

На правах рукописи

Зыкова Ирина Викторовна

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ АКТИВНЫХ ИЛОВ И
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность – 03.0016 – экология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Санкт-Петербург
2008

Работа выполнена на кафедре инженерной химии и промышленной экологии ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

Научный консультант
доктор технических наук, профессор

Панов Виктор Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор

Лозовик Петр Александрович

доктор химических наук, профессор

**Воробьев-Десятовский
Николай Владимирович**

доктор технических наук, профессор

Алексеев Алексей Иванович

Ведущая организация

**НИИ Центра экологической
безопасности РАН,
г. Санкт-Петербург**

Защита состоится 16 декабря 2008 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 при Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

Автореферат разослан « _____ » _____ 200 ____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Е. С. Сашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Широкое распространение наиболее экономичного биологического метода очистки сточных вод от органических и неорганических антропогенных токсикантов (нефтепродуктов, пестицидов, ПАВ, тяжелых металлов, продуктов детоксикации химического оружия) в современных условиях привело к возникновению новой экологической проблемы – необходимости поиска методов обезвреживания избыточных илов и осадков от тяжелых металлов (меди, свинца, хрома, мышьяка, ртути, цинка и т. д.), высокие концентрации которых не позволяют применять илы и осадки в сельском хозяйстве.

Основной метод обезвреживания илов и осадков во всем мире до сих пор – захоронение в шламонакопителях. Только в России площадь действующих полигонов превышает 15 тыс. га, в том числе закрытых полигонов – более 40 тыс. га. За год в среднем на городских очистных сооружениях Санкт-Петербурга образуется около 450 тыс. тонн осадков, для захоронения которых требуются площади порядка 8 – 10 га. Полигоны должны быть расположены на расстоянии 50 – 60 км от очистных сооружений, пригодных земель для размещения полигонов на таком расстоянии от Санкт-Петербурга уже нет, ближайшие расположены в 250 – 300 км.

Известные методы обезвреживания избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы (термическая и/или термохимическая обработка), несмотря на внешнюю привлекательность, экологически не безопасны, поскольку в той или иной мере происходит загрязнение атмосферы, требуются сложные системы очистки газовых выбросов от загрязняющих веществ, очистки вторичных сточных вод. Данные методы не предусматривают использования полезных органических веществ илов для восполнения почвенного гумуса, потери которого в верхнем горизонте почв за последние 100 лет достигли в разных регионах от 25 до 56 %. Другие методы обезвреживания избыточного активного ила от тяжелых металлов до настоящего времени не нашли применения в практике работы очистных сооружений. Проблема разработки научных основ и технологии обезвреживания избыточного активного ила во многом связаны с тем, что ил представляет собой многокомпонентную гидрофильную высококонцентрированную полидисперсную суспензию сложного состава, что затрудняет изучение закономерностей связывания тяжелых металлов биомассой активного ила и разработку способов регулирования его состава в части содержания тяжелых металлов.

Цель работы: исследовать физико-химические основы процессов извлечения тяжелых металлов из избыточных активных илов и осадков биологических очистных сооружений и разработать технологию обезвреживания илов и осадков от тяжелых металлов.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- исследование закономерностей аккумуляции тяжелых металлов составляющими активного ила;
- анализ механизма и кинетики процесса аккумуляции и обратного ему процесса – извлечения тяжелых металлов из составляющих активного ила;
- изучение влияния физико-химических условий на процесс замещения тяжелых металлов на кальций (магний) в составляющих активного ила;
- обоснование научных принципов и метода извлечения тяжелых металлов из промышленных илов, основанного на изменении направленности процессов, протекающих в системе ил – кальциевый материал, без использования высоких температур, кислотной или щелочной обработки;
- изучение влияния природы, дозы и состава кальциевого материала на процесс замещения тяжелых металлов в илах и аэробно стабилизированных осадках на кальций;

- исследование технологических параметров осуществления процесса и разработка практических рекомендаций для использования метода в системах БОС;
- разработка подходов к получению прогностических моделей процесса извлечения тяжелых металлов из илов и осадков различными индивидуальными или смесовыми кальциевыми материалами.

Решение указанных вопросов позволит найти простые в технологическом плане и экономичные методы обезвреживания загрязненных тяжелыми металлами избыточных илов и осадков биологических очистных сооружений и откроет возможность их утилизации в сельском хозяйстве в качестве органоминеральных удобрений, позволит решить проблему вторичного загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № Е 02-12. 6-190), Российского фонда прикладных исследований (грант № Т 02-11.1-3399), в рамках международного сотрудничества с Высшей Технической Школой (Германия) и в соответствии с тематикой фундаментальных исследований Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна в рамках тематических планов по заданию Рособразования 2007 г.

