іонів призводить до збільшення концентрації  $\text{H}^+$  іонів, тобто зменшенню рН середовища.



При посівах вихідного ОСВ в середовище Летена спостерігали утворення гідроксидів через 5 діб (рН 2,5;  $E_h$  580 мВ через 12 діб). При посіві накопичувальної культури на тверде середовище Летена відбувається ріст бактерій у вигляді помаранчевих або бурих плям, які інколи виступають над поверхнею геля і завжди присутні в товщі середовища, так само як в [167]. При посівах колоній в рідке середовище Летена з додаванням 1,25 об. %  $\text{NaCl}$  також спостерігали утворення гідроксидів [225]. При посівах на тверде середовище Ваксмана з тіосульфатом ріст бактерій був відсутнім. При посівах колоній на середовище з глюкозою ріст також був відсутній, з чого зробили висновок, що бактерії є хемолітоавтотрофами. При забарвленні по Граму спостерігали ( $\times 1000$ ) грамнегативні палички менше 2 мкм в довжину та до 1 мкм в ширину. З того, що бактерії росли в середовищі з 1,25 об. %  $\text{NaCl}$  зробили висновок, що вони не належать до виду *A. ferrooxidans*,

оскільки ріст представників останнього повністю інгібується при концентрації NaCl вище 1 об. % згідно з [225].

Таблиця 4.2

**Ефективність вилуговування токсичних компонентів з ОСВ при хіміко-біологічному вилуговуванні ВМ з додаванням  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , %**

Елемент	Серія дослідів		Контроль
	I	II	
V	1,5	0,6	0,62
Cr	2	0,2	0,27
Mn	—	62,2	13,9
Co	—	46,1	28,3
Ni	80	32,4	6,7
Cu	30	15	6,4
Zn	94	19,4	3,2
Ga	1,6	1	0,4
As	3	2,3	14,4
Rb	26	25,4	22,7
Sr	42	34,4	16,2
Cd	79	34,9	1,7
Ba	2,5	2,2	0,7
Pb	0,7	0,3	2,3
U	6	1,7	2

Результати дослідів можна об'єднати в рисунку (рис. 4.10 а), який показує, що вилуговування ВМ пов'язане зі збільшенням концентрації  $\text{H}^+$  іонів, а останнє – зі зменшенням концентрації заліза в рідкій фазі ОСВ.

Залізо в ОСВ з великою ймовірністю присутнє в основному в формі  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що підтверджується розрахунковою концентрацією окисного заліза для рН і  $E_h$  вихідного ОСВ, яку можна оцінити за допомогою обчислень як  $10^{-18}$  М, якщо прийняти, що все розчинене залізо знаходиться у вільній іонній формі. Отримане значення чисельно співпадає з отримуваною з добуток розчинності гідроксида  $\text{Fe}(\text{III})$  [197]. Випадіння заліза в формі гідроксидів

протягом процесу очищення стічних вод обумовлено його низькою загальною концентрацією і дією фосфатної та карбонатної буферних систем (в уявленні відсутності насичення вуглекислим газом стічних вод, карбонатна буферна система діє завдяки високій концентрації фосфатів). Оскільки з надлишковим активним мулом виділяється абсолютна частина металів, а кількість мулу на декілька порядків менша кількості стічних вод, то наявність мілімолярних концентрацій гідроксидів заліза можлива, але можливе і існування оксидів. Через це при зниженні рН осаду до 3 в рідку фазу переходить близько 10 моль/моль % останнього, а при подальшому зменшенні рН – від 10 до 100 % [38]. Встановлення рН 2,5 при проходженні процесу біовилуговування також пояснюється наявністю великої кількості гідроксидів, які починають розчинятись за даної кислотності, і тим самим нівелюють подальшу її зміну.

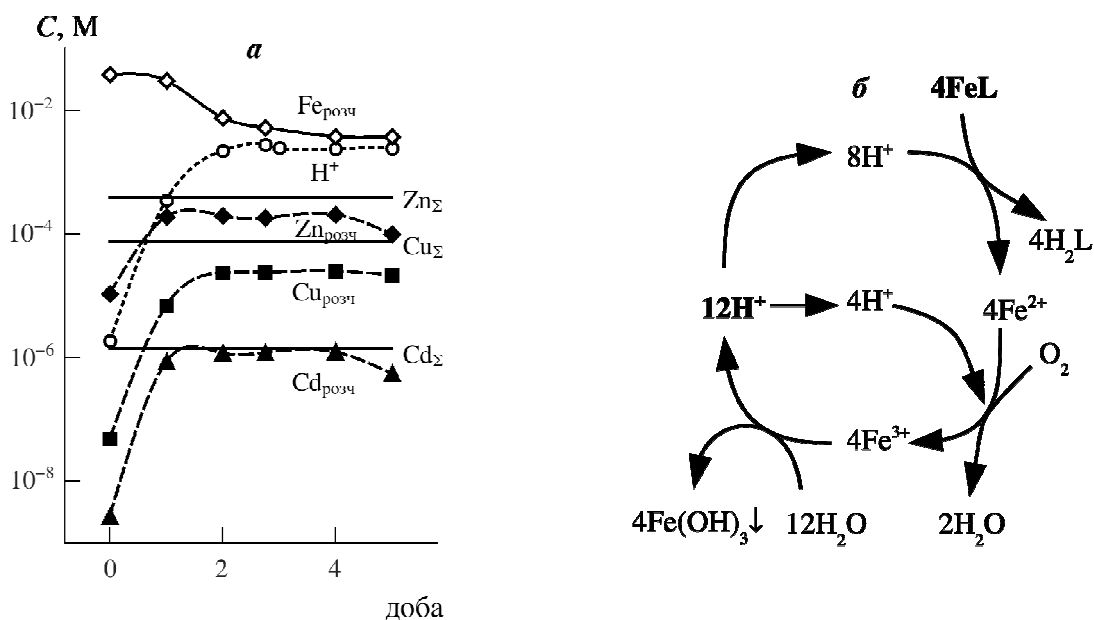


Рис. 4.10. Результати дослідів з вилуговування ВМ з ОСВ при додаванні 1 об. %  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (а) та запропонований механізм безперервного процесу (б). Індокси ті ж, як на рис. 12. L – ліганд, в першу чергу центр адсорбції.

Зміна концентрації заліза при проходженні процесу (рис. 4.10 а) також вказує на випадіння  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , і не стає меншою за константу спорідненості до субстрату для бактерій виду *A. ferrooxidans*, рівну 2,2 мМ [198]. Для досягнення концентрації розчинних форм заліза, яка зможе обумовити ріст бактерій без введення реагента, слід ущільнити осад, щоб концентрація лабільного заліза, яке переходить в рідку фазу при зниженні рН до 3 і нижче, складала 1 мМ, а загальна – 10 мМ. ОСВ можливо ущільнити до 5–7 об. % твердих речовин [131, 158, 178], тобто в 3–5 раз в порівнянні з досліджуваним ОСВ, чого достатньо для досягнення вказаних концентрацій. Ущільнення призведе до збільшення буферної ємності ОСВ, але в меншій мірі, ніж концентрацій металів, так як рідка фаза має достатньо високу буферну ємність. Але за такої вологості в'язкість осаду буде дуже висока – оскільки при підкисленні ОСВ тверді речовини випадають в осад, то вона зменшиться при проведенні процесу, але неможливо спрогнозувати, до якого рівня.

Провели аналіз форм заліза в ході процесу біовилуговування ВМ з ОСВ у дослідах серії II (в ОСВ введено 1 об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) за допомогою програмного забезпечення «ChemEQL V3.2» (рис. 4.11). Для цього використали параметри рН та  $E_h$  процесу (рис. 13 б), а також концентрації катіонів та аніонів у рідкій фазі необробленого ОСВ, використовуючи лише елементи з концентраціями вищими за 1 мМ. Врахували також, що після введення  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в осад за рН, близьких до нейтрального, хімічно окиснюється ~10 мМ  $\text{Fe}(\text{II})$  для досягнення рН 4 з подоланням буферної ємності ОСВ, тобто 30 мМ кислотних еквівалентів. Отже використали концентрації  $\text{Fe}(\text{II})$  26 мМ,  $\text{Fe}(\text{III})$  – 10 мМ. За високих та близьких до нейтральних значень рН, розрахунки вказують, що велику частку заліза складає  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . З результатів видно, що іонна рівновага форм заліза зміщена до існування сполук  $\text{Fe}(\text{II})$ , і лише за низьких рН, але високих  $E_h$  (більших за 500 мВ), існує мала кількість сполук  $\text{Fe}(\text{III})$ . Оскільки окиснення

сполук відбувається значно повільніше за встановлення іонної рівноваги, то результати вказують на істотність діяльності залізоокиснюючих бактерій для протікання процесу біовилуговування ВМ з ОСВ.

Більш істотним результатом для використання процесу біовилуговування ВМ з ОСВ є той факт, що навіть за наявності великої кількості тривалентного заліза за початкових умов, рівноважний стан полягає в існуванні відновлених форм. За рН близьких до 4 це пов'язано з низьким  $E_h$  процесу, а за високих значень  $E_h$  – з низьким рН. Отже утворене внаслідок життєдіяльності бактерій Fe(III) здатне відновлюватись до Fe(II). Таке явище відомо в практиці вилуговування металів з руд з використанням розчинів Fe(III) [153, 154, 258]. Для процесу вилуговування ВМ з ОСВ з використанням залізоокиснюючих бактерій це означає, що субстрат для їх росту може бути хімічно регенованим під час проходження процесу, отже необхідно лише підтримувати достатньо високу концентрацію загального заліза.

Виходячи з отриманих даних, можна запропонувати принциповий механізм можливого процесу безреагентного вилуговування ОСВ з допомогою залізоокиснюючих бактерій при неперервному хемостатному культивуванні їх в ОСВ (рис. 4.10 б). Ріст бактерій в ОСВ підтримується при рН 3 або нижче; лабільне закисне залізо, зв'язане з лігандами, зокрема адсорбційними центрами, витісняється при потраплянні ОСВ в реактор і стає доступним для бактерій, які окиснюють його до окисного з випадінням останнього у вигляді Fe(OH)<sub>3</sub> і з поповненням концентрації протонів. Таким чином, дія бактерій в такому процесі полягає в підтримці рН середовища в реакторі. Ефект вилуговування ВМ може досягатись завдяки тому, що загальна концентрація заліза в ОСВ значно вища, ніж ВМ; завдяки проходженню окисно-відновних реакцій між Fe(III) і відновленими формами металів [198]; через існування монодентатних адсорбційних комплексів [112], останнє зменшує кількість протонів, необхідних на витіснення заліза;

завдяки перерозподілу катіонів, в першу чергу лужно-земельних металів, між рідкою фазою і регенованими за допомогою протонів адсорбційними центрами [80, 121].

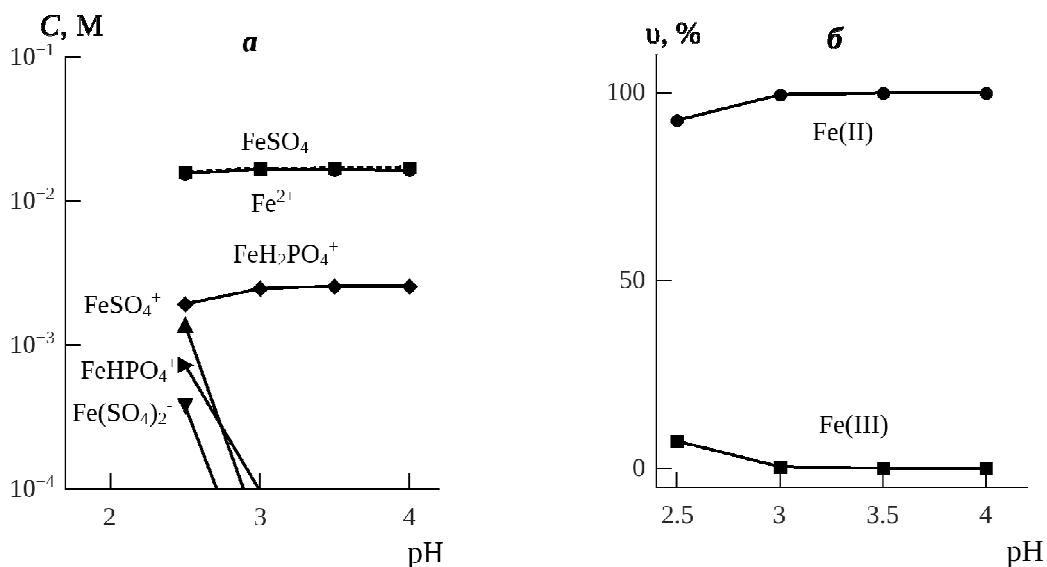


Рис. 4.11. Розрахований розподіл форм заліза при параметрах дослідженого вилуговування ВМ з ОСВ при додаванні 1 об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Основною проблемою при виконанні такого процесу є висока буферна ємність осадів, обумовлена в першу чергу неорганічними солями і адсорбційними центрами. Оскільки висока кислотність потрібна для отримання ефекту вилуговування, яке вивільняє в тому числі закисне залізо, необхідне для підтримання рН, то потрібно, щоб в ОСВ була така концентрація лабільного заліза, яка може поповнити баланс протонів. Ймовірно, кращих результатів можливо буде досягти при обробці анаеробно стабілізованого надлишкового активного мулу, оскільки анаеробні умови сприяють переходу металів в відновлені і більш розчинні форми [126].

Проблему збільшення в'язкості можна подолати, якщо використати позитивний зворотний зв'язок за речовиною при проведенні процесу в хемостатному реакторі, а саме: відібраний осад слід розділити та повернути

до реакційного об'єму частину рідкої фази, а тверді речовини не повертати. Оскільки продукт основної реакції при біовилуговуванні ВМ з ОСВ з використанням залізоокиснюючих бактерій є твердою речовиною, то видалення з реакційного об'єму лише твердої фази дозволить посунути рівновагу реакції згідно принципу Ле Шательє. Тоді в рідкій фазі ВМ будуть накопичуватись аналогічно тому, як це відбувається в процесах очищення стічних вод, з тією лише різницею, що рівноважний стан для ВМ полягає в переважному їх знаходженні в рідкій фазі (в процесах очищення стічних вод рециркулюється тверда фаза і ВМ накопичуються в ній, а не в рідкій фазі).

Отже, механізм біовилуговування ВМ з ОСВ під дією нативних залізоокиснюючих бактерій при додаванні солі двовалентного заліза вказує на шлях субстратів та продуктів реакції в цьому процесі. Продуктами, які необхідно отримати, є очищена тверда фаза ОСВ та кислий екстракт ВМ, тобто рідка фаза ОСВ. Продукти основної хімічної реакції процесу такі: гідроксид тривалентного заліза, який знаходиться переважно в твердій фазі, та йони гідроксонію, які розподілені між фазами ОСВ. Вилуговування полягає в заміщенні йонами гідроксонію ВМ в нерозчинних солях та центрах адсорбції, останні знаходяться в твердій фазі ОСВ. Таким чином, видалення з процесу твердої фази ОСВ також видалятиме гідроксид тривалентного заліза та використані на вилуговування йони гідроксонію, тобто продукти реакції. А рециркуляція рідкої фази дозволяє повторно використати йони гідроксонію, які не були використані. Таким чином, можна реалізувати позитивний зворотний зв'язок для процесу біовилуговування ВМ з ОСВ.

#### Висновки до розділу 4

Показано, що процес хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ з додаванням елементної сірки 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 процесу, а також вказує на недоліки цього способу кондиціонування ОСВ, а саме: у ньому 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) і його випадіння в осад у вигляді Fe(OH)<sub>3</sub>: гідроліз Fe(III) призводить до зростання концентрації йонів гідроксонію. 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 додаванні 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 (рідка фаза ОСВ), а продукти основної хімічної реакції – це гідроксид заліза (III), який знаходиться у твердій фазі, та H<sup>+</sup>-іони, які розподілені між фазами ОСВ. Вилуговування полягає у заміщенні H<sup>+</sup>-іонами ВМ у нерозчинних солях та центрах адсорбції твердої фази ОСВ. Таким чином, видалення твердої фази осадів з процесу також видалить Fe(OH)<sub>3</sub> та використані на вилуговування H<sup>+</sup>-іони, тобто продукти хімічних реакцій, у тому числі гідролізу. А рециркуляція рідкої фази дозволить повторно використати H<sup>+</sup>-іони, які не були задіяні. Таким чином, можна реалізувати позитивний зворотний зв'язок для процесу хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ – за принципом Ле Шательє-Брауна.

Способом реалізації такого процесу може бути створення позитивного зворотного зв'язку за речовиною при проведенні процесу в хемостатному реакторі, а саме: оброблений шляхом вилуговування ВМ осад слід розділити та повернути до реакційного об'єму частину його рідкої фази, а тверді речовини обробленого осаду не повертати. Властивості такого процесу слід



дослідити експериментально. Основною проблемою при виконанні такого процесу є висока буферна ємність осадів. Оскільки висока кислотність потрібна для отримання ефекту вилуговування ВМ, що вивільняє в тому числі залізо, необхідне для підтримання низьких значень рН, то потрібно, щоб в ОСВ була така концентрація лабільного заліза, яка може поповнювати баланс протонів. Для цього осад перед обробкою необхідно ущільнювати.