Научная новизна работы обусловлена тем, что впервые:

- исследованы закономерности накопления тяжелых металлов составляющими активного ила: биологической, органической и неорганической и выявлены формы связывания металлов активным илом в процессе биологической очистки сточных вод;
- установлены механизмы накопления тяжелых металлов составляющими активного ила и обратного ему процесса – извлечения тяжелых металлов из составляющих активного ила;
- установлена возможность использования для обезвреживания избыточного активного ила от тяжелых металлов малорастворимых солей кальция (магния), как х.ч., так и природного или техногенного происхождения;
- обоснован и разработан метод извлечения тяжелых металлов из реальных промышленных илов, основанный на принципе изменения направленности процессов, протекающих в системе ил – кальциевый материал, без использования высоких температур, кислотной или щелочной обработки;
- установлены основные формы связывания металлов аэробно стабилизированным осадком и механизмы извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка;
- определены кажущиеся константы устойчивости комплексов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами, выделенными из ила;
- разработаны подходы к получению прогностических моделей процесса извлечения тяжелых металлов из илов и осадков различными индивидуальными или смесовыми кальциевыми материалами.

Практическая значимость работы. На основе теоретических и экспериментальных исследований предложены новые способы переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы (патенты РФ № 2133231; № 2220923; № 2174964). Разработана технология обезвреживания избыточного активного ила, которая может рассматриваться в качестве важного элемента стратегии обращения с такого рода отходами в России и может быть внедрена на существующих и проектируемых сооружениях биологической очистки промышленных и коммунально-бытовых сточных вод. Внедрение разработанной технологии позволит существенно снизить загрязнение окружающей среды в местах размещения осадков сточных вод и создаст предпосылки для использования избыточного активного ила после предварительного его компостирования методом аэробной стабилизации в качестве сельскохозяйственного удобрения. На получаемый продукт после компостирования избыточного активного ила – биокомпост разработаны технологическая инструкция и технические условия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Основные закономерности извлечения тяжелых металлов из воды и механизмы их связывания составляющими активного ила.
2. Физико-химические основы извлечения тяжелых металлов из активных илов и осадков.
3. Количественные закономерности процессов и величины параметров извлечения тяжелых металлов из промышленных избыточных активных илов и осадков.
4. Выделение тяжелых металлов из водной фазы после обезвреживания илов.
5. Основы технологии обезвреживания илов и осадков от тяжелых металлов.

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследования, постановке конкретных задач, непосредственном выполнении основных экспериментов, разработке модельных представлений, научном анализе полученных результатов и их обобщении.

Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, термогравиметрического анализа, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрического анализа, тонкослойной хроматографии, химического фазового анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на научно-практической конференции «Проблемы экологического воспитания и образования, охраны природы и здоровья человека» (Новгород, 1994), Международной конференции «Экология и образование» (Петрозаводск, 1994), научно-технической конференции по совершенствованию ТНВ (Санкт-Петербург, 2000), юбилейной научно-технической межвузовской конференции (Санкт-Петербург, СПГУТД, 2000), Втором политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона (Санкт-Петербург, 2001), научно-практической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2001), Всероссийской конференции «Наукоемкие технологии и интеллектуальная собственность (Санкт-Петербург, 2001), VII Международной конференции «Акватера – 2004» (Санкт-Петербург, 2004), I-ом и IV-ом Международном экологическом симпозиуме «Региональные проблемы экологии: пути решения» (Республика Беларусь, Полоцк, 2004; 2007), IV-ом международном конгрессе по управлению отходами. ВЭЙСТЭЕК (Москва, 2005), конференции РАН «Проблемы экологии в глобализирующемся мире (Санкт-Петербург, 2006)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 42 печатных работы, в том числе 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 5 – в материалах международных симпозиумов, конференций, получено 3 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка (418 наименований) и приложений. Основной текст изложен на 322 стр., включая 113 рис. и 116 табл.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

В главе 1 проведен анализ современного состояния утилизации илов и осадков сточных вод и проблем их утилизации. Проанализированы и обобщены известные методы обезвреживания избыточного активного ила, загрязненного тяжелыми металлами. По мнению многих отечественных и зарубежных авторов способ использования осадков в сельском хозяйстве (при соблюдении соответствующих требований) является наиболее экономически привлекательным и позволяет обеспечить переработку осадков в объемах, сопоставимых с их ежегодным приростом.

Показано, что разработка рациональной технологии обезвреживания активного ила требует изучения закономерностей аккумуляции тяжелых металлов при биологической очистке сточных вод и форм, в которых металлы накапливаются в осадке. Известные данные, характеризующие процесс извлечения тяжелых металлов из водных сред и их накопление активным илом, не систематизированы и противоречивы, что требует комплексного исследования процесса аккумуляции с выявлением основных механизмов и последующей разработкой способа извлечения тяжелых металлов из активных илов и осадков.

Глава 2 Основные закономерности извлечения тяжелых металлов из водных сред и механизмы их связывания составляющими активного ила

Активный ил биологических очистных сооружений включает три составляющие: биологическую (микроорганизмы, простейшие, водоросли, грибы); органическую (нуклеиновые и аминокислоты, белки, полисахариды, гумусовые кислоты и др.); неорганическую (гидроксиды, фосфаты, карбонаты, силикаты и т. д.), каждая из которых способна связывать ионы тяжелых металлов из водных сред.

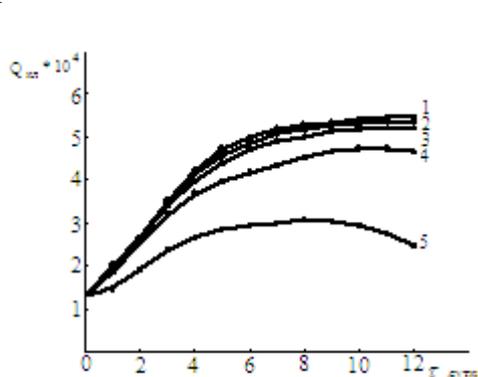
Резистентность микроорганизмов к тяжелым металлам обусловлена четырьмя возможными механизмами:

- биосорбцией – за счет связывания металлов функциональными группами клеточной поверхности;
- биоаккумуляцией – за счет взаимодействия с компонентами цитоплазмы и активными группами ферментов;
- образованием менее токсичного продукта за счет окислительно-восстановительных реакций в цитоплазме;
- уменьшением накопления металлов в цитоплазме через истечение или efflux-систему.

В качестве объекта исследования выбраны микроорганизмы родов *Pseudomonas* и *Micrococcus*, преобладающие в биоценозе активного ила биологических очистных сооружений (БОС).

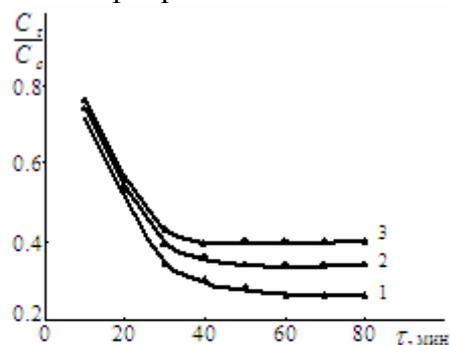
На примере Cu (II) (рисунок 1) показано влияние концентрации тяжелых металлов в водной среде на динамику роста микроорганизмов. Проведенные исследования позволили определить диапазон концентраций тяжелых металлов для изучения основных закономерностей взаимодействия металлов с микроорганизмами.

Проведенные исследования показали, что токсичный эффект незначителен при концентрациях металлов до 100 мг/дм^3 для резистентных микроорганизмов.



Концентрация Cu (II) : 1 – без добавления Cu (II) ; 2 – 10 мг/дм^3 ; 3 – 50 мг/дм^3 ; 4 – 100 мг/дм^3 ; 5 – 500 мг/дм^3

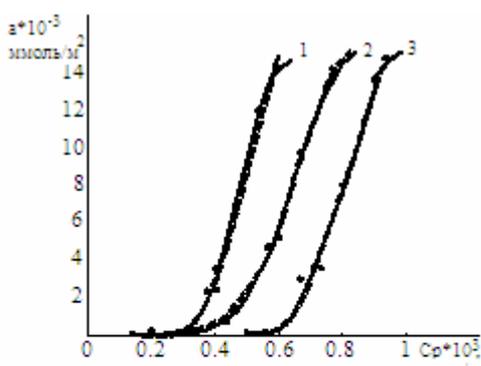
Рисунок 1 – Динамика роста культуры *Pseudomonas*



$C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$; $T = 295 \text{ К}$; ион металла: 1 – Co (II) ; 2 – Cu (II) ; 3 – Cr (III)
Рисунок 2 – Кинетика извлечения ионов тяжелых металлов из водной среды организмами *Pseudomonas*

Насыщение микроорганизмов металлами достигается за 40 минут (рисунок 2), а количество поглощенного металла зависит от концентрации в исходном растворе. Чем вы-

ше начальная концентрация металла, тем большее его количество поглощается микроорганизмами за одинаковый промежуток времени, причем, удельные поглощенные массы металлов для *Micrococcus* примерно на 20 % выше, чем для *Pseudomonas*.