РОЗДІЛ 5  
ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ  
З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД У НАПІВПЕРІОДИЧНОМУ  
ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ ЗМІШУВАННЯ

5.1. Очікувані наперед властивості хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі

У цьому підрозділі наведено припущення щодо потоків ВМ в процесі запропонованого вилуговування ВМ з ОСВ. Наведений нижче опис засновано на розгляді стаціонарного стану роботи реактора. Кожен метал розглядаємо окремо і позначаємо я ВМ', оскільки концентрації ВМ в ОСВ малі, але для цього використовуємо одні і ті ж формули. Найперше, нижче наведено основу припущень сталості процесу. По-друге, наведено опис кількості і концентрації ВМ' у рідкій фазі осаду в реакторі. По-третє, описано кількість і концентрацію ВМ' в осаді в реакторі, які обумовлені лише наявністю твердої фази ОСВ, тобто не накопичення ВМ', а мінімальна можливу наявність ВМ' в реакторі. Далі ці описи об'єднано і на основі цього отримано межі для концентрації ВМ' в ОСВ в реакторі. У під-підрозділі 5.1.1 використано фактичне значення вмісту твердих речовин (ВТР) ОСВ ( $BTP = 100\%$  - Вологість%), але для інших під-підрозділів цього підрозділу використано припущення про повне розділення рідкої і твердої фаз ОСВ, обробленого за допомогою біовилуговування ВМ, під час виконання кроку 1 під-підрозділу 2.2.8. Перерахунок на фактичне значення вмісту твердих речовин наведено у під-підрозділі 5.1.6. У цьому підрозділі для зручності опису використано приблизні чисельні значення, які є близькими до експериментальних.

5.1.1. Розведення концентрації інертної частинки у реакторі при проведенні вилуговування важких металів

Для того, щоб оцінити сталість процесу біовилуговування ВМ з ОСВ у реакторі, слід проаналізувати розведення концентрації інертної частинки у реакторі, спричинене заміною осаду при виконанні процедури вилуговування (під-підрозділ 2.2.8). Це може надати основу для припущення, згідно якого можна знехтувати концентраціями речовин в попередніх станах реактора (наприклад, після накопичення залізоокиснюючих бактерій, при виконанні якого були введенні великої кількості сульфату заліза).

Розглянемо розведення інертної нерозчинної твердої частинки для реакційного об'єму  $1,8 \text{ дм}^3$ . Одна заміна осаду забирає з реактора  $1/6$  частину речовини з його реакційного об'єму, а отже і  $1/6$  частину твердих речовин з нього. Але через неідеальне розділення фаз під час фільтрування при виконанні кроку 1 процедури біовилуговування (під-підрозділ 2.2.8), чверть відібраних твердих речовин повертається до реактора. Це дає значення ВТР  $2\%$  в осаді в реакторі. Дійсно, оскільки осад, яким живлять реактор, має ВТР на рівні  $3\%$ , то ВТР у рідкій фазі обробленого осаду, яка повертається до реактора, становить  $1\%$ . Це дає значення ВТР в осаді у реакторі  $(3\% + 1\%)/2 = 2\%$ , яке і було виміряно. Таким чином, половина значення ВТР осаду у реакторі, домножена на половину відібраного об'єму дає чверть відібраних твердих речовин, які повертають до реактора. Отже, одна заміна осаду зменшує концентрацію інертної твердої частинки в реакторі зі значення  $x_0$  до значення  $x_1$ , як вказано у формулі (5.1). Для  $i$  послідовних замін осаду отримуємо формулу (5.2). Для 20-ти замін осаду, загальний коефіцієнт розведення концентрації інертної твердої частинки становить  $0,07$ , тобто відповідає десятикратному розведенню.

$$x_1 = x_0 - \frac{1}{6}x_0 + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{6}x_0 = \frac{21}{24}x_0. \quad (5.1)$$

$$x_i = \frac{21}{24} x_{i-1} = \left(\frac{21}{24}\right)^i x_0. \quad (5.2)$$

Розгляд розведення інертної розчиненої частинки проводиться аналогічно. Одна заміна осаду відбирає з реактора 1/6 частину речовини в ньому, а отже і 1/6 частину рідкої фази осаду в ньому. Половина відібраної рідкої фази повертається до реактора. Тому одна заміна осаду зменшує концентрацію інертної розчиненої частинки зі значення  $y_0$  до значення  $y_1$ , як вказано у формулі (5.3). Для  $i$  послідовних замінь осаду отримуємо формулу (5.4). Для 20-ти замінь осаду, загальний коефіцієнт розведення концентрації інертної розчиненої частинки становить 0,17, тобто відповідає п'ятикратному розведенню, чого на практиці достатньо, аби відрізнити чи процес підтримується, чи руйнується.

$$y_1 = y_0 - \frac{1}{6} y_0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{6} y_0 = \frac{11}{12} y_0. \quad (5.3)$$

$$y_i = \frac{11}{12} y_{i-1} = \left(\frac{11}{12}\right)^i y_0. \quad (5.4)$$

Певний процес культивування залізоокиснюючих бактерій в ОСВ імперативно вважали за стаціонарний після заміни осаду в кількості потрібного реакційного об'єму з безпосередньої точки зору. Якщо розглянути інертну тверду частинку, то її час гідравлічного утримування становив 4 доби, тобто 8 замінь осаду, а не 3 доби, як могло би бути, якби розділення фаз обробленого осаду було ідеальним при виконанні кроку 1 під-підрозділу 2.2.8. Очевидно, що фільтрування обробленого ОСВ дає результатом розділення відібраної твердої фази за фракціями по розміру. Але таке фракційне розділення не розглядали.

5.1.2. Накопичення важких металів у рідкій фазі осаду стічних вод у реакторі

Для того, щоб проаналізувати накопичення ВМ у рідкій фазі ОСВ у реакторі при проведенні біовилуговування ВМ з ОСВ із запропонованим позитивним зворотним зв'язком, слід розглянути стаціонарні концентрації ВМ у процесі вилуговування ВМ з ОСВ (рис. 5.1). Оскільки ВМ містяться в малих кількостях в ОСВ, то розглядатимемо деякий ВМ', тобто всі метали розглядатимемо окремо.

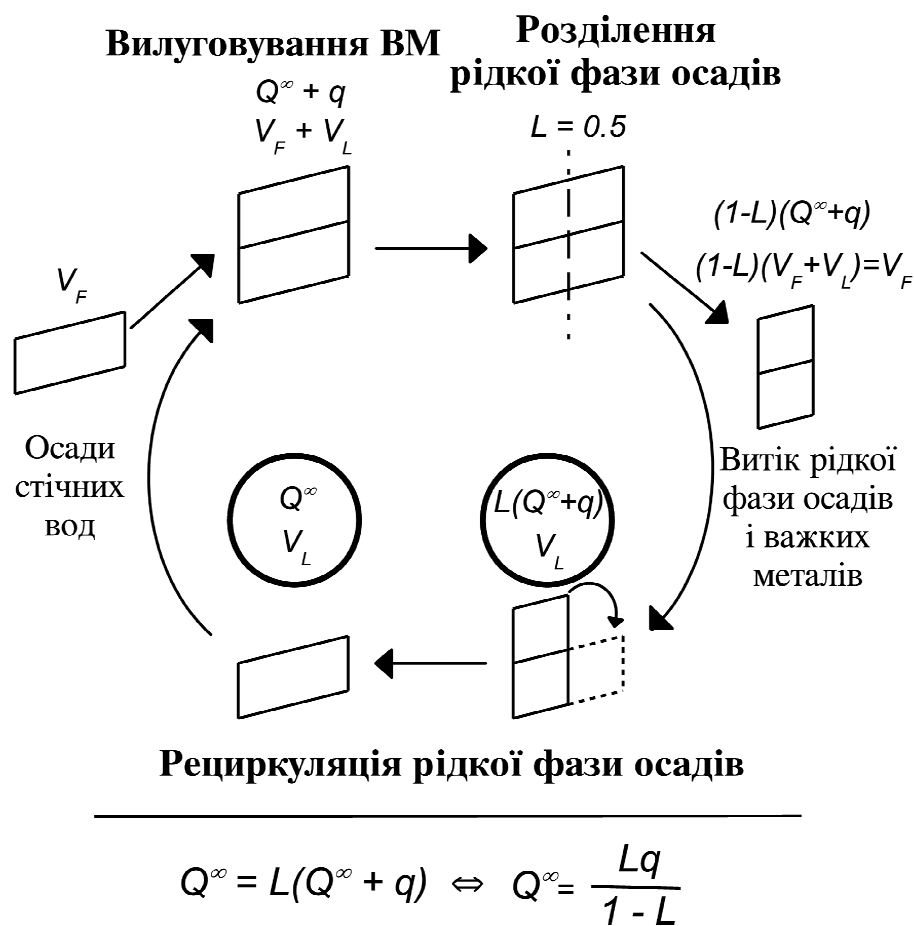


Рис. 5.1. Потоки речовин та концентрації ВМ' в них при запропонованому процесі хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ. Зображені поверхні відповідають об'ємам рідкої фази ОСВ. Якщо  $L=0,5$ , то  $V_F=V_L$ ; в будь-якому випадку,  $V_F=L(V_F+V_L)$ .

Позначимо кількість  $BM'$  (вимірюється як маса або кількість речовини) у рідкій фазі обробленого осаду, яку повертають до реактора, як  $Q^\infty$ . А кількість, яка вилуговується з осаду, яким живлять реактор, як  $q$ . Також позначимо через  $V_F$  об'єм осаду, яким живлять реактор, а об'єм поверненої рідкої фази – через  $V_L$ . Таким чином, кількість  $BM'$  у рідкій фазі осаду у реакційному об'ємі становить  $Q^\infty + q$ . Протягом розділення твердої і рідкої фаз обробленого осаду (крок 1 під-підрозділу 2.2.8), загальний об'єм  $V_F + V_L$  рідкої фази, а також кількість  $BM'$  у ній, розділяються з коефіцієнтом  $L$  ( $0 < L < 1$ ). Тобто кількість  $BM'$  у потоці поверненої рідкої фази становить  $L(Q^\infty + q)$ . Для того, щоб процес вилуговування  $BM$  знаходився у стаціонарному стані, необхідно, щоб значення  $L(Q^\infty + q)$  було рівним  $Q^\infty$ . Отже,  $Q^\infty$  можливо знайти за допомогою формули (5.5). Потік рідкої фази у запропонованому методі вилуговування (рис. 5.1) такий самий, як і  $BM'$ , і його можна описати за допомогою формули (5.6).

$$Q^\infty = \frac{Lq}{1-L}. \quad (5.5)$$

$$V_L = \frac{LV_F}{1-L}. \quad (5.6)$$

Формула (5.5) є сумою нескінченної геометричної прогресії зі знаменником прогресії  $L$ , що відомо із загального курсу математики, але ця сума додатково домножена на  $L$ . Це додаткове множення відповідає тому, що розглядаємо кількість  $Q^\infty$   $BM'$ , яка потрапляє в реактор з рідкою фазою, яку повертають до реактора. Кількість  $BM'$  у реакторі становить  $Q^\infty/L$ , що рівно  $Q^\infty + q$ . Оскільки  $BM$  знаходяться в ОСВ у малих кількостях, то такий опис можна прикласти до кожного з них, але з використанням різних параметрів  $q$ . Концентрації  $BM$  у рідкій фазі ОСВ можуть бути знайдені розділенням кількості  $BM$  на відповідні об'єми. Наприклад, для  $BM'$  у рідкій фазі обробленого осаду, яку повертають до реактора, концентрація задається

формулою (5.7).

$$C_{\text{рід.ф.}}^{\text{реактор}} = \frac{Q^{\infty} + q}{V_F + V_L} = \frac{q}{1-L} \cdot \frac{1}{V_F + V_L}. \quad (5.7)$$

Якщо припустити, що вилуговування ВМ абсолютно ефективно, і до цього ввести параметр  $T$  – загальну кількість ВМ, яка подається з осадом, яким живлять реактор, тоді припущення дає  $q=T$ . Окрім цього, при цьому можливо знехтувати наявністю твердої фази ОСВ в реакторі. Тобто в цьому випадку, концентрація ВМ у рідкій фазі ОСВ у реакторі дорівнює загальній концентрації ВМ у реакторі. Якщо взяти  $L=0,5$  (згідно методики), тоді максимальна кількість ВМ у рідкій фазі ОСВ у реакторі задається формулою (5.5) як  $2T$ . У цьому випадку, з формули (5.6) отримуємо  $V_F = V_L$ . Тоді концентрація ВМ в реакційному об'ємі задається формулою (5.7) як  $T/V_F$ , тобто концентрація рівна загальній концентрації  $C_{\text{загальн.}}^{\text{подача}}$  ВМ в осаді, яким живлять реактор, як вказано у формулі (5.8).

$$C_{\text{рід.ф.}}^{\text{реактор}} = C_{\text{загальн.}}^{\text{подача}}. \quad (5.8)$$

Отже, ефект накопичення ВМ отримуємо завдяки початковому ущільненню ОСВ, як можна побачити з формули (5.7).

5.1.3. Концентрації важких металів у реакційному об'ємі, обумовлені наявністю у ньому твердої фази осадів стічних вод

Для того, щоб проаналізувати мінімальну концентрацію ВМ у всьому реакційному об'ємі, знову використаємо параметр  $T$ , яким позначено кількість ВМ в осаді, яким живлять реактор. Кількість ВМ у реакційному об'ємі, яка обумовлена присутністю твердої фази ОСВ, у крайньому випадку,

коли вилуговування абсолютно не відбувається, становить  $T$ . Дійсно, якщо вилуговування не відбувається взагалі, тоді  $q=0$ , і тому  $Q^\infty=0$ . В цьому випадку, накопичення ВМ' у рідкій фазі ОСВ не відбувається. Концентрація  $C_{тв.ф.}^{реактор}$  невилуженого ВМ' в осаді у реакторі тоді становить  $T/(V_F + V_L)$ . Якщо  $L=0,5$ , то  $V_F = V_L$ , і тому мінімальна концентрація ВМ' у реакційному об'ємі є вдвічі меншою, ніж в осаді, яким живлять реактор, як вказано у формулі (5.9).

$$C_{тв.ф.}^{реактор} = 0,5 \cdot C_{загальн.}^{подача} \quad (41)$$

5.1.4. Концентрації важких металів та вміст твердих речовин у реакційному об'ємі

Загальна кількість ВМ' у реакційному об'ємі може бути вказана як інтервал у межах, обраних із описаних вище формул (5.8, 5.9). Таким чином, концентрація ВМ' у реакційному об'ємі знаходиться у межах, заданих нерівностями (5.10).

$$0,5 \cdot C_{загальн.}^{подача} < C_{загальн.}^{реактор} < C_{загальн.}^{подача} \quad (5.10)$$

Запропонований процес відрізняється від звичайних підходів до біовилуговування ВМ з ОСВ кількістю твердих речовин у реакційному об'ємі. Це можна побачити, якщо ввести масу  $M$  твердих речовин в осаді, яким живлять реактор. Ця маса дає єдині тверді речовини, які знаходяться у реакційному об'ємі. Тому значення ВТР в осаді у реакторі задається формулою (5.11), для отримання якої було використано формулу (5.6) для заміни параметра  $V_L$ . Якщо  $L=0,5$ , то ВМТ осаду у реакторі вдвічі менший за ВТР в осаді, яким живлять реактор. Для останнього ВТР визначається як



$M/V_F$  із безпосередніх міркувань.

$$\frac{M}{V_F + V_L} = (1-L) \frac{M}{V_F}. \quad (5.11)$$

Таким чином, концентрація  $BM'$  в осаді у реакторі (5.10) має таке значення, ніби осад у реакторі має таке значення ВТР, як осад, яким живлять реактор. Але така концентрація досягається обробкою у реакційному об'ємі осаду, який має значення ВТР у  $(1-L)$  разів менше, ніж осад, яким живлять реактор (5.11). Очевидно, що будь-яка можлива інтенсифікація біовилуговування  $BM$  з ОСВ обмежується збільшенням в'язкості ОСВ при збільшенні ВТР. Запропонований підхід дозволяє обійти це обмеження. Важливо зазначити, що загальний реакційний об'єм, потрібний для реалізації запропонованого підходу, є таким самим, як і для раніше відомих підходів (як наслідок обраного параметра  $L=0,5$ ).

5.1.5. Концентрації важких металів у рідкій фазі осаду у реакційному об'ємі

Концентрація  $BM'$  у рідкій фазі осаду у реакційному об'ємі може знаходитись в межах, зазначених у нерівностях (5.12).

$$0 < C_{\text{рід.ф.}}^{\text{реактор}} < C_{\text{загальн.}}^{\text{подача}}. \quad (5.12)$$

Права межа є тою ж, як для розгляду концентрації  $BM'$  в усьому реакційному об'ємі (5.10). Ліва межа відповідає можливості відсутності вилуговування  $BM'$ , за якої  $q=0$ , і тому  $Q^\infty=0$ . Слід зазначити, що параметр  $q$  вказує на стан процесу біовилуговування  $BM$  з ОСВ. Початковий розподіл  $BM$  між фазами ОСВ, яким живлять реактор, нівелюється цим емпіричним параметром.