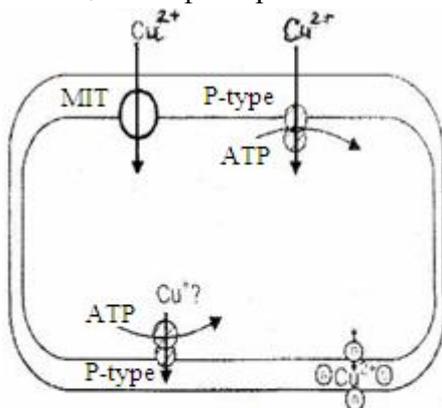
а(ммоль/м²) – адсорбция; С_р-равновесная концентрация (моль/дм³); рН = 6,0; Т = 293 К; ион металла: 1 - Cu(II); 2 - Cu(II); 3 - Cr(III)

Рисунок 3 – Изотермы адсорбции ионов металлов микроорганизмами рода *Pseudomonas*

Характер изотерм адсорбции (рисунок 3) позволяют заключить, что микроорганизмы поглощают металлы в основном поверхностью клеток за счет физического и химического взаимодействия; этот процесс описывается уравнением Фрейндлиха ($a = K * C_p^{1/n}$).

Изучение влияния во времени характера поглощения металлов клетками и возможности их перераспределения между клеточной поверхностью, внутри- и внеклеточным пространством на примере растворов Cu (II) и микроорганизмов рода *Pseudomonas* в закрытой системе показало, что перераспределение металла, поглощенного клеточной поверхностью, начинается с 5-ти суток, после 9

суток начинается значительное увеличение количества металла, проникающего внутрь клетки. Проникновение металла внутрь клеток обуславливается потерей защитных функций клетками в процессе созревания («старения»). В качестве одной из защитных мер проникновению металлов внутрь клеток является выброс во внешнюю среду значительного количества низкомолекулярных белков, содержащих SH- группу, которые и связывают значительные количества металлов. Однако, несмотря на значительно большую долю выбрасываемого белка клетками в период лаг-фазы, проникновение металлов внутрь клеток увеличивается. Следовательно, механизмы резистентности у бактериальных клеток зависят еще и от фазы роста клеток.



Pseudomonas type resistance systems

Рисунок 4 – Механизмы детоксикации меди бактериальными клетками

Согласно имеющимся литературным сведениям у грамположительных бактерий плазмидная устойчивость к меди регулируется двумя генами, оба из которых кодируют АТФ-азу Р-типа. Периплазмальный протеин Cop A отвечает за поступление меди в клетку, а Cop B – за ее выброс и детоксикацию (рисунок 4).

При изменении температуры и рН характер аккумуляции металлов микроорганизмами изменяется. Оптимальными условиями аккумуляции являются Т = 293 – 303 К и рН = 6,5 – 8,5.

Исследования, проведенные на реальных избыточных илах, позволили выявить некоторые закономерности распределения металлов по составляющим ила. Установлено, что при изученных концентрациях металлов в исходном иле основная их часть находится в органической составляющей условно твердой фазы ила (таблица 1).

Таблица 1 – Распределение меди и марганца по составляющим исходного активного ила

Металл	Суммарное содержание*, мг/дм ³	Содержание металла в жидкой и твердой фазе ила, % от суммарного			
		Составляющие жидкой фазы		Составляющие условно твердой фазы	
		орг.	неорг.	орг.	неорг.
Cu	24,4	5,1	5,8	72,9	16,2
	3,4	1,6	0,8	80,4	17,2
Mn	47,0	2,8	10,2	77,5	9,5
	3,4	н.о.**	7,8	86,2	6,0

* – суммарное содержание металла в исходном влажном избыточном иле; ** – ниже пределов обнаружения

Анализируя основные характеристические линии в спектре веществ, экстрагированных щелочью, и в спектре исходного активного ила, можно прийти к выводу о преимущественном наличии в них соединений неароматического характера, а именно белков и углеводов (рисунок 5).

Вывод, сделанный на основе анализа характеристических линий ИК-спектра, подтверждают данные элементного состава активных илов, гумусовых веществ (ГВ), экстрагированных из ила 0,1 М NaOH и осажденных HNO₃ при pH = 2, содержащих примеси низкомолекулярных веществ, и гуминовых кислот (ГК), очищенных путем пропускания растворенных гумусовых веществ через колонку с катионитом КУ-2-8 в Н-форме (таблица 2).