5.1.6. Накопичення важких металів у реакційному об'ємі з врахуванням вологості осаду стічних вод

Основним утилітарним параметром для процесів біовилуговування ВМ з ОСВ є значення ВТР осаду у реакторі, яке співвідноситься з можливістю ефективно перемішувати речовину, яка обробляється. Дійсне експериментальне значення ВТР в осаді у реакторі склало приблизно 2/3 від значення в осаді, яким живили реактор. Позначимо значення ВТР в останньому як  $VTR^{подача}$ , а в осаді в реакторі як  $VTR^{реактор}$ . Оскільки процес має практичний інтерес, зробимо порівняння отриманих концентрацій елементів в осаді в реакторі до еквівалентних значень  $C^*$  в осаді живлення реактора, якби він мав ВТР на рівні  $VTR^{реактор}$ . Концентрації елементів  $C^*$  розраховано з припущення, що вся кількість елементів міститься лише в твердій фазі ОСВ. Для необробленого ОСВ, якби він мав значення ВТР як осад в реакторі, відповідні концентрації можна отримати за допомогою формули 5.13). Дріб у правій частині рівності має приблизне значення 2/3.

$$C^* = C_{загальн}^{подача} \cdot \frac{VTR^{реактор}}{VTR^{подача}}. \quad (5.13)$$

Накопичення елементів в осаді у реакторі розраховували за допомогою формули (5.14) як концентрацію певного елемента у реакційному об'ємі (експериментальне значення  $C_{загальн}^{експер}$ ), розділену на значення  $C^*$ . Ця величина вказує на збільшення ефективності використання реакційного об'єму.

$$A_{загальн} = \frac{C_{загальн}^{експер}}{C^*} \cdot 100\%. \quad (5.14)$$

Накопичення елементів у рідкій фазі в осаді у реакторі розраховували

за допомогою формули (47) як концентрацію певного елемента у рідкій фазі осаду у реакторі (експериментальне значення  $C_{\text{рід.ф.}}^{\text{експер}}$ ), розділену на значення  $C^*$ . Ця величина вказує на здатність процесу біовилуговування ВМ з ОСВ утримувати градієнт концентрацій ВМ між фазами.

$$A_{\text{рід.ф.}} = \frac{C_{\text{рід.ф.}}^{\text{експер}}}{C^*} \cdot 100\%. \quad (5.15)$$

Ефективність біовилуговування ВМ з ОСВ розраховували звичайним чином як концентрацію певного елемента у рідкій фазі осаду у реакторі, розділену на занальну концентрацію цього елемента в усьому осаді у реакторі, тобто за формулою (5.16).

$$Eff = \frac{C_{\text{рід.ф.}}^{\text{експер}}}{C_{\text{загальн}}^{\text{експер}}} \cdot 100\%. \quad (5.16)$$

Дві вищевказаних величини накопичення елементів є переформулюванням межових умов з нерівності (5.10). По-перше, формули (5.14, 5.15) представляють відносні величини, тобто експериментальні дані і межові умови віднесені до концентрацій елементів в осаді, яким живлять реактор. По-друге, формули (5.14, 5.15) дають більш практично важливе порівняння експериментальних даних для фактичного значення ВТР осаду у реакторі. Тобто нерівності домножені на величину  $VTR^{\text{подача}}/VTR^{\text{реактор}} \approx 3/2$ . Таким чином, в експерименті перевіряли такі межові умови, які для випадку накопичення елементів в усьому осаді у реакторі вказуються нерівностями (5.17).

$$\begin{aligned}
 75\% &\approx \frac{VTR^{подача}}{VTR^{реактор}} \cdot 50\% < \frac{C^{реактор}}{C^*} \cdot 100\% = \\
 &= A_{загальн} < \frac{VTR^{подача}}{VTR^{реактор}} \cdot 100\% \approx 150\%.
 \end{aligned}
 \tag{5.17}$$

Слід зазначити, що перерахунок за формулою (5.13) концентрацій елементів  $C_{загальн}^{подача}$  в осаді, яким живлять реактор, не змінює змісту межових умов (5.10). На їх переформулювання (5.17) не впливає факт того, що деякі елементи можуть знаходитись переважно у рідкій фазі ОСВ, оскільки порівняння робиться з цілісним осадом, яким живлять реактор, тобто і до дійсних експериментальних концентрацій елементів в ньому. Додатковий перерахунок зроблено з метою вказати практичну сторону питання накопичення елементів. Дійсно, якщо елементи подають до реактора, а також частково повертають з його виходу за допомогою зворотного зв'язку, їх кількості в реакторі будуть вищими, ніж без цього повернення. У звичайних підходах до вилуговування ВМ, ці стаціонарні кількості елементів задані лише завдяки осаду, яким живлять реактор. Але у запропонованому підході зворотний зв'язок збільшує ці кількості. Якби розділення фаз обробленого осаду з реактора наближалось до ідеального при виконанні кроку 1 підпідрозділу 2.2.8, то врахування ВТР у формулі (5.13) давало б значення, як у формулі (5.18). Для  $L=0,5$ , дріб має значення 2, а межові умови (5.17) змінилися б до мінімальних 100% і максимальних 200%. Тобто, якби вилуговування було абсолютно ефективним, а розділення фаз – ідеальним, тоді кількість ВМ' у реакторі була б на половину обумовлена осадом живлення, і на половину – поверненою кількістю.

$$\frac{VTR^{подача}}{VTR^{реактор}} \rightarrow \frac{1}{1-L}
 \tag{5.18}$$

## 5.2. Вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі

### 5.2.1. Вилуговування металів за допомогою процесу без введення сірчаної кислоти

Встановлено, що при біовилуговуванні ВМ з ОСВ в біореакторі при введенні 0,3 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  процес відбувається, але рівноважне рН суттєво вище (рис. 5.2), ніж для процесу із введенням 1 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При проведенні процесу без додавання реагентів, рівноважне рН зростало вище за 4 і тому процес був неуспішним. З цього зроблено висновок, що необхідне додавання кислоти, як це показано в більшості робі. Слід відзначити значне збільшення популяції залізоокиснюючих бактерій в осаді, а саме: у вихідному ОСВ виявили  $200 \text{ кл/см}^3$  залізоокиснюючих бактерій, а в обробленому –  $10^7$ . Варто відмітити, що проведення контрольних дослідів для процесу в реакторі, які б визначили суттєвість бактерій в даному процесі, не є необхідними, оскільки стартова послідовність для процесу чітко демонструє стабільність значень рН і  $E_h$  близько 5-ї доби проходження процесу, за якого популяція бактерій є ще відносно низькою. Проведення процесу із введенням 0,3 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  можливе, у порівнянні з неуспішним процесом із введенням 0,3 мас./об. %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (серія I дослідів з вилуговування у колбах із введенням двовалентного заліза), оскільки замінюється мала кількість обробленого ОСВ, у порівнянні з дослідом у колбах.

Первинна зміна кислотності (Рис. 5.2) та окисно-відновного потенціалу ОСВ спричинена аерацією осаду з насиченням вуглекислим газом, і спостерігається в контрольних дослідах в колбах без додавання солі заліза. Окрім цього, рН також знижується завдяки розчиненню  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Основною проблемою при реалізації вилуговування ВМ є висока буферна ємність осадів стічних вод. Оскільки висока кислотність необхідна для отримання ефекту вилуговування ВМ, необхідна така кількість лабільного заліза в ОСВ, щоб його конверсія в запропонованому циклі відновлювала баланс протонів.

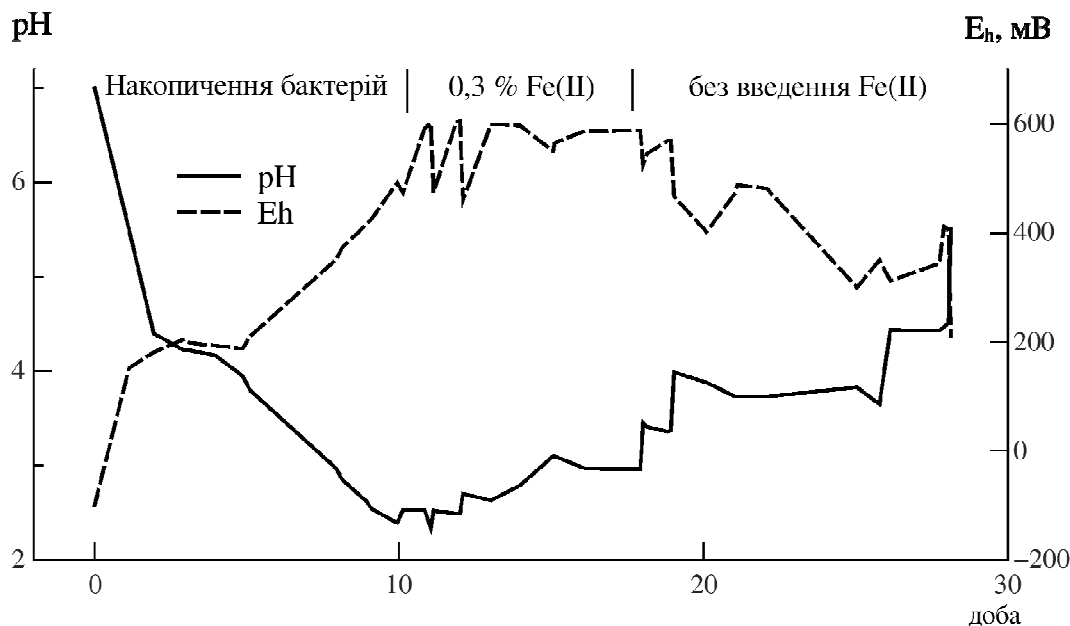


Рис. 5.2. Параметри культивування при хіміко-біологічному вилуговуванні ВМ з ОСВ в реакторі без введення сірчаної кислоти.

5.2.2. Вилуговування металів у процесі зі зворотним зв'язком та введенням сірчаної кислоти

Вихідна вологість неуціленого осаду, відібраного для роботи, складала  $98,675 \pm 0,045$  %, зольність –  $32,5 \pm 2$  %. Для уціленого осаду –  $97,12 \pm 0,05$  % і  $31,7 \pm 1,2$  %, відповідно.

Осад, оброблений біовилуговуванням ВМ з ОСВ у реакторі без додавання Fe(II), мав вологість та зольність  $1,86 \pm 0,03$  % і  $33 \pm 2$  % відповідно, а при вилуговуванні ВМ з додаванням 0,1 % сульфату заліза вимірювання цих показників проводилось, але вологість може бути оцінена як така сама. Концентрація розчиненого кисню коливалась на рівні 6,5–7,5 мг/л для культивування бактерій в ОСВ без додавання Fe(II), та 5,5–7 для культивування бактерій з додаванням цього реагента. Рівноважні значення параметрів рН та  $E_h$  при біовилуговуванні ВМ з ОСВ в реакторі (рис. 5.3) встановлювались достатньо швидко (рис. 5.4). Процедура заміни осаду в

реакторі суттєво змінює стан системи, проте вона швидко повертається до рівноважного. Останній враховували як показник стану роботи реактора.

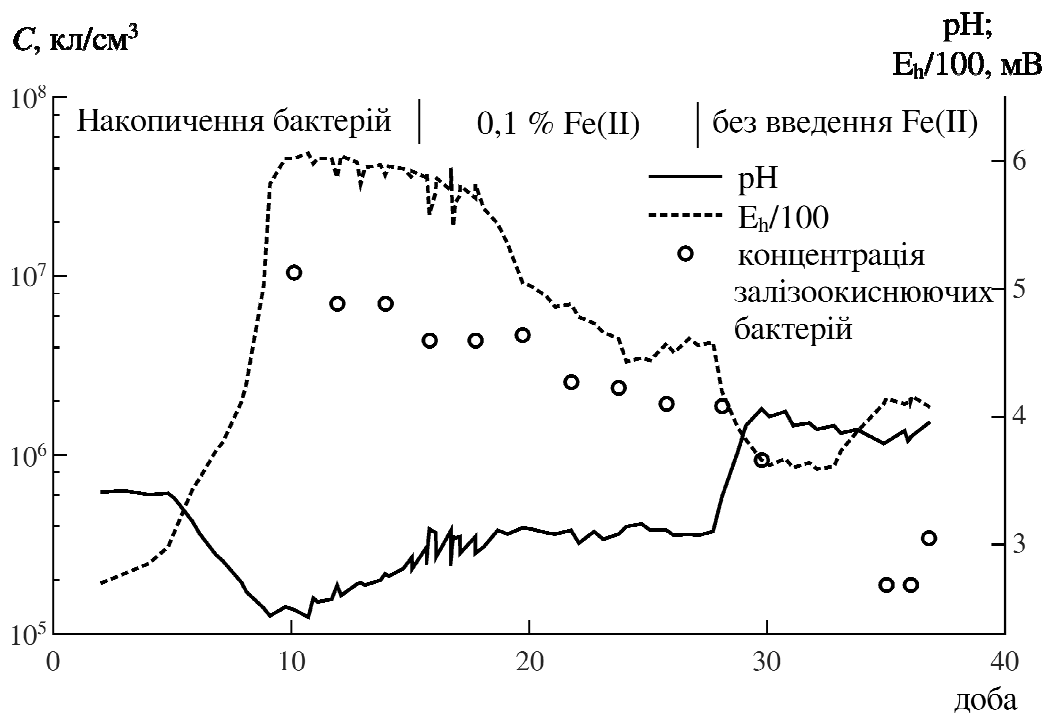


Рис. 5.3. Параметри культивування при хіміко-біологічному вилуговуванні ВМ з ОСВ в реакторі. Значення рН та  $E_h$  відповідають часу безпосередньо перед заміною частини осаду на необроблений. Висока концентрація залізоокислюючих бактерій в останньому вимірюванні відповідає вдвічі довшому періоду витримання осаду без заміни, ніж попередні.

Спостережені значення рН та  $E_h$  (рис. 5.3) становили 3,1 та 450 мВ для культивування з додаванням заліза, що цілком потрапляє в межі кореляції рН– $E_h$  згідно [204] для процесів біовилуговування ВМ з ОСВ з використанням залізоокислюючих бактерій та додаванням сульфату заліза. Для режиму без додавання Fe(II) спостерігали рН 3,9 та  $E_h$  410 мВ, в той час як в роботі [204] для рН 3,85 значення  $E_h$  мусять становити близько 100 мВ – процес не був таким, як відомі. Спостережені високі значення  $E_h$  обумовлені накопиченням окиснених металів. Використання розчинів з високими

концентраціями окиснених металів, зокрема заліза, добре відомо в гідрометалургійній практиці хімічного вилуговування металів з руд [145, 148]. Саме цьому повернення частини рідкої фази обробленого ОСВ ми вважаємо за позитивний зворотний зв'язок.

Накопичення елементів в осаді у реакторі (табл. 5.1) вказує, що сірка полишає систему з твердою фазою. З великою ймовірністю, утворюється сульфат кальцію. Фосфор, імовірно у формі фосфатів, стає більш розчинним при культивуванні без додавання Fe(II). Імовірно, утворюється менша кількість нерозчинного  $\text{FePO}_4$  (табл. 5.2).

Ефективність вилуговування не змінювалась істотно через більшу кількість металів у реакційному об'ємі загалом і у рідкій фазі зокрема. Результати (табл. 5.1) показують, що ефективність вилуговування Си була низькою, але в попередніх дослідах (розділ 3) ефективність була на рівні 30% при великих кількостях введених реагентів.

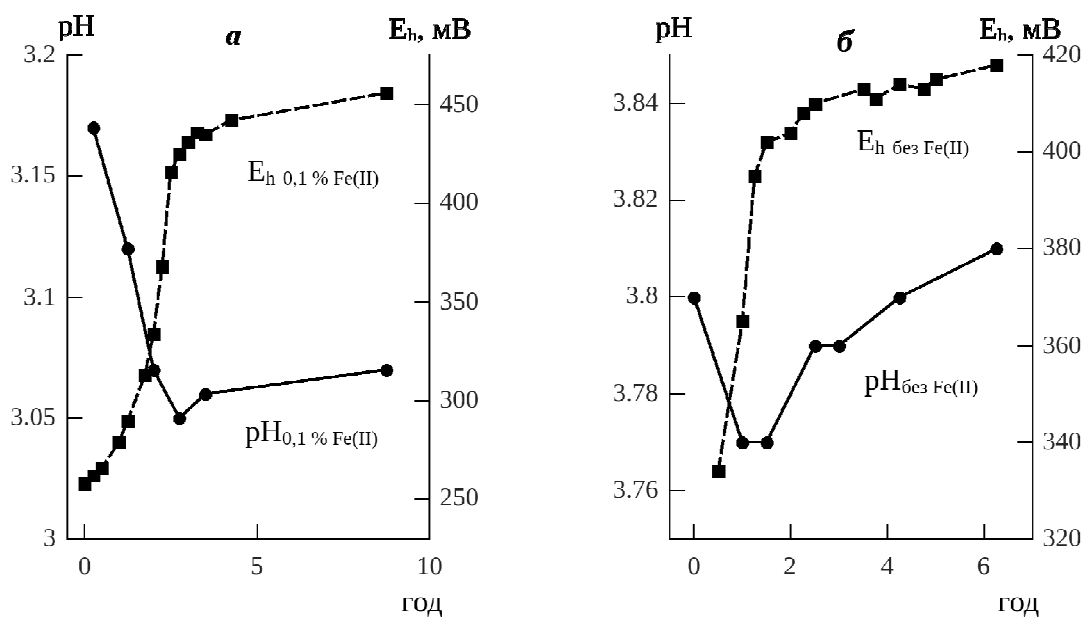


Рис. 5.4. Зміна параметрів процесів хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ в реакторі після процедури заміни осаду.



Таблиця 5.1

**Накопичення елементів в рідкій фазі ОСВ та ефективність  
вилуговування<sup>a)</sup> в досліджених режимах хіміко-біологічного  
вилуговування, %**

Еле- мент	Накопичення елементів				Ефективність порівняно з <sup>d)</sup> [202]		
	Всього <sup>b)</sup>		В рідкій фазі <sup>c)</sup>		без Fe(II)	0.1% Fe(II)	Попередні
	без Fe(II)	0.1% Fe(II)	без Fe(II)	0.1% Fe(II)			
N	90 ± 6	85 ± 6	26 ± 1.5	—	29 ± 1	—	—
P	110 ± 20	86.5 ± 17	57 ± 11	7.9 ± 2.4	52 ± 2	9.1 ± 2	—
S	81 ± 7 <sup>f)</sup>	100 ± 11 <sup>f)</sup>	86 ± 9 <sup>f)</sup>	118.5 ± 15 <sup>f)</sup>	107 ± 15	118.5 ± 20	—
Mn	139 ± 13	161 ± 14	125 ± 15	143 ± 20	90 ± 12	89 ± 12	—
Fe	62 ± 10	117 ± 23	0.8 ± 0.5	1.2 ± 0.5	1.3 ± 0.8	1 ± 0.5	—
Co	90 ± 13	137 ± 16	36 ± 6	64 ± 11	40 ± 8	47 ± 9	—
Ni	—	144 ± 64	—	~45	—	~30	38
Cu	74 ± 4	85 ± 7	7 ± 1	20 ± 2.5	9.3 ± 1.5	23 ± 3	40
Zn	102 ± 16	118 ± 19	76 ± 14	101 ± 20	74 ± 10	85 ± 12	80
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	67
Pb	63 ± 12	93 ± 17	~5	~2.5	~8.5	~2.5	—

<sup>a)</sup>Розраховано за формулою (5.16). <sup>b)</sup>Розраховано за формулою (5.14). <sup>c)</sup>Розраховано за формулою (5.15). <sup>d)</sup>У [202] ВТР осаду в реакторі становив 3%, але ця робота є найближчою до представленої. <sup>f)</sup>Наведено значення, спричиненні введенням реагентів. Примітка: довірчі інтервали у колонках 2–5 та 6–7 мають різне походження.