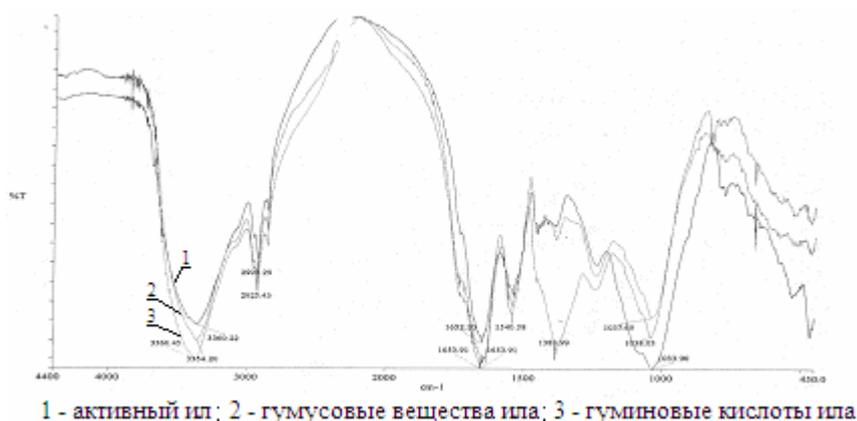


Рисунок 5 - Спектры ГВ, ГК и избыточного активного ила

Таблица 2 — Элементный состав активного ила, ГВ и ГК в пересчете на беззольное вещество

Объект	Элементный состав, %					Атомные соотношения		
	C	H	N	S	O	O/C	H/C	N/C
Акт. ил	47,6	7,9	7,0	Не опр.	37,5	0,59	1,99	0,13
ГВ ила	45,7	6,9	9,1	-//-	38,3	0,63	1,81	0,17
ГК ила	47,7	7,2	7,0	-//-	38,1	0,60	1,82	0,13
ГК почв	55,1	5,0	3,5	-//-	35,6	0,50	1,10	0,05

Учитывая высокое содержание N и атомные соотношения H/C, O/C, N/C можно говорить, что и ил, и ГВ, и ГК ила обогащены алифатическими и аминсодержащими функциональными группами.

Тяжелые металлы присутствуют в водном растворе и твердой фазе илов в составе самых различных соединений: в ионной форме, в форме растворимых и нерастворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, в сорбированной по ионному механизму на глинистых минералах и гумусовых веществах форме. Тяжелые металлы связаны по механизму комплексообразования с функциональными группами гумусовых кислот и других органических компонентов илов, входят в состав растительных тканей, а также в состав микроорганизмов. Тяжелые металлы являются непременной составляющей минеральных фаз илов: глинистых минералов, оксидов и гидроксидов железа и алюминия, карбонатов кальция и магния.

Для получения количественной информации о формах нахождения тяжелых металлов в илах и их распределения по фазам илов использовали схему химического фазового анализа, предложенную Г.М. Варшал, включающую последовательную обработку твердой фазы ила 1 %-ным раствором HCl, 0,1 М NaOH, 10 %-ным HCl, царской водкой и, наконец, смесью плавиковой и хлорной кислот.

Такое фракционирование в сочетании с последующим определением тяжелых металлов в растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии позволило получить данные о распределении основных загрязняющих компонентов по фазам ила БОС г. Великого Новгорода.

Результаты применения последовательной схемы фракционирования приведены в таблице 3. Следует отметить, что использованная схема фракционирования обеспечивает баланс элементов. Сумма данных, полученных при последовательном фракционировании, совпадает с результатами определения валового содержания каждого из элементов в пробах.

Для изучения основных форм тяжелых металлов в иле, влияющих на их миграционную способность при его депонировании и/или внесении в почву, а также для определения доли соосажденных металлов с гидроксидами железа (III), марганца (IV), карбонатами кальция и магния также использовали метод химического фазового анализа. Метод включал последовательное элюирование тяжелых металлов и их определение во фракциях методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Таблица 3 – Доля металлов в экстрагентах, в % от валового содержания, при последовательном их извлечении из избыточных активных илов

Элемент	Растворы, использованные при обработке				
	1 % HCl	0,1 M NaOH	10 % HCl	царская водка	HF + HClO ₄
Cu	19,2	20,9	45,8	3,6	10,5
Mn	65,1	18,7	6,7	2,9	6,7
Zn	24,4	60,1	3,4	3,9	8,2

Из многочисленных схем последовательного элюирования тяжелых металлов использовали схему, предложенную У. Миллером. Результаты последовательного элюирования представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Доля (в % от валового содержания) разных форм тяжелых металлов в иле