Існує розбіжність результатів розрахунків за формулою (5.16) для Na (~200%), K (~475%) та Ca (~120%). Загалом, така ефективність не мусить перевищувати 100%. У попередніх розділах спостерігали аналогічну розбіжність для аеробно стабілізованого НАМ та НВ. Імовірно, це спричинено великою спорідненістю цих металів до рідкої фази ОСВ і суттєвістю неспецифічної адсорбції. Немає засад стверджувати, що додатковим джерелом цих елементів було фільтрування обробленого осаду, оскільки в попередніх дослідах розділення фаз для аналітичних цілей виконувалось за допомогою центрифугування, що давало такі ж результати.

Таблиця 5.2

**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 у ґрунті [250]	Вміст у необроблених осадах	Результат вилуговування		ДСТУ 7369:2013 [67]
			без Fe	0,1% Fe	
Cr	74,7	109	—	<66	100–400
Mn	628	274	34,9	44,9	250–750
Co	8,7	2,65	1,35	1,84	5–20
Ni	26,1	22,6	—	21,4	50–75
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

Сума карбонатів та гідрокарбонатів, яка вказує кількість кислотних еквівалентів, які безповоротно втрачаються при біовилуговуванні ВМ з ОСВ, складала половину від витрачених на підкислення осаду для живлення реактора. Останні (до рН 3,5) складала 36 мМ  $H_2SO_4$  в розрахунку на об'єм ущільненого осаду, або 1250 моль/кг сухої речовин осаду, або 122,5 кг концентрованої сірчаної кислоти на тонну сухої речовини осаду. Молярна концентрація доданого Fe(II) становила 7,3 мМ в розрахунку на об'єм ущільненого осаду, тобто можливе утворення кислоти в результаті осадження  $Fe(OH)_3$  могло сягати 22 мМ.

5.3. Ріст залізоокиснюючих бактерій в осаді стічних вод при проведенні процесу вилуговування важких металів

Концентрації бактерій (рис. 5.3, 5.5) при їх культивуванні в ОСВ з додаванням 0,1 %  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  становили в середньому  $2 \cdot 10^6$  кл/дм<sup>3</sup>, а при

культивуванні без додавання двовалентного заліза –  $10^5$  кл/дм<sup>3</sup>. Початкові концентрації в необробленому осаді становили приблизно 200 кл/дм<sup>3</sup>. Розглядаючи використання аналізу розведень, як вище, слід відзначити, що хемолітоавтотрофні бактерії не є інертними частинками за існування великих популяцій грибів [191, 192], оскільки останні можуть харчуватись ними. До цього слід відзначити, що перехід від першого режиму культивування до другого, який був різким, демонструє зменшення популяції залізоокиснюючих бактерій вдвічі, в той час як аналіз розведень дає 1,4 (для розчинених часток) і 1,7 (для твердих часток). В будь-якому випадку, популяції бактерій були стабільними після переходів. Запропонований позитивний зворотний зв'язок надає елективну перевагу хемолітоавтотрофам, оскільки вони зазвичай є екстремофілами щодо високих концентрацій металів. Зворотний зв'язок також розширює та збільшує шляхи хімічного переходу електронів від відновлених металів до Fe(III), як зазвичай розглядається у вилуговуванні металів з руд. Це призводить до інтенсифікації процесів окиснення, а бактерії відіграють роль каталізатора останньої реакції (окиснення Fe(II) до Fe(III)).

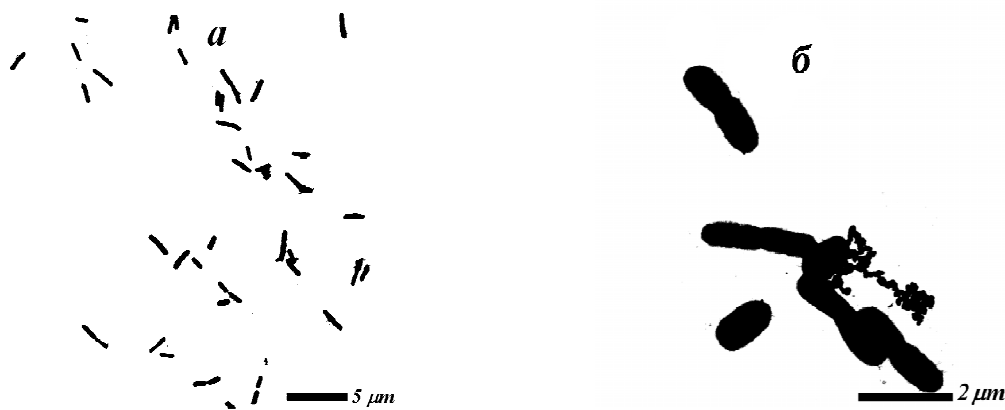


Рис. 5.5. Фотографії нативних ОСВ залізоокиснюючих бактерій.

Бактеріологічні дослідження накопичених нативних залізоокиснюючих бактерій показали, що вони фізіологічно не відносяться до виду *A.*

*ferrooxidans*, оскільки їх ріст не інгібує NaCl або силікагель, насичений Cl<sup>-</sup>; ці бактерії також не ростуть в середовищі з елементною сіркою або на середовищі з тіосульфатом; не мають жгутиків і не демонструють рухомості. Вони також не належать до *Leptospirillum spp.*, оскільки є грамнегативними паличками, і не схожі на спірили. Швидкість росту (в колбах з середовищем 9Ж при 25–28 °С) становила 2,4 доба<sup>-1</sup>, або час генерації  $t_d=0,3$  доба<sup>-1</sup>.

5.4. Наслідки з отриманих результатів експериментів з вилуговування важких металів з осадів стічних вод у реакторі

5.4.1. Позитивний зворотний зв'язок для вилуговування важких металів з осадів стічних вод

Повернення рідкої фази обробленого вилуговуванням ВМ осаду дає позитивні результати (табл. 5.1) згідно наступних аргументів. По-перше, ВМ є мікрокомпонентами ОСВ – більш суттєвим є подолання кислотної буферної ємності ОСВ. По-друге, повернення рідкої фази еквівалентно видаленню твердої фази (продуктів реакції насичення протонами центрів адсорбції). Останнє також спричиняє видалення Fe(OH)<sub>3</sub>, який в іншому випадку може виконувати роль кислотного буфера, зазвичай за значень рН ~2,5. По-третє, вноситься неорганічна стабілізація значень E<sub>h</sub> при більших концентраціях ВМ і меншому значенню ВТР ОСВ у реакторі, що є новим ефектом для біовилуговування ВМ з ОСВ.

Отримані результати (табл. 5.1) вказують, наскільки ефективніше може бути використаний реакційний об'єм у процесах біовилуговування ВМ з ОСВ, у порівнянні з відомими підходами. З технологічної точки зору, було б за найкраще ущільнити ОСВ якомога більше, щоб отримати якнайвищі концентрації ВМ у кислих екстрактах. Останнє вочевидь зменшить витрати реагентів на можливе подальше видалення ВМ з цих екстрактів. Але через збільшення в'язкості ОСВ при ущільненні, такий підхід має межу, яка залежить від конктерних технічних можливостей реактора. З іншого боку,

запропонований позитивний зворотний зв'язок дає можливість отримати вищі концентрації ВМ, порівняно з відомими методами, за деякого номінального значення ВТР осаду в реакторі. Це забезпечується можливістю додатково ущільнити осад перед подачею до реакційного об'єму.

5.4.2. Вилуговування за участю залізоокиснюючих бактерій без додаткового введення закисного заліза

Хоча витримування ОСВ перед проведенням біовилуговування ВМ з ОСВ вносить перерозподіл металів між його формами і фазами ОСВ, ця процедура є обов'язковою при роботі з аеробно стабілізованим НАМ. Відомо, що анаеробно стабілізовані ОСВ можуть бути успішно оброблені за допомогою біовилуговування ВМ з використанням меншої кількості додатково введеного Fe(II) (мінімально 0.1 об.% [202, 204]), ніж аеробно стабілізовані (мінімально 0.3–0.4 об.% [171, 195, 203]). Основним результатом витримування ОСВ є створення схожості такого ОСВ до анаеробно стабілізованого, тобто переведення деякої частки Fe у Fe(II) стан. Це дозволяє проводити біовилуговування без додаткового введення Fe(II). Іншими словами, витримування ОСВ переводить частку металів у їх відновлені форми [125], але не суттєво впливає на хімічну рівновагу, яка може бути досягнута за перебігу лише хімічних реакцій при аерації ОСВ.

Введення кислоти в ОСВ створює кисле середовище, а Fe(II) відіграє роль медіатора у створенні високих значень  $E_h$ . Таким чином, кількість Fe може бути не достатньою для підкислення осаду через випадіння  $Fe(OH)_3$ , але мусить співвідноситись з потребою залізоокиснюючих бактерій в енергетичному субстраті. З такої точки зору, процедури біовилуговування ВМ з ОСВ мусять використовувати якомога більш ущільнений осад, оскільки в ньому будуть вищі концентрації загального Fe, і зокрема Fe(II).

Суттєва відмінність між культивуваннями при введенні Fe(II) і без нього полягає у збільшенні рН ОСВ. Це можна пояснити на основі лізису

нейтрофільних організмів, що відомо для процесів біовилуговування ВМ з ОСВ [189, 191–194]. Оскільки при біовилуговуванні ВМ також нарощуються великі популяції грибів та дріжджів, які не окиснюють амонійний азот, то збільшення рН спричинене гідролізом аммонію з білків. Це явище і супутне йому зростання рН відомо у процесах компостування [2, 259]. Таким чином, кондиціонований за допомогою біовилуговування ВМ осад можна не нейтралізувати, а залишити для перегниття – через високі популяції грибів та дріжджів і проходження процесів гідролізу білків ОСВ може самочинно досягти нейтральних значень рН. Слід зазначити, що досягнення натуральної нейтралізації буде тим краще, чим менше було введено додаткових реагентів. Але низькі концентрації Fe в ОСВ загалом, в порівнянні з ґрунтами, може не бути бажаним, оскільки спричиняє втрату азоту при компостуванні [259].

5.4.3. Перспективи подальших досліджень запропонованого підходу до вилуговування важких металів з осадів стічних вод

З практичної точки зору, інтенсифікація обробки ОСВ лімітується збільшенням в'язкості ОСВ при їх ущільненні. Запропонований підхід надає можливість збільшити загальну ефективність процесу біовилуговування ВМ наступним чином. Якщо деякий реактор може ефективно перемішувати ОСВ з деякою вологістю, тоді, завдяки запропонованому підходу, у реакторі можна досягти вищих концентрацій ВМ, перемішуючи той же об'єм речовини і ту ж кількість твердих речовин ОСВ. Інакше кажучи, основний результат полягає в отриманні можливості додатково ущільнити ОСВ перед його обробкою за допомогою біовилуговування ВМ (рис. 5.5).

Слід відмітити, що наразі зарано аналізувати абсолютні величини, отримані для процесу біовилуговування ВМ з ОСВ. По-перше, сульфатна кислота є очевидним артефактом розробки процесів [50] – це діюча речовина для вилуговування металів з руд, але для питання детоксифікації ОСВ її використання може спричинити утворення гіпсу в очищеній твердій фазі

ОСВ. Більше того, оброблений ОСВ, тобто його тверда фаза, однозначно буде змінюватись при зберіганні ОСВ і його використанні в якості добрива [63, 72], тому будь-які введені і не рекуперовані реагенти можуть спричинити зсув уявної природньої рівноваги в осаді як ґрунтоутворюючому шарі [58]. Навіть описане вище біовилуговування ВМ без введення Fe є далеким від оптимального, оскільки все ж використовується сульфатна кислота, що може спричинити утворення сірководню з сульфат-іонів при можливому сільськогосподарському використанні ОСВ. Загалом, найбільш перспективним можна розглядати використання нітратної кислоти [144], оскільки  $\text{NO}_3^-$  може бути переведений у  $\text{NH}_4^+$  в ґрунті [123]. Це може додати поживної цінності ОСВ. Окрім цього, описані вище нативні залізоокиснюючі бактерії росли на поживних середовищах, які містять нітрат-іони.

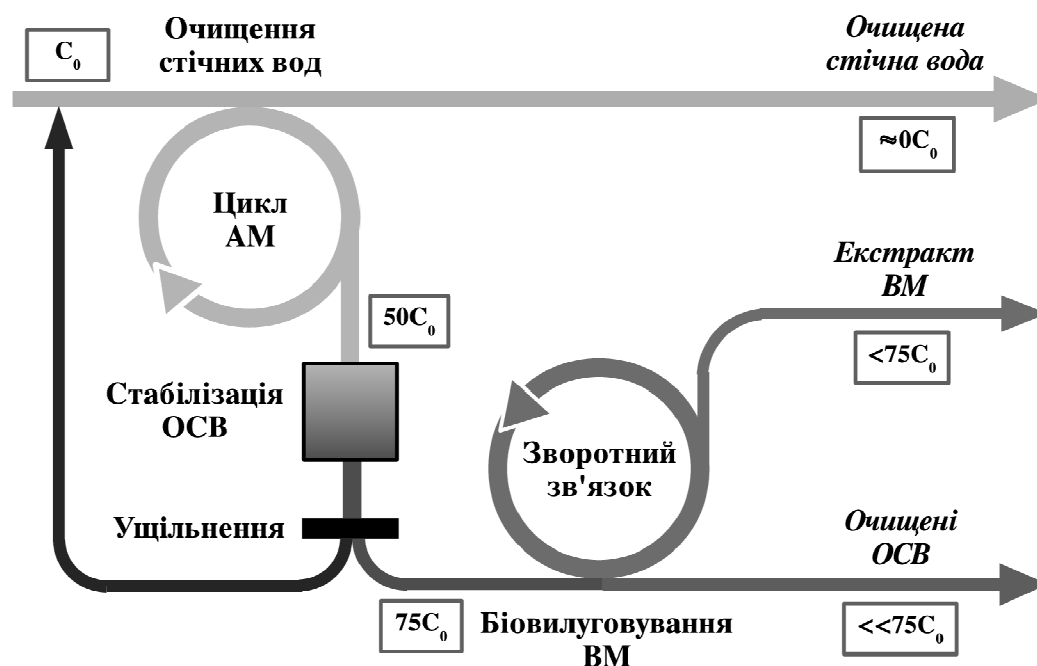


Рис. 5.5. Місце хіміко-біологічного вилуговування ВМ з ОСВ у процесах очищення побутових стічних вод. Концентрація деякого ВМ обведена в рамку, множники були введені у цьому та попередніх розділах.

Можливість безреагентного біовилуговування ВМ з ОСВ є малоімовірною, але подальші зменшення витрат кислоти на підкислення ОСВ є можливими. Якби запропонований підхід реалізувати за менших значень часу гідравлічного утримання ОСВ (оптимальні складають 0,75 діб [94, 171]) і за високих значень рН (як у описаному вище прикладі без введення Fe(II)), тоді менша кількість нейтрофільних організмів буде піддана лізису, а отже і менша кількість амонію буде виділена в реакційному об'ємі. Таким чином, на підтримання необхідного значення рН буде необхідно витратити меншу кількість кислоти.

### Висновки до розділу 5

Запропоновано позитивний зворотний зв'язок для процесу вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою нативних залізоокиснюючих бактерій. Він створюється завдяки поверненню в реакційний об'єм частини рідкої фази обробленого ОСВ. Процес біовилуговування ВМ з таким зворотним зв'язком дозволяє подавати на обробку ОСВ з нижчою вологістю, ніж реактор може номінально перемішувати. Тобто ОСВ може бути додатково ущільнено перед обробкою. Отримані концентрації ВМ в кислих екстрактах при цьому можуть бути настільки високими, як їх загальні концентрації в еквівалентному об'ємі ущільненого осаду. Але такий ущільнений осад неможливо було б обробляти за допомогою відомих підходів до біовилуговування ВМ з ОСВ. Таким чином, загальна ефективність процесу збільшується в порівнянні з відомими.

Було встановлено, що процес вилуговування ВМ з ОСВ у напівперіодичному проточному реакторі змішування з позитивним зворотним зв'язком є відмінним від відомих. У результаті цього в рідкій фазі ОСВ накопичуються ВМ, аналогічно їх накопиченню в осадах стічних вод у процесах очищення міських стоків. Сам лише процес вилуговування створює умови (рН і  $E_h$ ), за яких метали переходять у рідку фазу ОСВ. Незважаючи на



те, що лабораторні дослідження проводили за неоптимальних умов (тривалий час гідравлічного утримання осаду, великий період заміни осаду в реакторі), перевірене хіміко-біологічне вилуговування ВМ істотно зменшує концентрації ВМ у твердій фазі ОСВ.

Позитивний зворотний зв'язок створює елективну перевагу для нативних залізоокиснюючих бактерій. Хіміко-біологічне вилуговування ВМ з ОСВ за допомогою цих бактерій може бути проведено без додаткового введення Fe(II) (ці дослідження слугували контролем для запропонованого вилуговування ВМ із введенням сірчаної кислоти та Fe(II)). Достатньо велика популяція цих бактерій підтримувалась у представлених дослідженнях лише з використанням заліза, наявного в ОСВ. 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 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 рН  $\sim 70$  мМ; спостережене зростання загальної концентрації  $SO_4^{2-}$ -іонів  $\sim 33$  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)<sub>3</sub> (рН<sub>поч</sub> ~ 5,75; рН<sub>кін</sub> ~ 2,5; C(Fe(II)+Fe(III)) ~ 36 мМ). Гідроліз Fe(III) призводить до зростання концентрації H<sup>+</sup>-іонів в осадах, з яких вилуговують 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Хенце М. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. — М.: Мир, 2006. — 480 с.
- [2] Экологическая биотехнология / Под ред. К.Ф. Форстера, Д.А.Дж. Вейза. — Л.: Химия, 1990. — 384 с.
- [3] Лихачев Н.И. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика / Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др. Под ред. В. Н. Самохина. — 2 изд. — М.: Стройиздат, 1981. — 639 с.
- [4] Никовская Г.Н. Тяжелые металлы в иловом осадке после биохимической очистки муниципальных сточных вод / Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, А.В. Легенчук, З.Р. Ульберг // Хим. технол. воды. — 2011. — Т. 33, № 5. — С. 559–568.
- [5] Делалио А. Утилизация осадков городских сточных вод / А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович и др. // Хим. технол. воды. — 2003. — Т. 25, № 5. — С. 458–464.
- [6] Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод / А.З. Евилевич, М.А. Евилевич. — М.: Стройиздат, 1988. — 288 с.
- [7] McGraw-Hill encyclopedia of science & technology. — 10 edition. — McGraw-Hill, 2007. — Vol. 16. — 799 p.
- [8] The New Encyclopedia Britannica. — 15-th edition. — Chicago: Encyclopedia Britannica, 1994. — Vol. 26. Macropedia. — 1036 p.
- [9] Беляев С.Д. Управление осадками сточных вод — важнейшая экологическая проблема / С.Д. Беляев, Л.И. Гюнтер // Водоснабж. сан. техн. — 2007. — № 1. — С. 5–9.
- [10] Калініченко К.В. Поверхневі властивості та стійкість мулових колоїдних систем в процесах екстракції важких металів / К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг // Доп. НАН України. —

2014. — № 6. — С. 114–119.
- [11] Liu F. Enhancing sewage sludge dewaterability by bioleaching approach with comparison to other physical and chemical conditioning methods / F. Liu, J. Zhou, D. Wang, L. Zhou // *J. Environ. Sci.* — 2012. — Vol. 24, № 8. — P. 1403–1410.
- [12] Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод / И.С. Туровский. — М.: Стройиздат, 1988. — 256 с.
- [13] Обработка и удаление осадков сточных вод: В 2-х т. / Пер. с англ. А.А. Винницкой, З.Н. Макаренко. — М.: Стройиздат, 1985. — Т. 2. — 248 с.
- [14] Кашковський В.І. Спосіб зневоднення осадів стічних вод з використанням елементів технології GeoTube на Бортницькій станції аерації / В.І. Кашковський, В.О. Євдокименко, Д.С. Каменських, О.М. Євдокименко // *Наука та інновації.*— 2014.— Т. 10, № 1.— С. 32–42.
- [15] Трофимов В.А. Комплексная переработка осадков городских очистных сооружений / В.А. Трофимов // *Водоснабж. сан. техн.* — 1991. — № 7. — С. 7– 8.
- [16] Marchioretto M.M. Heavy metals precipitation on sewage sludge / M.M. Marchioretto, H. Btuning, W. Rulkens // *Separ. Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 40. — P. 3393–3405.
- [17] Cao J. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides / J. Cao, G. Zhang, Z. Mao et al. // *Miner. Eng.* — 2009. — Vol. 22. — P. 289–295.
- [18] Song F. Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binder / F. Song, L. Gu, N. Zhu, H. Yuan // *Chemosphere.* — 2013. — Vol. 92, № 4. — P. 344–350.
- [19] Lasheen M.R. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different wastewater treatment plants, Greater Cairo, Egypt / M.R. Lasheen, N.S. Ammar // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — Vol. 164. — P. 740–749.

- [20] Хансен Б. Использование осадка в качестве источника сырья и энергии / Б. Хансен, Л. Пиртола // Водоснабж. сан. техн. — 2001. — № 4. — С. 36–38.
- [21] Tao C. Fixation and partitioning of heavy metals in slag after incineration of sewage sludge / С. Тао, Y. Во // Waste Manag. — 2012. — Vol. 32. — P. 957–964.
- [22] Рублевская О.Н. Опыт внедрения современных технологий и методов обработки осадка сточных вод / О.Н. Рублевская, А.Л. Краснопеев // Водоснабж. сан. техн. — 2011. — № 4. — С. 65–69.
- [23] Pazos M. Electrodialytic treatment for metal removal from sewage sludge ash from fluidized bed combustion / M. Pazos, G.M. Kirkelund, L.M. Ottosen // J. Hazard. Mater. — 2010. — Vol. 176. — P. 1073–1078.
- [24] Wu H.-Y. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching / H.-Y. Wu, Y.-P. Ting // Enz. Microb. Technol. — 2006. — Vol. 38. — P. 839–847.
- [25] Ishigaki T. Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria / T. Ishigaki, A. Nakanishi, M. Tateda et al. // Chemosphere. — 2005. — Vol. 60. — P. 1087–1094.
- [26] Krebs W. Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration / W. Krebs, R. Bachofen, H. Brandl // Hydrometallurgy. — 2001. — Vol. 59. — P. 283–290.
- [27] Harrison E.Z. Land application of sewage sludges: an appraisal of the US regulations / E.Z. Harrison, M.B. McBride, D.R. Bouldin // Internat. J. Environ. Pollut. — 1999. — Vol. 11, № 1. — P. 1–36.
- [28] Harrison E.Z. Investigation of alleged health incidents associated with land application of sewage sludges / E.Z. Harrison, S.R. Oakes // New Solutions. — 2002. — Vol. 12, № 4. — P. 387–408.

- [29] Harrison E.Z. Organic chemicals in sewage sludge / E.Z. Harrison, S.R. Oakes, M. Hysell, A. Hay // *Sci. Tot. Environ.* — 2006. — Vol. 367. — P. 481–497.
- [30] Eisler R. *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals* / R. Eisler. — Elsevier, 2007. — 950 p.
- [31] Sreekrishnan T.R. A comparative study of the cost of leaching out heavy metals from sewage sludges / T.R. Sreekrishnan, R.D. Tyagi // *Proc. Biochem.* — 1996. — Vol. 31, № 1. — P. 31–41.
- [32] Данилович Д.А. Перспективные технологии в области обработки осадков сточных вод / Д.А. Данилович, В.Е. Аджиенко // *Водоснабж. сан. техн.* — 1996. — № 1. — С. 12–14.
- [33] Escrig I. Soil pollution by some heavy metals from sewage sludge / I. Escrig, I. Morell // *Toxicol. Environ. Chem.* — 1998. — Vol. 66, № 1–4. — P. 243–252.
- [34] Renoux A.Y. Assessment of toxicity reduction after metal removal in bioleached sewage sludge / A.Y. Renoux, R.D. Tyagi, R. Samson // *Wat. Res.* — 2001. — Vol. 35. — P. 1415–1424.
- [35] Horswell J. Bio-indicators to assess impacts of heavy metals in land-applied sewage sludge / J. Horswell, T.W. Speir, A.P. van Schaik // *Soil Biol. Biochem.* — 2003. — Vol. 35. — P. 1501–1505.
- [36] Renoux A.Y. Assessment of a sewage sludge treatment on cadmium, copper and zinc bioavailability in barley, ryegrass and earthworms / A.Y. Renoux, S. Rocheleau, M. Sarrazin et al. // *Environ. Pollut.* — 2007. — Vol. 145. — P. 41–50.
- [37] Pathak A. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review / A. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan // *J. Environ. Manag.* — 2009. — Vol. 90. — P. 2343–2353.
- [38] Babel S. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review / S. Babel, D. del Mundo Dacera // *Waste Manag.* —

2006. — Vol. 26. — P. 988–1004.
- [39] Wang H. Technology research for the removal of heavy metals from municipal sludge / H. Wang, L. Shen, H. Wang // *Appl. Mech. Mater.* — 2013. — Vol. 295–298. — P. 1353–1358.
- [40] Yao Z. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals / Z. Yao, J. Li, H. Xie, C. Yu // *Proced. Environ. Sci.* — 2012. — Vol. 16. — P. 722–729.
- [41] Song Y. The study of bioleaching to removal heavy metals in sewage sludge / Y. Song, J. Zhang, L. Lo // *Adv. Mater. Res.* — 2012. — Vol. 573-574. — P. 1117–1122.
- [42] Мошев А.Б. Технологические аспекты обезвреживания избыточного активного ила / А.Б. Мошев // *Вопр. хим. хим. технол.* — 2002. — № 5. — С. 236–238.
- [43] Делалио А. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом комплексообразования/ультрафильтрации / А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович и др. // *Хим. технол. воды.* — 2003. — Т. 25, № 6. — С. 564–573.
- [44] Nurmi P. Biooxidation and precipitation for iron and sulfate removal from heap bioleaching effluent streams / P. Nurmi, B. Ozkaya, K. Sasaki et al. // *Hydrometallurgy.* — 2010. — Vol. 101. — P. 7–14.
- [45] Djedidi Z. Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge / Z. Djedidi, M. Bouda, M.A. Souissi et al. // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — Vol. 172. — P. 1372–1382.
- [46] Zheng G.-D. Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting / G.-D. Zheng, D. Gao, T.-B. Chen, W. Luo // *J. Hazard. Mater.* — 2007. — Vol. 142. — P. 216–221.
- [47] Song U. Environmental and economical assessment of sewage sludge compost application on soil and plants in a landfill / U. Song, E.J. Lee //



- Resour. Conserv. Recycl. — 2010. — Vol. 54. — P. 1109–1116.
- [48] Афанасьев Р.А. Подготовка и использование осадков сточных вод в качестве удобрения / Р.А. Афанасьев, Г.Е. Мерзлая // Водоснабж. сан. техн. — 2003. — № 1. — С. 25–29.
- [49] Ванюшина А.Я. Компостирование сброженного осадка Курьяновской станции аэрации / А.Я. Ванюшина // Водоснабж. сан. техн. — 2002. — № 12. — С. 23–29.
- [50] Schonborn W. Bacterial leaching of metals from sewage sludge / W. Schonborn, H. Hartmann // Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. — 1978. — Vol. 5. — P. 305–313.
- [51] Wang J. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater / J. Wang, S. Shen, J. Kang et al. // Proc. Biochem. — 2010. — Vol. 45. — P. 1624–1631.
- [52] Zhao L. Comparison of bio-dissolution of spent Ni-Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate / L. Zhao, N.-W. Zhu, X.-H. Wang // Chemosphere. — 2008. — Vol. 70. — P. 974–981.
- [53] Picher S. Waste water sludge and pig manure used as culture media for bioleaching of metal sulphides / S. Picher, P. Drogui, R. Guay, J.F. Blais // Hydrometallurgy. — 2002. — Vol. 65. — P. 177–186.
- [54] Liu Y. Novel technology for sewage sludge utilizationL preparation of amino acids chelated trace elements (AACTE) fertilizer / Y. Liu, S. Kong, Y. Li, H. Zeng // J. Hazard. Mater. — 2009. — Vol. 171. — P. 1159–1167.
- [55] Barnabe S. Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products — Fate of endocrine disrupting compounds / S. Barnabe, S.K. Brar, R.D. Tyagi et al. // Sci. Tot. Environ. — 2009. — Vol. 407. — P. 1471–1488.
- [56] Lesmana S.O. Studies on potential applications of biomass for the separation

- of heavy metals from water and wastewater / S.O. Lesmana, N. Febriana, F.E. Soetaredjo et al. // *Biochem. Eng. J.* — 2009. — Vol. 44, № 1. — P. 19–41.
- [57] Fytily D. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review / D. Fytily, A. Zabaniotou // *Renew. Sust. Energ. Rev.*— 2008. — Vol. 12. — P. 116–140.
- [58] Nicholson F.A. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales / F.A. Nicholson, S.R. Smith, B.J. Alloway et al. // *Sci. Tot. Environ.* — 2003. — Vol. 311. — P. 205–219.
- [59] Duffus J.H. Heavy metals – a meaningless term? / J.H. Duffus // *Pure Appl. Chem.* — 2002. — Vol. 74, № 5. — P. 793–807.
- [60] Hubner R. Heavy metal – time to move on from semantics to pragmatics? / R. Hubner, K.B. Astin, R.J.H. Herbert // *J. Environ. Monit.* — 2010. — Vol. 12. — P. 1511–1514.
- [61] McGrath S.P. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge / S.P. McGrath, P.W. Lane // *Environ. Pollut.* — 1989. — Vol. 60. — P. 235–256.
- [62] Gonzalez-Perez M. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge- amended oxidols by electron paramagnetic resonance / M. Gonzalez-Perez, L. Martin-Neto, L.A. Colnago et al. // *Soil & Tillage Res.*— 2006. — Vol. 91. — P. 95–100.
- [63] Planquart P. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings / P. Planquart, G. Bonin, A. Prone, C. Massiani // *Sci. Tot. Environ.* — 1999. — Vol. 241. — P. 161–179.
- [64] He Z.L. Trace elements in agroecosystems and impact on the environment / Z.L. He, X.E. Yang, P.J. Stoffella // *J. Trac. Elem. Med. Biol.* — 2005. — Vol. 19. — P. 125–140.
- [65] Antoniadis V. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by

- sewage sludge-amended soil / V. Antoniadis, C.D. Tsadilas, D.J. Ashworth // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 68. — P. 489–494.
- [66] Smith S.R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge / S.R. Smith // *Environ. Int.* — 2009. — Vol. 35. — P. 142–156.
- [67] Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення: ДСТУ 7369:2013. — Чинний від 2014-01-01.— К.: Мінекономрозвитку України, 2014.
- [68] Охрана природы. Почвы. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения : ГОСТ 17.4.3.05-86. — Чинний від 1987-07-01.
- [69] Jensen J. The production, use and quality of sewage sludge in Denmark / J. Jensen, S.-E. Jepsen // *Waste Manag.* — 2005. — Vol. 25, no. 3. — P. 239–247.
- [70] Долина Л.Ф. Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения / Л.Ф. Долина, П.Б. Машихина. — Днепропетровск: Континент, 2014. — 211 с.
- [71] Кашковский В.И. Биологическая очистка городских стоков от соединений углерода, азота и фосфора / В.И. Кашковский, В.А. Евдокименко, А.Н. Евдокименко, Д.С. Каменских // *Водопостачання та водовідведення*.— 2013.— № 3.— С. 26–33.
- [72] Torri S.I. Zinc distribution in soils amended with different kinds of sewage sludge / S.I. Torri, R. Lavado // *J. Environ. Manag.* — 2008. — Vol. 88, № 4. — P. 1571–1579.
- [73] Gupta S.K. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils / S.K. Gupta, C. Aten // *Internat. J. Environ. Analyt. Chem.* — 1993. — Vol. 51. — P. 25–46.
- [74] Никовская Г.Н. Биотехнология утилизации осадков муниципальных

- сточных вод / Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко // *Biotechnol. Acta.* — 2014. — Т. 7, № 3. — С. 21–32.
- [75] Никовская Г.Н. Биовыщелачивание тяжелых металлов из иловых осадков после биологической очистки муниципальных сточных вод / Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко // *Хим. технол. воды.* — 2013. — Т. 35, № 2. — С. 140–150.
- [76] Stover R.C. Evaluation Of Metals In Wastewater Sludge / R.C. Stover, L.E. Sommers, D.J. Silvera // *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.* — 1976. — Vol. 48, № 9, Annual Conference Issue. — P. 2165–2175.
- [77] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // *Analyt. Chem.* — 1979. — Vol. 51, № 7. — P. 844–851.
- [78] Fristoe B.R. Equilibrium chemical modelling of heavy metals in activated sludge / B.R. Fristoe, P.O. Nelson // *Wat. Res.* — 1983. — Vol. 17, № 7. — P. 771–778.
- [79] Gupta S. Simultaneous extraction scheme: A method to characterise metal forms in sewage sludge / S. Gupta, I. Mehrotra, O.V. Singh // *Environ. Technol.* — 1990. — Vol. 11, № 3. — P. 229–238.
- [80] Bermond A.P. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils / A.P. Bermond // *Environ. Technol.* — 1992. — Vol. 13, № 12. — P. 1175–1179.
- [81] Ivarez E.A. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants / E.A. Ivarez, M.C. Mochon, J.C.J. Sanchez, M.T. Rodriguez // *Chemosphere.* — 2002. — Vol. 47, № 7. — P. 765–775.
- [82] van Hullebusch E.D. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges / E.D. van Hullebusch, S. Utomo, M.H. Zandvoort, P.N.L. Lens // *Talanta.* — 2005. — Vol. 65. — P. 549–558.

- [83] Zemberyova M. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins / M. Zemberyova, J. Bartekova, I. Hagarova // *Talanta*. — 2006. — Vol. 70. — P. 973–978.
- [84] Liu J. Total concentrations and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China / J. Liu, S. Sun // *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*. — 2013. — Vol. 23. — P. 2397–2407.
- [85] Nurchi V.M. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass / V.M. Nurchi, G. Crisponi, I. Villaescusa // *Coord. Chem. Rev.* — 2010. — Vol. 254. — P. 2181–2192.
- [86] Manz M. Ecotoxicological hazard and risk assessment of heavy metal contents in agricultural soils of central Germany / M. Manz, L. Weissflog, R. Kuhne, G. Schuurmann // *Ecotox. Environ. Safety*. — 1999. — Vol. 42. — P. 191–201.
- [87] Giller K.E. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review / K.E. Giller, E. Witter, S.P. McGrath // *Soil Biol. Biochem.* — 1998. — Vol. 30, № 10/11. — P. 1389–1414.
- [88] Aten C. On heavy metals in soil; rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake / C. Aten, S.K. Gupta // *Sci. Tot. Environ.* — 1996. — Vol. 178. — P. 45–53.
- [89] Wong J.W.C. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong / J.W.C. Wong, K. Li, M. Fang, D.C. Su // *Environ. Internat.* — 2001. — Vol. 27, № 5. — P. 373–380.
- [90] Dai J. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China / J. Dai, M. Xu, J. Chen et al. // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 66, № 2. — P. 353–361.