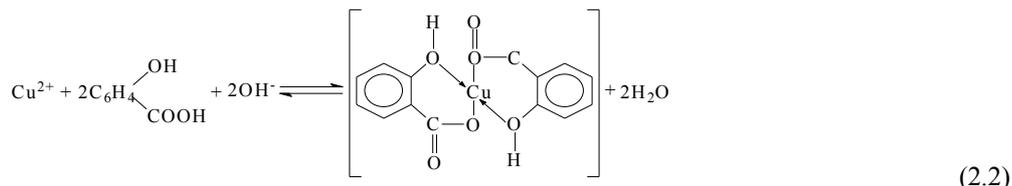
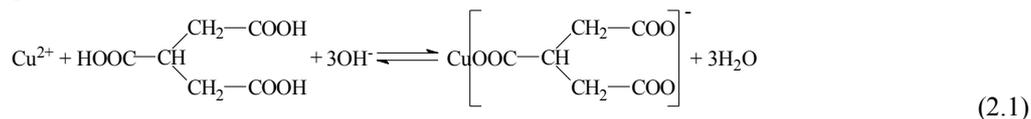
Форма металла	Доля (% от валового содержания)		
	Cu	Mn	Zn
Водорастворимая	3,2	7,1	3,5
Обменная	15,2	57,1	20,8
Органическая	39,7	18,1	14,1
Соосажденная с карбонатами кальция и магния	16,6	4,8	28,5
Соосажденна с гидроксидами марганца (IV)	10,8	2,8	20,8
Соосажденная с гидроксидами железа	3,4	3,6	3,8
Остаток	11,1	6,5	8,5

Установлено, что основная часть марганца связывается с органическими веществами, глинистыми минералами и другими компонентами илов по механизму ионного обмена; ~ 40 % меди связывается с органическими веществами илов по механизму комплексообразования, ~ 18 % связывается с органическими веществами илов, глинистыми минералами по механизму ионного обмена и ~ 30 % соосаждается с карбонатами кальция и магния, гидроксидами марганца и железа; ~ 50 % цинка соосаждается с компонентами илов, 24 % связывается с органическими веществами илов, глинистыми минералами по механизму ионного обмена и только 14 % цинка связывается с органическими веществами илов по механизму комплексообразования.

Изучение химического состава илов показало, что основными компонентами илов являются поли- и моносахариды – 26 %; аминокислоты и белковоподобные вещества – 28 %, липиды – 17 %, неорганические соединения – 28 %.

Сахара в кислой и нейтральной среде обладают очень малой склонностью к комплексообразованию с d-металлами. В щелочной среде они с рядом металлов образуют сахараты, комплексы малой устойчивости и сложного состава. Аналогично сахаридам ведут себя полисахариды, которые сорбируют многие ионы металлов и их соли за счет физических и слабых химических координационных сил.

Наличие в оксикислотах и аминокислотах двух и более функциональных групп (-ОН и -СООН, -NH₂ и -СООН и т. д.) способствует росту их комплексообразующих свойств. Наиболее ярко комплексообразующие свойства проявляют лимонная и салициловая кислоты в слабощелочной среде:

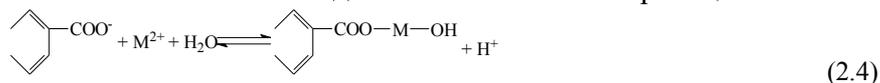


Аминокислоты являются лучшими комплексообразователями по сравнению с оксикислотами, так как группа -NH₂ – более сильный донор электронной пары, чем гидроксидная -ОН. Природные аминокислоты, входящие в состав белков, обычно имеют одну аминогруппу и одну карбоксильную группу. Число аминогрупп определяет более высокую прочность комплексов, тогда как число карбоксильных групп – одна или две – влияет мало. Прочность комплекса мало зависит от длины и строения углеродной цепи α-аминокислоты. Это указывает на одинаковую структуру координационного узла CuN₂O₂ и характер химической связи, имеющий четко выраженный ковалентный характер:



Имеется сильная тенденция к снижению устойчивости комплексов при переходе от аминокислот к пептидам и полипептидам, которая обусловлена уменьшением числа сильных электронодонорных -NH₂- и -COO⁻-групп и появлением слабых карбамидных -СО-NH- -групп. Еще менее прочны комплексы с белками.

С гумусоподобными веществами возможны взаимодействия металлов по реакциям:



Анализируя ИК-спектры активного ила, ГВ и ГК (рисунок 5) можно увидеть практически полное совпадение основных характеристических линий, что говорит о наличии одинаковых функциональных групп, участвующих в связывании металлов. Вследствие этого исследован характер взаимодействия металлов с гуминовыми кислотами ила. В качестве основной характеристики реакционной способности ГК можно рассматривать константу устойчивости соответствующих комплексов. Однако, полиэлектролитная природа ГК, ее полидисперсность и химическая гетерогенность делают практически невозможным прямое определение термодинамической константы комплексообразования ГК с металлами.