- [91] Odum E.P. Basic ecology / E.P. Odum. — Philadelphia: Saunders College Pub., 1983. — 613 p.
- [92] Yoshida H. A comprehensive substance flow analysis of a municipal wastewater and sludge treatment plant / H. Yoshida, T.H. Christensen, T. Guidal, C. Scheutz // *Chemosphere*. — 2013. — Vol. (In Press).
- [93] Westerhoff P. Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide / P. Westerhoff, S. Lee, Y. Yang et al. // *Environ. Sci Technol*. — 2015.— Vol. (In Press).
- [94] Couillard D. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge / D. Couillard, G. Mercier // *Wat. Res.* — 1991. — Vol. 25, № 2. — P. 211–218.
- [95] Koch M. On the contribution of background sources to the heavy metal content of municipal sewage sludge / M. Koch, W. Rotard // *Wat. Sci. Technol.* — 2001. — Vol. 43, № 2. — P. 67–74.
- [96] Chipasa K.B. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system / K.B. Chipasa // *Waste Manag.* — 2003. — Vol. 23, № 2. — P. 135–143.
- [97] Wang C. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants / C. Wang, X. Hu, M.-L. Chen, Y.-H. Wu // *J. Hazard. Mater.* — 2005. — Vol. 119, № 1. — P. 245–249.
- [98] Filipovic J. Monitoring of total metal concentration in sludge samples: Case study for the mechanical- biological wastewater treatment plant in Velika Gorica, Croatia / J. Filipovic, I. Grcic, V. Bermanec, G. Kniewald // *Sci. Tot. Environ.* — 2013. — Vol. 447. — P. 17–24.
- [99] Ustun G.E. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants / G.E. Ustun // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — Vol. 172. — P. 833–838.

- [100] da Silva Oliveira A. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant / A. da Silva Oliveira, A. Bocio, T.M. Beltramini Trevilato et al. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* — 2007. — Vol. 14, № 7. — P. 483–489.
- [101] Buzier R. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatment stages / R. Buzier, M.-H. Tusseau-Vuillemin, C.M. dit Meriadec et al. // *Chemosphere.* — 2006. — Vol. 65. — P. 2419–2426.
- [102] Busetti F. Occurrence and removal of potentially toxic metals and heavy metals in the wastewater treatment plant of Fusina (Venice, Italy) / F. Busetti, S. Badoer, M. Cuomo et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2005. — Vol. 44. — P. 9264–9272.
- [103] Cheng M.H. Heavy metals uptake by activated sludge / M.H. Cheng, J.W. Patterson, R.A. Minear // *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.* — 1975. — Vol. 47, № 2. — P. 362–376.
- [104] Lake D.L. Heavy metal solids association in sewage sludges / D.L. Lake, P.W.W. Kirk, J.N. Lester // *Wat. Res.* — 1989. — Vol. 23, № 3. — P. 285–291.
- [105] Goldstone M.E. The behaviour of heavy metals during wastewater treatment. II. Lead, nickel and zinc / M.E. Goldstone, P.W.W. Kirk, J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1990. — Vol. 95. — P. 253–270.
- [106] Goldstone M.E. The behaviour of heavy metals during wastewater treatment. I. Cadmium, chromium and copper / M.E. Goldstone, P.W.W. Kirk, J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1990. — Vol. 95. — P. 233–252.
- [107] Karvelas M. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process / M. Karvelas, A. Katsouliannis, C. Samara // *Chemosphere.* — 2003. — Vol. 53. — P. 1201–1210.
- [108] Crane R.S. Fate and behaviour of copper and zinc in secondary biological treatment processes: I Evaluation of biomass adsorption capacity / R.S.

- Crane, P. Barton, E. Cartmell et al. // *Environ. Technol.* — 2010. — Vol. 31, № 7. — P. 705–723.
- [109] Santos A. Fate and behaviour of copper and zinc in secondary biological wastewater treatment processes: II Removal at varying sludge age / A. Santos, P. Bartom, E. Cartmell et al. // *Environ. Technol.* — 2010. — Vol. 31, № 7. — P. 725–743.
- [110] Goldstone M.E. The balance of heavy metals through sewage treatment works / M.E. Goldstone, J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1991. — Vol. 105. — P. 259–266.
- [111] Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных минералах / Ю.И. Тарасевич. — К.: Наукова думка, 2011. — 390 с.
- [112] Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents / H.B. Bradl // *J. Coll. Interf. Sci.* — 2004. — Vol. 277. — P. 1–18.
- [113] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов / Д.А. Фридрихсберг. — 2-е изд. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
- [114] Zhou P. Competitive complexation of metal ions with humic substances / P. Zhou, H. Yan, B. Gu // *Chemosphere.* — 2005. — Vol. 58. — P. 1327–1337.
- [115] Bradbury M.H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part II: modeling / M.H. Bradbury, B. Baeyens // *J. Contam. Hydrol.* — 1997. — Vol. 27. — P. 223–248.
- [116] Bradbury M.H. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(II), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides / M.H. Bradbury, B. Baeyens // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2005. — Vol. 69, № 4. — P. 875–892.
- [117] Arias M. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils / M. Arias, C. Perez-Novo, E. Lopez, B. Soto // *Geoderma.* — 2006. —



- Vol. 133. — P. 151–159.
- [118] Atanassova I. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays / I. Atanassova // *Water, Air, Soil Pollut.* — 1999. — Vol. 113. — P. 115–125.
- [119] Echeverria J.C. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments / J.C. Echeverria, M.T. Morera, C. Mazkaran, J.J. Garride // *Environ. Pollut.* — 1998. — Vol. 101. — P. 275–284.
- [120] Allen S.J. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite / S.J. Allen, P.A. Brown // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* — 1995. — Vol. 62. — P. 17–24.
- [121] Bermond A. Simulation of heavy metals extraction in soil samples compared with experimental results / A. Bermond, G. Sommer // *Environ. Technol. Lett.* — 1989. — Vol. 10. — P. 989–994.
- [122] Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach / J. Buffle. — New York, etc.: John Wiley & Sons, 1988. — 692 p.
- [123] Адхья С., Альперт К.-А., Буккель В. и др. Современная микробиология. Прокариоты: В 2-х томах. / С. Адхья, К.-А. Альперт, В. Буккель и др. Под ред. Й. Ленгелера, Г. Древса, Г. Шлегеля. — М.: Мир, 2009. — Т. 1. — 656 с.
- [124] Council directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture : 86/278/EEC. — 1986. — 12 June 1986.
- [125] Rapin F. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure / F. Rapin, A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan // *Environ. Sci. Technol.* — 1986. — Vol. 20, № 8. — P. 836–840.
- [126] Foerstner U. Metal speciation - general concepts and applications / U. Foerstner // *Internat. J. Environ. Analyt. Chem.* — 1993. — Vol. 51. —

- P. 5–23.
- [127] Arunachalam J. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples / J. Arunachalam, H. Emos, B. Krasnodebska, C. Mohl // *Sci. Tot. Environ.* — 1996. — Vol. 181. — P. 147–159.
- [128] Gomes P.C. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by brazilian soils / P.C. Gomes, M.P.F. Fontes, A.G. da Silva et al. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* — 2001. — Vol. 65. — P. 1115–1121.
- [129] Fontes M.P.F. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils / M.P.F. Fontes, P.C. Gomes // *Appl. Geochem.* — 2003. — Vol. 18. — P. 795–804.
- [130] Самчук А.І. Важкі метали у ґрунтах українського полісся та київського мегаполісу / А.І. Самчук, І.В. Кураєва, О.С. Єгоров та ін. — К.: Наукова думка, 2006. — 108 с.
- [131] Tyagi R.D. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods / R.D. Tyagi, D. Couillard, F. Tran // *Environ. Pollut.* — 1988. — Vol. 50. — P. 295–316.
- [132] Fytianos K. Leaching of heavy metals from municipal sewage sludge / K. Fytianos, E. Charantoni // *Environ. Int.* — 1998. — Vol. 24, № 4. — P. 467–475.
- [133] Qureshi S. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge / S. Qureshi, B.K. Richards, T.S. Steenhuis et al. // *Environ. Pollut.* — 2004. — Vol. 132. — P. 61–71.
- [134] Lee I.-H. Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge / I.-H. Lee, Y.-J. Wang, J.-M. Chern // *J. Hazard. Mater. B.* — 2005. — Vol. 123. — P. 112–119.
- [135] Ito A. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate / A. Ito, T. Umita, J. Aizawa et al. // *Wat. Res.* — 2000. — Vol. 34. — P. 751–758.
- [136] Beauchesne I. Chemical treatment of sludge: In-depth study on toxic metal

- removal efficiency, dewatering ability and fertilizing property preservation / I. Beauchesne, R. Ben Cheikh, G. Mercier et al. // *Wat. Res.* — 2007. — Vol. 41. — P. 2028–2038.
- [137] Dewil R. Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content / R. Dewil, J. Baeyens, L. Appels // *J. Hazard. Mater.* — 2007. — Vol. 144. — P. 703–707.
- [138] Sprynskyy M. Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge / M. Sprynskyy, P. Kosobucki, T. Kowalkowski, B. Buszewski // *J. Hazard. Mater.* — 2007. — Vol. 149.— P. 310–316.
- [139] Deng J. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid / J. Deng, X. Feng, X. Qiu // *Chem. Eng. J.* — 2009. — Vol. 152. — P. 177–182.
- [140] Barraoui D. Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part I: Effects on sludge quality and leaching of chemicals / D. Barraoui, M. Labrecque, J.-F. Blais // *Biores. Technol.* — 2008. — Vol. 99. — P. 1433–1449.
- [141] Barraoui D. Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part II: effects on maize growth and bioaccumulation of metals / D. Barraoui, M. Labrecque, J.-F. Blais // *Biores. Technol.* — 2008. — Vol. 99. — P. 1450–1464.
- [142] Gheju M. Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids / M. Gheju, R. Pode, F. Manea // *Hydrometallurgy.* — 2011. — Vol. 108. — P. 115–121.
- [143] Zhu Y. Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge / Y. Zhu, G. Zeng, P. Zhang et al. // *Biores. Technol.* — 2013. — Vol. 142. — P. 530–534.
- [144] Du F. Enhancing toxic metal removal from acidified sludge with nitrite addition / F. Du, S. Freguia, Z. Yuan et al. // *Environ. Sci. Technol.* —

2015. — Vol. 49. — P. 6257–6263.
- [145] Krebs W. Microbial recovery of metals from solids / W. Krebs, C. Brombacher, P.P. Bosshard et al. // *FEMS Microbiol. Rev.* — 1997. — Vol. 20. — P. 605–617.
- [146] Brandl H. Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste / H. Brandl, M.A. Faramarzi // *China Particuology.* — 2006. — Vol. 4, № 2. — P. 93–97.
- [147] Beolchini F. Assessment of biotechnological strategies for the valorization of metal bearing wastes / F. Beolchini, V. Fonti, A. Dell'Anno et al. // *Waste Manag.* — 2012. — Vol. 32. — P. 949–956.
- [148] Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms / K. Bosecker // *FEMS Microbiol. Rev.* — 1997. — Vol. 20. — P. 591–604.
- [149] Wang J. Predicting metals partitioning in wastewater treatment plant influents / J. Wang, C.P. Huang, H.E. Allen // *Wat. Res.* — 2006. — Vol. 40. — P. 1333–1340.
- [150] Wang J. Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter / J. Wang, C.P. Huang, H.E. Allen // *Wat. Res.* — 2003. — Vol. 37. — P. 4835–4842.
- [151] Kalinichenko K.V. Bioextraction of heavy metals from colloidal sludge systems / K.V. Kalinichenko, G.N. Nikovskaya, Z.R. Ulberg // *Colloid J.* — 2012. — Vol. 74, № 5. — P. 553–557.
- [152] Wong L. Decontaminating biological sludge for agricultural use / L. Wong, J.H. Henry // *Wat. Sci. Technol.* — 1984. — Vol. 17. — P. 575–586.
- [153] Биогeотeхнология металлов. Практическое руководство / Под ред. Г.И. Каравайко, Дж. Росси, А. Агате и др. — М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. — 375 с.
- [154] Rawlings D.E. Biomining / D.E. Rawlings, D.B. Johnson. — Berlin: Springer-Verlag, 2007. — 314 p.
- [155] Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. — CRC Press,

1987. — Vol. II. — 155 p.
- [156] Peng G. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology / G. Peng, G. Tian, J. Liu et al. // *Desalination*. — 2011. — Vol. 271. — P. 100–104.
- [157] Pathak A. Comparison of bioleaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulfur and iron-oxidizing microorganisms: Continuous stirred tank reactor studies / A. Pathak, R. Kothari, M.G. Dastidar et al. // *J. Environ. Sci. Health, Part A*. — 2010. — Vol. 49. — P. 93–100.
- [158] Jain D.K. Factors affecting toxic metals removal from digested sewage sludge by enriched sulphur-oxidizing microorganisms / D.K. Jain, R.D. Tyagi // *Biores. Technol.* — 1993. — Vol. 45. — P. 33–41.
- [159] Liu F. Improvement of sludge dewaterability and removal of sludge-borne metals by bioleaching at optimum pH / F. Liu, L. Zhou, J. Zhou et al. // *J. Hazard. Mater.* — 2012. — Vol. 221–222. — P. 170–177.
- [160] Zhang P. Sewage sludge bioleaching by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of ratio of substrate dosage to solid content / P. Zhang, Y. Zhu, G. Zhang et al. // *Biores. Technol.* — 2009. — Vol. 100. — P. 1394–1398.
- [161] Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction / D.R. Lovley // *Microbiol. Rev.* — 1991. — Vol. 55, № 2. — P. 259–287.
- [162] Ehrlich H.L. *Geomicrobiology* / H.L. Ehrlich, D.K. Newman. — 5-th edition. — Boca Raton: CRC Press, 2009. — 606 p.
- [163] Xingyu L. Bacterial community structure change during pyrite bioleaching process: Effect of pH and aeration / L. Xingyu, S. Rongboo, C. Bowei et al. // *Hydrometallurgy*. — 2009. — Vol. 95. — P. 267–272.
- [164] Liu C. Feasibility of bioleaching combined with Fenton oxidation to improve sewage sludge dewaterability / C. Liu, P. Zhang, C. Zeng et al. // *J. Environ. Sci.* — 2015. — Vol. 28. — P. 37–42.

- [165] Бич Г. Биотехнология. Принципы и применение / Г. Бич, Д. Бест, К. Брайерли и др. Под ред. И. Хиггинса, Д. Беста, Дж. Джонса. — М.: Мир, 1988. — 480 с.
- [166] Kelly D.P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. / D.P. Kelly, A.P. Wood // *Internat. J. System. Evolut. Microbiol.* — 2000. — Vol. 50. — P. 511–516.
- [167] Leathen W.W. *Ferrobacillus ferrooxidans*: a chemosynthetic autotrophic bacterium / W.W. Leathen, N.A. Kinsel, S.A. Braley // *J. Bacteriol.* — 1956. — Vol. 72. — P. 700–704.
- [168] Waksman S.A. Microorganisms concerned in the oxidation of sulfur in the soil. II. *Thiobacillus thiooxidans*, a new sulfur-oxidizing organism isolated from the soil / S.A. Waksman, J.S. Joffe // *J. Bacteriol.* — 1922. — Vol. 7, № 2. — P. 239–256.
- [169] *The Prokaryotes* / Ed. by M. Dworkin. — 3-d edition. — Singapore: Springer, 2006. — Vol. 5. — 919 p.
- [170] Nikovskaya G.N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by hydrogels / G.N. Nikovskaya, N.V. Godinchuk, Yu.M. Samchenko // *J. Wat. Chem. Technol.* — 2011. — Vol. 33, № 6. — P. 363–368.
- [171] Couillard D. Removal of metals and fate of N and P in the bacterial leaching of aerobically digested sewage sludge / D. Couillard, G. Mercier // *Wat. Res.* — 1993. — Vol. 27, № 7. — P. 1227–1235.
- [172] Benmoussa H. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching using an internal loop reactor / H. Benmoussa, R.D. Tyagi, P.G.C. Campbell // *Wat. Res.* — 1997. — Vol. 31, № 10. — P. 2638–2654.
- [173] Tyagi R.D. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching—effect of sludge solids concentration / R.D. Tyagi, J.F. Blais, N. Meunier, H. Benmoussa // *Wat. Res.* — 1997. — Vol. 31, № 1. — P. 105–118.
- [174] Shanableh A. Impact of metals bioleaching on the nutrient value of

- biological nutrient removal biosolids / A. Shanableh, P. Ginige // *Wat. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. 39, № 6. — P. 175–181.
- [175] Zhang J. Optimization of bioleaching process and distribution of heavy metals in final sewage sludge / J. Zhang, Z. Zhang, H. Yang, D. Wang // *Chinese J. Environ. Eng.* — 2014. — Vol. 8, № 4. — P. 1625–1630.
- [176] Blais J.F. Indicator bacteria reduction in sewage sludge by a metal bioleaching process / J.F. Blais, R.D. Tyagi, J.C. Auclair, M.C. Lavoie // *Wat. Res.* — 1992. — Vol. 26, № 4. — P. 487–495.
- [177] Blais J.F. Bioleaching of metals from sewage sludge: microorganisms and growth kinetics / J.F. Blais, R.D. Tyagi, J.C. Auclair // *Wat. Res.* — 1993.— Vol. 27, № 1. — P. 101–110.
- [178] Sreekrishnan T.R. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge – I. Effects of process parameters / T.R. Sreekrishnan, R.D. Tyagi, J.F. Blais, P.G.C. Campbell // *Wat. Res.* — 1993. — Vol. 27, № 11. — P. 1641–1651.
- [179] Tyagi R.D. Bacterial leaching of metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria / R.D. Tyagi, J.F. Blais, J.C. Auclair // *Environ. Pollut.* — 1993. — Vol. 82. — P. 9–12.
- [180] Sreekrishnan T.R. Effect of sulfur concentration on sludge acidification during the SSDML process / T.R. Sreekrishnan, R.D. Tyagi, J.F. Blais et al. // *Wat. Res.* — 1996. — Vol. 30, № 11. — P. 2728–2738.
- [181] Tyagi R.D. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge—III. Temperature effects / R.D. Tyagi, T.R. Sreekrishnan, J.F. Blais, P.G.C. Campbell // *Wat. Res.* — 1994. — Vol. 28, № 11. — P. 2367–2375.
- [182] Blais J.F. Bioleaching of metals from sewage sludge: effects of temperature / J.F. Blais, R.D. Tyagi, J.C. Auclair // *Wat. Res.* — 1993. — Vol. 27, № 1. — P. 111–120.
- [183] Wong J.W.C. Influence of ferrous ions on extracellular polymeric substances content and sludge dewaterability during bioleaching / J.W.C.

- Wong, J. Zhou, M.B. Kurade, K. Murugesan // *Biores. technol.* — 2015. — Vol. 179. — P. 78–83.
- [184] Zhou J. Influences of Extracellular Polymeric Substances on the Dewaterability of Sewage Sludge during Bioleaching / J. Zhou, G. Zheng, X. Zhang, L. Zhou // *PLoS ONE*. — 2014. — Vol. 9, № 7.
- [185] Shi C.-H. Heavy metals removal from sewage sludge and dewaterability improvement by bioleaching / C.-H. Shi, N.-W. Zhu, P.-X. Wu et al. // *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environ. Sci.* — 2013. — Vol. 33, № 3. — P. 474–479.
- [186] Kalinichenko K.V. Changes in the surface properties and stability of biocolloids of a sludge system upon extraction of heavy metals / K.V. Kalinichenko, G.N. Nikovskaya, Z.R. Ulberg // *Colloid J.* — 2013. — Vol. 75, № 3. — P. 274–278.
- [187] Nikovskaya G.N. The change in activated sludge surface properties after heavy metals leaching / G.N. Nikovskaya, K.V. Kalinichenko, Y.P. Boyko // *J. Wat. Chem. Technol.* — 2013. — Vol. 35, № 4. — P. 177–182.
- [188] Filali-Meknassi Y. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration / Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, K.S. Narasiah // *Proc. Biochem.* — 2000. — Vol. 36. — P. 263–273.
- [189] Blais J. Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching / J. Blais, N. Meunier, G. Mercier et al. // *J. Environ. Eng.* — 2004. — Vol. 130, № 5. — P. 516–525.
- [190] Pathak A. Comparative study on simultaneous leaching of nutrients during bioleaching of heavy metals from sewage sludge using indigenous iron and sulphur oxidising microorganisms / A. Pathak, P. Singh, P. Dhama et al. // *Can. Metallurg. Quart.* — 2014. — Vol. 53, № 1. — P. 65–73.
- [191] Gu X.-Y. Degradation of inhibitory substances by heterotrophic microorganisms during bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge / X.-Y. Gu, J.W.C. Wong // *Chemosphere.* —



2007. — Vol. 69. — P. 311–318.
- [192] Zhou J. Degradation of inhibitory substances in sludge by galactomyces sp.z3 and the role of its extracellular polymeric substances in improving bioleaching / J. Zhou, G. Zheng, J.W.C. Wong, L. Zhou // *Biores. Technol.* — 2013. — Vol. 132. — P. 217–223.
- [193] Fournier D. Essential interactions between *Thiobacillus ferrooxidans* and heterotrophic microorganisms during a wastewater sludge bioleaching process / D. Fournier, R. Lemieux, D. Couillard // *Environ. Pollut.* — 1998. — Vol. 101. — P. 303–309.
- [194] Gu X. Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge / X. Gu, J.W.C. Wong // *Environ. Sci. Technol.* — 2004. — Vol. 38, № 10. — P. 2934–2939.
- [195] Couillard D. Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge / D. Couillard, M. Chartier, G. Mercier // *Biores. Technol.* — 1991. — Vol. 36. — P. 293–302.
- [196] Sreekrishnan T.R. Sensitivity of metal-bioleaching operation to process variables / T.R. Sreekrishnan, R.D. Tyagi // *Proc. Biochem.* — 1995. — Vol. 30, № 1. — P. 69–80.
- [197] Кумок В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. — Новосибирск: Наука, 1983. — 266 с.
- [198] Ingledew W.J. *Thiobacillus ferrooxidans*. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph / W.J. Ingledew // *Biochim. Biophys. Acta.* — 1982. — Vol. 683. — P. 89–117.
- [199] Lu S. Ecophysiology of Fe-cycling bacteria in acidic sediments / S. Lu, S. Gischkat, M. Reiche et al. // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2010. — Vol. 76, № 24. — P. 8174–8183.
- [200] Xiang L. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria / L. Xiang, L.C. Chan, J.W.C. Wong // *Chemosphere.* — 2000. — Vol. 41. — P. 283–287.

- [201] Wong J.W.C. Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using *fes2* as an energy source / J.W.C. Wong, L. Xiang, X.Y. Gu, L.X. Zhou // *Chemosphere*. — 2004. — Vol. 55. — P. 101–107.
- [202] Couillard D. Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge - bioreactors comparison / D. Couillard, G. Mercier // *Environ. Pollut.* — 1990. — Vol. 66. — P. 237–252.
- [203] Couillard D. Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors / D. Couillard, M. Chartier // *J. Biotechnol.* — 1991. — Vol. 20. — P. 163–180.
- [204] Couillard D. Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals (Cu and Zn) from anaerobic sludge / D. Couillard, M. Chartier, G. Mercier // *Environ. Pollut.* — 1994. — Vol. 84. — P. 175–184.
- [205] Chan L.C. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria / L.C. Chan, X.Y. Gu, J.W.C. Wong // *Adv. Environ. Res.* — 2003. — Vol. 7. — P. 603–607.
- [206] Tichy R. Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of thiobacilli with respect to bioleaching processes / R. Tichy, A. Janssen, J.T.C. Grotenhuis et al. // *Biores. Technol.* — 1994. — Vol. 48. — P. 221–227.
- [207] Schippers A. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite / A. Schippers, P. Jozsa, W. Sand // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1996. — Vol. 62, № 9. — P. 3424–3431.
- [208] Pathak A. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study / A. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — Vol. 171. — P. 273–278.
- [209] Liu J.-Y. Study of formation of jarosite mediated by *Thiobacillus ferrooxidans* in 9K medium / J.-Y. Liu, X.X. Tao, P. Cai // *Proced. Earth Planet. Sci.* — 2009. — Vol. 2. — P. 706–712.

- [210] Liao Y. Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its adverse effect on solubilization of sludge-borne metals / Y. Liao, L. Zhou, S. Bai et al. // *Appl. Geochem.* — 2009. — Vol. 24. — P. 1739–1746.
- [211] Berg B. Plant litter. Decomposition, humus formation, carbon sequestration / B. Berg, C. McClaugherty. — 2-nd edition. — Berlin: Springer-Verlag, 2008. — 338 p.
- [212] Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
- [213] Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. Под ред. Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1965. — 976 с.
- [214] Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2-х книгах / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье. — М.: Химия, 1978. — Кн. 1. — 477 с.
- [215] Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. — 2 изд. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 487 с.
- [216] Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. — 3-е изд. — М.: Стройиздат, 1977. — 299 с.
- [217] Физико-химические методы исследования почв / Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 382 с.
- [218] Терещук А.И. Исследование и переработка осадков сточных вод / А.И. Терещук. — Львів: Вища школа, 1988. — 148 с.
- [219] Butler J.A.V. Studies in electrocapillarity. III / J.A.V. Butler, C. Ockrent // *J. Phys Chem.* — 1930. — Vol. 34, № 12. — P. 2841–2859.
- [220] Heimenz P.C. Principles of colloid and surface chemistry / P.C. Heimenz — 3-d edition. — New York: Marcel Dekker Inc., 1997. — 653 p.
- [221] Atlas R.M. Handbook of media for environmental microbiology / R.M. Atlas. — 2-d edition. — Boca Raton: CRC Press, 2005. — 664 p.

- [222] Silverman M.P. Studies on the chemoautotropic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* / M.P. Silverman, D.G. Lundgren // *J. Bacteriol.* — 1959. — Vol. 77, № 5. — P. 642–647.
- [223] Waksman S.A. Microorganisms concerned in the oxidation of sulfur in the soil. IV. A solid medium for the isolation and cultivation of *Thiobacillus thiooxidans* / S.A. Waksman // *J. Bacteriol.* — 1922. — Vol. 7, № 6. — P. 605–608.
- [224] Vishniac W. The Thiobacilli / W. Vishniac, M. Santer // *Bacteriol. Rev.* — 1957. — Vol. 21, № 3. — P. 195–213.
- [225] Определитель бактерий Берджи: В 2-х т. / Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита и др. — М.: Мир, 1997. — Т. 2. — 368 с.
- [226] Kingsbury J.M. Silica gel as a microbiological medium: potentialities and a new method of preparation / J.M. Kingsbury, E.S. Barghoorn // *Appl. Microbiol.* — 1954. — Vol. 2. — P. 5–8.
- [227] Thatcher R.C. Simplified method for the preparation of silica gel media / R.C. Thatcher, T.L. Weaver // *Appl. Microbiol.* — 1974. — Vol. 28, № 5. — P. 887–888.
- [228] Dietz A.S. Silica gel media for isolating and studying bacteria under hydrostatic pressure / A.S. Dietz, A.A. Yayanos // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1978. — Vol. 36, № 6. — P. 966–968.
- [229] Taylor C.B. An improved method for the preparation of silica gel media for microbiological purposes / C.B. Taylor // *J. Gener. Microbiol.* — 1950. — Vol. 4, № 2. — P. 235–238.
- [230] Руководство к практическим занятиям по микробиологии: Учеб. пособие / Под ред. Н.С. Егорова. — 3-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1995. — 224 с.
- [231] Taylor J.R. An introduction to error analysis. The study of ucertainties in physical measurements / J.R. Taylor. — 2-d ed. edition. — Sausalito: University Science Books, 1997. — 327 p.

- [232] Dodson J.R. Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals / J.R. Dodson, A.J. Hunt, H.L. Parker et al. // *Chem. Eng. Proc.* — 2012. — Vol. 51. — P. 69–78.
- [233] von Sperling M. Basic principles of wastewater treatment / M. von Sperling. — London, N.Y.: IWA Publishing, 2007. — 195 p.
- [234] Zhang X.H. A sustainability analysis of a municipal sewage treatment ecosystem based on emergy / X.H. Zhang, S.H. Deng, J. Wu, W. Jiang // *Ecol. Eng.* — 2010. — Vol. 36. — P. 685–696.
- [235] Ziolkowski D. An evaluation of metal removal during wastewater treatment: The potential to achieve more stringent final effluent standards / D. Ziolkowski, O.V. Martin, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 41, № 8. — P. 733–769.
- [236] Lester J.N. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes I. Sewage treatment and effluent discharge / J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1983. — Vol. 30. — P. 1–44.
- [237] Avezzi F. Behaviour of heavy metals in activated sludge biological treatment of landfill leachate / F. Avezzi, G. Bissolotti, C. Collivignarelli, A.V. Ghirardini // *Waste Manag. Res.* — 1995. — Vol. 13. — P. 103–121.
- [238] Stephenson T. Heavy metal behaviour during the activated sludge process I. Extent of soluble and insoluble metal removal / T. Stephenson, J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1987. — Vol. 63. — P. 199–214.
- [239] Huang C.P. Factors affecting the distribution of heavy metals in wastewater treatment processes: Role of sludge particulate / C.P. Huang, J.M. Wang // *Wat. Sci. Technol.* — 2001. — Vol. 44. — P. 47–52.
- [240] Santos A. The fate of metals in wastewater treated by the activated sludge process and membrane bioreactors: A brief review / A. Santos, S. Judd // *J. Environ. Monit.* — 2010. — Vol. 12. — P. 110–118.
- [241] Ozbelge T.A. Effects of hydraulic residence time on metal uptake by activated sludge / T.A. Ozbelge, H.O. Ozbelge, M. Tursun // *Chem. Eng.*

- Proc. — 2005. — Vol. 44. — P. 23–32.
- [242] Stephenson T. Heavy metal behaviour during the activated sludge process II. Insoluble metal removal mechanisms / T. Stephenson, J.N. Lester // *Sci. Tot. Environ.* — 1987. — Vol. 63. — P. 215–230.
- [243] Tian Y. Behaviour of bacterial extracellular polymeric substances from activated sludge: A review / Y. Tian // *Int. J. Environ. Pollut.* — 2008. — Vol. 32, № 1. — P. 78–89.
- [244] Alley E.R. Water quality control handbook / E.R. Alley. — 2-d edition. — N.Y., etc.: McGraw-Hill, 2007. — 791 p.
- [245] Schaubroeck T. Environmental sustainability of an energy self-sufficient sewage treatment plant: Improvements through DEMON and co-digestion / T. Schaubroeck, H. de Clippeleir, N. Weissenbacher et al. // *Wat. Res.* — 2015. — Vol. 74. — P. 166–179.
- [246] Meerburg F.A. Toward energy-neutral wastewater treatment: A high-rate contact stabilization process to maximally recover sewage organics / F.A. Meerburg, N. Boon, T.V. Winckel et al. // *Biores. Technol.* — 2015. — Vol. 179. — P. 373–381.
- [247] Lawson P.S. Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment I. The role of soluble ligands / P.S. Lawson, R.M. Sterritt, J.N. Lester // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* — 1984. — Vol. 13. — P. 383–390.
- [248] Lawson P.S. Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment II. The role of mixed liquor biomass / P.S. Lawson, R.M. Sterritt, J.N. Lester // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* — 1984. — Vol. 13. — P. 391–402.
- [249] Канализация Киева.— К.: ГКО Киевводоканал, 1994.— 96с.
- [250] Клос В.Р. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) / В.Р.

- Клос, М. Бірке, Е.Я. Жовинський та ін. // Пошук. екол. геохім. — 2012. — Т. 12, № 1. — С. 51–66.
- [251] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. — 2-е изд. — М.: Химия, 1966. — Т. 1. — 1071 с.
- [252] Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение / В.Б. Ильин. Под ред. И.Л. Клевенской. — Новосибирск: Наука, 1991. — 151 с.
- [253] Gatehouse S. Sequential soil analysis in exploration geochemistry / S. Gatehouse, D.W. Russel, J.C. Van Moort // J. Geochem. Explor. — 1977. — Vol. 8. — P. 483–494.
- [254] Calvet R. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil / R. Calvet, S. Bourgeois, J.J. Msaky // Internat. J. Environ. Analyt. Chem. — 1990. — Vol. 39, № 1. — P. 31–45.
- [255] Molchanov S., Gendel Y., Ioslviich I., Lahav O. Improved experimental and computational methodology for determining the kinetic equation and the extant kinetic constants of Fe(II) oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans / S. Molchanov, Y. Gendel, I. Ioslviich, O. Lahav // Appl. Environ. Microbiol. — 2007. — Vol. 73, № 6. — P. 1742–1752.
- [256] Ren W.-X. Effects of dissolved low molecular weight organic acids on oxidation of ferrous iron by Acidithiobacillus ferrooxidans / W.-X. Ren, P.-J. Li, L. Zheng et al. // J. Hazard. Mater. — 2009. — Vol. 162. — P. 17–22.
- [257] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. — 3-е изд. — М.: Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с.
- [258] Tuovinen O.H. Bioleaching and mineral biotechnology / O.H. Tuovinen, I.J. Fry // Cur. Opin. Biotechnol. — 1993. — Vol. 4. — P. 344–355.
- [259] Hu W. Bioleached sludge composting drastically reducing ammonia volatilization as well as decreasing bulking agent dosage and improving compost quality: A case study / W. Hu, G. Zheng, D. Fang et al. // Waste Management. — 2015. — Vol. 44. — P. 55–62.

## ДОДАТОК А

Таблиця А.1

## Вміст елементів в осадах побутових стічних вод

Елемент	Нерозділений осад, мг/дм <sup>3</sup>	Рідка фаза осаду, мкг/дм <sup>3</sup>	K <sub>d</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	Тверда фаза осаду, мг/кг	В ґрунті за [250], мг/кг
Li	$(38 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$6.25 \pm 0.55$	405	2.53	12.8
Na	$59 \pm 6$	$(83 \pm 17) \cdot 10^3$	—	—	4925
Mg	$100 \pm 10$	$(31 \pm 6) \cdot 10^3$	190	5880	5400
Al	$82 \pm 9$	* < 2500	> 2475	6200	45900
K	$86 \pm 10$	$(101 \pm 20) \cdot 10^3$	—	—	15400
Ca	$540 \pm 60$	$(47 \pm 7) \cdot 10^3$	813.5	38200	11900
V	$0.14 \pm 0.05$	$0.4 \pm 0.1$	$25.8 \cdot 10^3$	10.6	68.8
Cr	$1.44 \pm 0.15$	* < 11.75	> 9060	109	74.7
Mn	$3.625 \pm 0.24$	$62 \pm 7$	4410	274	628
Fe	$132 \pm 17$	$820 \pm 250$	$12.15 \cdot 10^3$	9960	22600
Co	$(37.5 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$2.5 \pm 0.4$	1080	2.7	8.7
Ni	$0.30 \pm 0.05$	* < 7.5	> 3020	22.6	26.1
Cu	$2.48 \pm 0.22$	** 3.125	$59.9 \cdot 10^3$	187	14.5
Zn	$10.65 \pm 0.7$	* < 9	> $89 \cdot 10^3$	803	53
Ga	$0.121 \pm 0.009$	* < 0.125	> $73 \cdot 10^3$	9.1	9.8
Se	* < $2.5 \cdot 10^{-3}$	** 0.6	—	< 0.2	0.35
Rb	$0.1 \pm 0.008$	$35 \pm 3$	160	5.6	69.2
Sr	$2.25 \pm 0.15$	$125 \pm 10$	1300	163	98.1
Ag	$0.10 \pm 0.02$	** 0.03	$257 \cdot 10^3$	7.7	0.038
Cd	$0.145 \pm 0.01$	** 0.0225	$486 \cdot 10^3$	11	0.17
Ba	$3.45 \pm 0.23$	* < 1.75	> $150 \cdot 10^3$	260	376
Pb	$0.72 \pm 0.08$	** 0.35	$155 \cdot 10^3$	54	17.3
Bi	$0.152 \pm 0.015$	** 0.025	$459 \cdot 10^3$	11.5	0.16
U	$(53.5 \pm 6) \cdot 10^{-3}$	** 0.04	$101 \cdot 10^3$	4.0	0.52

\* більшість вимірювань були нижчі або на рівні контрольних.