Учеными МГУ предложен подход к описанию взаимодействий ГК с металлами, который заключается в том, что ГК рассматриваются как набор независимых реакционно-связывающих центров (РСЦ). В этом случае при расчете константы устойчивости гуматов

металлов молярную концентрацию ГК можно заменить молярной концентрацией РСЦ. Для этого взаимодействие ГК с металлами можно записать уравнением:



В этом случае кажущаяся константа устойчивости комплекса:

$$K(\text{РСЦ}) = \frac{[\text{МеРСЦ}]}{[\text{Me}^{2+}] * [\text{РСЦ}]}, \quad (2.8)$$

где $[\text{МеРСЦ}]$ – концентрация металла, связанная с ГК, а $[\text{РСЦ}]$ – суммарная концентрация РСЦ всех типов.

Под РСЦ понимается комбинация фрагментов молекулы ГК, участвующих в связывании одного атома металла. При этом определении РСЦ их количество в молекуле ГК соответствует максимальному количеству металла, которое может быть связано данной молекулой. Кроме того, число РСЦ можно рассчитать на массу ГК, тогда это будет максимальное количество металла, которое может быть связано с данной массой ГК.

Для определения числа РСЦ использовали способность металлов образовывать нерастворимые гуматы при высоких соотношениях $\text{Me}(\text{II}) : \text{ГК}$. Можно допустить, что в условиях большого избытка металла все РСЦ будут заняты металлом. Тогда содержание металла в полученных гуматах будет эквивалентно содержанию РСЦ в ГК (таблица 5).

Таблица 5 – Количества РСЦ в ГК ила

Металл	Cr (III)	Pb (II)	Zn (II)	Mn (II)	Cu (II)
РСЦ, ммоль/г	2,0	2,2	2,4	3,6	1,5

Для определения кажущихся констант устойчивости гуматов металлов был выбран ионообменный метод. Определение кажущихся констант устойчивости комплексов ГК с металлами проводили при малых степенях заполнения РСЦ. Данная константа позволяет охарактеризовать наиболее сильные РСЦ, которые определяют реакционную способность ГК в природных средах (таблица 6).

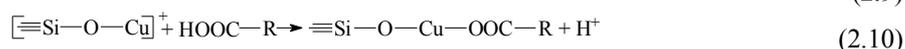
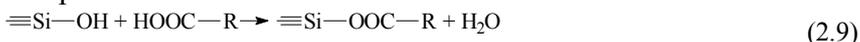
Таблица 6 – Кажущиеся константы устойчивости ГК с некоторыми металлами

Металл	Cr (III)	Pb (II)	Zn (II)	Mn (II)	Cu (II)
K (РСЦ)	$2,1 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$

На долю минерального состава активного ила приходится около 30 – 35 %. Для понимания форм связывания металлов и органических веществ изучен минеральный состав активного ила. Исследования минерального состава проводили на рентгеновском дифрактометре X Pert Pro фирмы Philips. Спектр представлен на рисунке 6.

На основании анализа спектра выявлены основные компоненты минеральной составляющей, среди которых можно выделить: кварц – SiO_2 ; соединения железа в виде магнетита – Fe_2O_3 ; соединения алюминия, кремния в виде мусковита – $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и иллита – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; соединения кальция и магния в виде фосфатов – $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0,9}(\text{PO}_4)_7$.

Высоким сродством к твердой поверхности обладают гуминоподобные вещества. Взаимодействие гумусовых кислот с силикатами и алюмосиликатами возможно за счет связи карбоксиллов гуминовых веществ с ОН-группами адсорбента или путем образования минеральных мостиков, например:



Участие в образовании связей между органическими веществами могут принимать азотсодержащие группы органических молекул.

Значительная роль в адсорбции органических веществ силикатами, алюмосиликатами и оксидами, по всей видимости, принадлежит водородным связям. В их образовании

участвуют кислородные атомы или гидроксильные группы поверхности и гидроксильные или аминогруппы органических молекул.