\*\* не всі, але більшість вимірювань були вищі за контрольні.



Таблиця А.2

## Вміст елементів в осадах побутових стічних вод

Елемент	Нерозділений осад, мкМ	Рідка фаза осаду, мкМ
Li	5.5 ± 0.4	0.90 ± 0.08
Na	2550 ± 300	3600 ± 750
Mg	4100 ± 400	1275 ± 250
Al	3000 ± 300	* < 90
K	2200 ± 250	2600 ± 500
Ca	13400 ± 1400	1150 ± 175
V	2.7 ± 0.9	(8 ± 2) · 10 <sup>-3</sup>
Cr	28 ± 3	* < 0.2
Mn	66 ± 4	1.1 ± 0.1
Fe	2360 ± 300	14.7 ± 4.5
Co	0.64 ± 0.05	(43 ± 7) · 10 <sup>-3</sup>
Ni	5.1 ± 0.8	* < 0.125
Cu	39 ± 3.5	** 0.05
Zn	163 ± 10	* < 0.125
Ga	1.7 ± 0.1	* < 2 · 10 <sup>-3</sup>
Se	* < 0.03	** 7 · 10 <sup>-3</sup>
Rb	1.15 ± 0.09	0.41 ± 0.03
Sr	25.5 ± 2	1.5 ± 0.1
Ag	0.95 ± 0.2	** 0.3 · 10 <sup>-3</sup>
Cd	1.28 ± 0.09	** 0.2 · 10 <sup>-3</sup>
Ba	25.1 ± 1.5	* < 12.5 · 10 <sup>-3</sup>
Pb	3.5 ± 0.4	** 2 · 10 <sup>-3</sup>
Bi	0.73 ± 0.06	** 0.1 · 10 <sup>-3</sup>
U	0.225 ± 0.025	** 0.2 · 10 <sup>-3</sup>

\* більшість вимірювань були нижчі або на рівні контрольних.

\*\* не всі, але більшість вимірювань були вищі за контрольні.

## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1

**Накопичення елементів в осадах побутових стічних вод та ефективність процесу вилуговування важких металів з осаду при біовилуговуванні металів в реакторі без додавання солі заліза (%)**

Елемент	Накопичення		Ефективність <sup>c</sup>
	В нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В рідкій фазі <sup>b</sup>	
N	90 ± 6	26 ± 1.5	29 ± 1
P	110 ± 20	57 ± 11	52 ± 2
S	81 ± 7	86 ± 9	107 ± 15
Li	67 ± 12	14.5 ± 3	22 ± 4
Na	122 ± 27	235 ± 50	193 ± 30
Mg	157 ± 25	150 ± 25	96 ± 14
K	128 ± 25	570 ± 100	450 ± 80
Ca	100 ± 19	122 ± 22	123 ± 20
Cr	—	—	—
Mn	139 ± 13	125 ± 15	90 ± 12
Fe	62 ± 10	0.8 ± 0.5	1.3 ± 0.8
Co	90 ± 13	36 ± 6	40 ± 8
Ni	—	—	—
Cu	74 ± 7	7 ± 1	9.3 ± 1.5
Zn	102 ± 16	76 ± 14	74 ± 10
Ga	64 ± 8	1.5 ± 0.3	2.4 ± 0.4
As	84 ± 40	36 ± 12	43 ± 17
Se	83 ± 22	—	—
Rb	87 ± 8	40 ± 6	46 ± 6
Sr	133 ± 12	118 ± 15	89 ± 11
Ag	68 ± 8	—	—
Cd	96 ± 10	55 ± 8	57 ± 7
In	68 ± 18	~1.4	~2
Ba	70 ± 9	2.4 ± 0.5	3.5 ± 0.6
Tl	68 ± 11	27 ± 6	40 ± 7
Pb	63 ± 12	~5	~8.5
Bi	64 ± 14	~0.15	~0.25
U	55 ± 15	~0.4	~0.8

<sup>a</sup> Розраховано за формулою (48). <sup>b</sup> Розраховано за формулою (46). <sup>c</sup> Розраховано за формулою (47).

Таблиця Б.2

**Накопичення елементів в осадах побутових стічних вод та ефективність процесу вилуговування важких металів з осаду при біовилуговуванні металів в реакторі при додаванні 0,1 об. % солі заліза (%)**

Елемент	Накопичення		Ефективність <sup>c</sup>
	В нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В рідкій фазі <sup>b</sup>	
N	85 ± 6	—	—
P	86.5 ± 17	7.9 ± 2.4	9.1 ± 2
S	100 ± 11	118.5 ± 15	118.5 ± 20
Li	81 ± 14	18 ± 5	22 ± 5
Na	120 ± 25	232 ± 50	193 ± 29
Mg	157 ± 25	143 ± 23	91 ± 13
K	112 ± 21	560 ± 95	500 ± 80
Ca	111 ± 20	111 ± 26	100 ± 21
Cr	93 ± 40	< 5	< 5
Mn	161 ± 14	143 ± 20	89 ± 12
Fe	117 ± 23	1.2 ± 0.5	1 ± 0.5
Co	137 ± 16	64 ± 11	47 ± 9
Ni	144 ± 64	~45	~30
Cu	85 ± 7	20 ± 2.5	23 ± 3
Zn	118 ± 19	101 ± 20	85 ± 12
Ga	73 ± 9	1.8 ± 0.6	2.4 ± 0.8
As	110 ± 45	19 ± 7	18 ± 5
Se	63 ± 22	—	—
Rb	101 ± 10	40 ± 6	39 ± 6
Sr	141 ± 12	115 ± 15	82 ± 11
Ag	87 ± 13	—	—
Cd	127 ± 12	99 ± 14	78 ± 10
In	93 ± 31	~1.3	~1.4
Ba	75 ± 10	2.4 ± 0.7	3.2 ± 0.8
Tl	105 ± 18	31 ± 6	29 ± 5
Pb	93 ± 17	~2.5	~2.5
Bi	93 ± 20	~0.15	~0.15
U	103 ± 28	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.1

<sup>a</sup> Розраховано за формулою (48). <sup>b</sup> Розраховано за формулою (46). <sup>c</sup> Розраховано за формулою (47).

Таблиця Б.3

**Концентрації елементів в осадах побутових стічних вод в реакторі при  
вилуговуванні важких металів без додавання солі заліза**

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
	г/дм <sup>3</sup>		
N	1.72 ± 0.09	1.01 ± 0.04	0.29 ± 0.01
P	0.60 ± 0.11	0.43 ± 0.01	0.224 ± 0.007
S	1.15 <sup>b</sup>	0.61 ± 0.05	0.65 ± 0.07
Cl	—	0.086 ± 0.002	0.080 ± 0.002
	мг/дм <sup>3</sup>		
Li	$(93 \pm 13) \cdot 10^{-3}$	$(40 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$(8.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$
Na	48 ± 9	38 ± 5	74 ± 8
Mg	158 ± 20	162 ± 17	155 ± 16
K	28 ± 4	23 ± 3	100 ± 10
Ca	1440 ± 210	930 ± 110	1140 ± 125
	мкг/дм <sup>3</sup>		
Cr	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	—	—
Mn	$(7.3 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(6.5 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(5.95 \pm 0.7) \cdot 10^3$
Fe	$(163 \pm 22) \cdot 10^3$	$(65.5 \pm 7) \cdot 10^3$	860 ± 500
Co	2 ± 5	42 ± 5	17 ± 3
Ni	610 ± 60	—	—
Cu	$(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	220 ± 40
Zn	$(14.6 \pm 2.2) \cdot 10^3$	$(9.7 \pm 0.6) \cdot 10^3$	$(7.2 \pm 0.8) \cdot 10^3$

Таблиця Б.3 – Продовження

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
		мкг/дм <sup>3</sup>	
Ga	310 ± 35	130 ± 9	3.1 ± 0.5
As	86.5 ± 28	47 ± 18	20 ± 2
Se	35 ± 9	19 ± 2	—
Rb	160 ± 12	89.5 ± 5	41 ± 5
Sr	$(4.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^3$
Ag	170 ± 13	76.5 ± 7	—
Cd	200 ± 16	127 ± 8	72 ± 8
In	0.46 ± 0.06	0.20 ± 0.05	$\sim 4 \cdot 10^{-3}$
Ba	$(7.15 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^3$	111 ± 18
Tl	1.7 ± 0.3	0.75 ± 0.06	0.30 ± 0.05
Pb	800 ± 140	330 ± 20	~28
Bi	190 ± 60	120 ± 8	~0.3
U	65 ± 17	23 ± 2	~0.2

<sup>a</sup> Тобто у вдвічі ущільненому осаді.

<sup>b</sup> Значення від доданих реагентів; власне значення у необробленому осаді неістотно малі.

Таблиця Б.4

**Концентрації елементів в осадах побутових стічних вод в реакторі при  
вилуговуванні важких металів без додавання солі заліза**

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
		мМ	
N	123 ± 7	72 ± 3	20.7 ± 0.5
P	19.5 ± 3.6	13.9 ± 0.4	7.2 ± 0.2
S	36 <sup>b</sup>	18.9 ± 1.7	20.2 ± 2
Cl	—	2.42 ± 0.07	2.27 ± 0.07
Li	$(13 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$(5.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
Na	2.1 ± 0.4	1.7 ± 0.2	3.2 ± 0.3
Mg	6.5 ± 0.8	6.6 ± 0.7	6.4 ± 0.7
K	0.70 ± 0.09	0.58 ± 0.09	2.6 ± 0.3
Ca	36 ± 5	23 ± 3	28.5 ± 3
		мкМ	
Cr	42 ± 6	—	—
Mn	130 ± 10	120 ± 10	110 ± 10
Fe	$(2.92 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(1.17 \pm 0.12) \cdot 10^3$	15.5 ± 9
Co	1.2 ± 0.1	0.71 ± 0.09	0.29 ± 0.5
Ni	10 ± 1	—	—
Cu	78 ± 5	38 ± 3	3.5 ± 0.6
Zn	225 ± 30	150 ± 9	110 ± 12

Таблиця Б.4 – Продовження

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
	мкМ		
Ga	4.5 ± 0.5	1.9 ± 0.1	0.04 ± 0.01
As	1.15 ± 0.4	0.63 ± 0.25	0.27 ± 0.03
Se	0.44 ± 0.11	0.24 ± 0.02	—
Rb	1.85 ± 0.15	1.05 ± 0.06	0.48 ± 0.05
Sr	53 ± 3	46 ± 3	40.5 ± 4
Ag	1.6 ± 0.1	0.71 ± 0.06	—
Cd	1.8 ± 0.15	1.13 ± 0.07	0.65 ± 0.07
In	$(4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$\sim 0.04 \cdot 10^{-3}$
Ba	52 ± 6	23.5 ± 1.5	0.81 ± 0.13
Tl	$(8.4 \pm 13) \cdot 10^{-3}$	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
Pb	3.9 ± 0.7	1.6 ± 0.1	~0.13
Bi	1.4 ± 0.3	0.57 ± 0.04	$\sim 1.4 \cdot 10^{-3}$
U	0.27 ± 0.07	0.098 ± 0.007	$\sim 0.75 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> Тобто у вдвічі ущільненому осаді.

<sup>b</sup> Значення від доданих реагентів; власне значення у необробленому осаді неістотно малі.

Таблиця Б.5

**Концентрації елементів в осадах побутових стічних вод в реакторі при  
вилуговуванні важких металів при додаванні 0,1 об. % солі заліза**

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
		г/дм <sup>3</sup>	
N	1.72 ± 0.09	0.95 ± 0.04	—
P	0.60 ± 0.11	0.34 ± 0.02	0.031 ± 0.007
S	1.27 <sup>b</sup>	0.90 ± 0.1	1.07 ± 0.13
Cl	—	0.085 ± 0.003	—
		мг/дм <sup>3</sup>	
Li	(93 ± 13) · 10 <sup>-3</sup>	(49 ± 5) · 10 <sup>-3</sup>	(11 ± 2) · 10 <sup>-3</sup>
Na	48 ± 9	38 ± 4	73 ± 8
Mg	158 ± 20	161 ± 16	150 ± 15
K	28 ± 4	20 ± 2.5	100 ± 10
Ca	1440 ± 210	1040 ± 100	1040 ± 200
		мкг/дм <sup>3</sup>	
Cr	(2.2 ± 0.3) · 10 <sup>3</sup>	(1.3 ± 0.5) · 10 <sup>3</sup>	< 68
Mn	(7.3 ± 0.5) · 10 <sup>3</sup>	(7.6 ± 0.5) · 10 <sup>3</sup>	(6.8 ± 0.8) · 10 <sup>3</sup>
Fe	(163 ± 22) · 10 <sup>3</sup>	(123 ± 17) · 10 <sup>3</sup>	(1.25 ± 0.5) · 10 <sup>3</sup>
Co	72 ± 5	64.5 ± 6	20 ± 5
Ni	610 ± 60	570 ± 250	~180
Cu	(4.9 ± 0.3) · 10 <sup>3</sup>	(2.7 ± 0.15) · 10 <sup>3</sup>	630 ± 75
Zn	(14.6 ± 2.2) · 10 <sup>3</sup>	(11.25 ± 0.7) · 10 <sup>3</sup>	(9.6 ± 1.2) · 10 <sup>3</sup>



Таблиця Б.5 – Продовження

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
	мкг/дм <sup>3</sup>		
Ga	310 ± 35	150 ± 9	3.6 ± 1.1
As	86.5 ± 28	62 ± 15	11 ± 1.5
Se	35 ± 9	14 ± 4	—
Rb	160 ± 12	104 ± 7	41 ± 5
Sr	$(4.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(4.25 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^3$
Ag	170 ± 13	98 ± 13	—
Cd	200 ± 16	168 ± 9	130 ± 15
In	0.46 ± 0.06	0.28 ± 0.09	$\sim 3.8 \cdot 10^{-3}$
Ba	$(7.15 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^3$	110 ± 30
Tl	1.7 ± 0.3	1.15 ± 0.1	0.35 ± 0.04
Pb	800 ± 140	483 ± 30	~12
Bi	190 ± 60	174 ± 10	~0.25
U	65 ± 17	44 ± 3	0.25 ± 0.04

<sup>a</sup> Тобто у вдвічі ущільненому осаді.

<sup>b</sup> Значення від доданих реагентів; власне значення у необробленому осаді неістотно малі.

Таблиця Б.6

**Концентрації елементів в осадах побутових стічних вод в реакторі при  
вилуговуванні важких металів при додаванні 0,1 об. % солі заліза**

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
		мМ	
N	123 ± 7	68 ± 3	—
P	19.5 ± 3.6	11.0 ± 0.7	1.0 ± 0.2
S	43.3 <sup>b</sup>	28.1 ± 3.1	33 ± 4
Cl	—	2.4 ± 0.1	—
Li	$(13 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$(1.55 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
Na	2.1 ± 0.4	1.65 ± 0.2	3.2 ± 0.3
Mg	6.5 ± 0.8	6.6 ± 0.65	6.0 ± 0.6
K	0.70 ± 0.09	0.51 ± 0.065	2.55 ± 0.25
Ca	36 ± 5	26 ± 2.6	26 ± 5
		мкМ	
Cr	42 ± 6	25 ± 10	< 1.3
Mn	130 ± 10	139 ± 9	124 ± 15
Fe	$(2.92 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(2.21 \pm 0.305) \cdot 10^3$	22 ± 9
Co	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.51 ± 0.08
Ni	10 ± 1	9.7 ± 4	~3
Cu	78 ± 5	43 ± 2.5	10 ± 1
Zn	225 ± 30	172 ± 10	147 ± 18

Таблиця Б.5 – Продовження

Елемент	В необробленому нерозділеному осаді <sup>a</sup>	В осаді в реакторі	
		В нерозділеному осаді	В рідкій фазі
	мкМ		
Ga	4.5 ± 0.5	2.1 ± 0.1	0.05 ± 0.02
As	1.15 ± 0.4	0.82 ± 0.20	0.15 ± 0.02
Se	0.44 ± 0.11	0.18 ± 0.05	—
Rb	1.85 ± 0.15	1.2 ± 0.1	0.48 ± 0.06
Sr	53 ± 3	48.5 ± 3	40 ± 5
Ag	1.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	—
Cd	1.8 ± 0.15	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1
In	$(4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(2.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$	$\sim 0.03 \cdot 10^{-3}$
Ba	52 ± 6	25.5 ± 1.5	0.82 ± 0.2
Tl	$(8.4 \pm 13) \cdot 10^{-3}$	$(5.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
Pb	3.9 ± 0.7	2.3 ± 0.1	~0.06
Bi	1.4 ± 0.3	0.83 ± 0.05	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$
U	0.27 ± 0.07	0.18 ± 0.01	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> Тобто у вдвічі ущільненому осаді.

<sup>b</sup> Значення від доданих реагентів; власне значення у необробленому осаді неістотно малі.