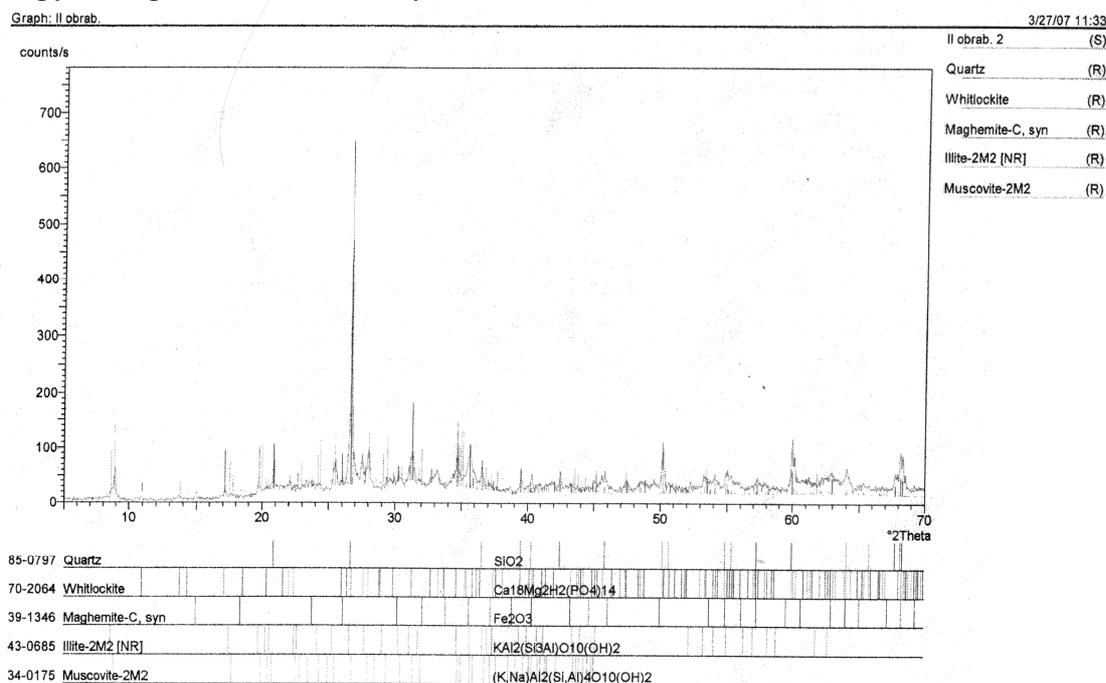


Рисунок 6 – Спектр минеральной составляющей активного ила.

Таким образом, в связывании илом металлов принимают участие биологическая составляющая активного ила, то есть микроорганизмы, имеющие на своей поверхности различные, функциональные группы; органическая составляющая, из которой в связывании металлов основную роль играют белковые молекулы и гуминоподобные вещества и минеральные компоненты ила – силикаты и алюмосиликаты.

Анализ химического состава аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок показал, что в целом они идентичны химическому составу избыточным активным илам, различаются лишь доли отдельных компонентов. Это является основанием предположить, что и механизмы связывания металлов составляющими аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок будут аналогичны механизмам связывания металлов составляющими избыточного активного ила.

Глава 3 Физико-химические основы извлечения тяжелых металлов из активных илов и осадков

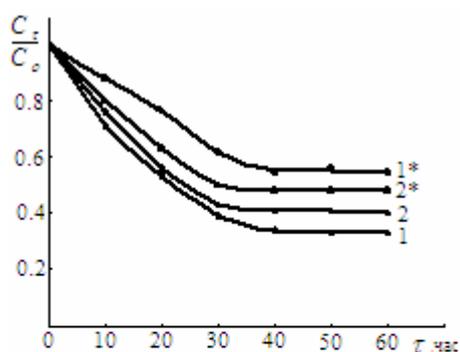
Результаты исследований основных закономерностей извлечения тяжелых металлов из водных сред микроорганизмами активного ила, выращенных на средах, содержащих ионы кальция, свидетельствуют о возможности изменения направленности процесса путем создания соответствующих условий.

Микроорганизмы, содержащие в своем составе кальций, аккумулируют тяжелые металлы в 1,3 – 1,5 раза меньше, степень насыщения тяжелыми металлами также меньше (рисунок 7).

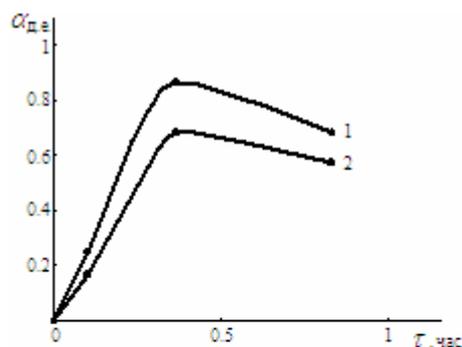
Одним из главных условий протекания процесса является наличие поверхности малорастворимых кальциевых материалов в системе. Исследование влияния природы материала на степень извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила (таблица 7) свидетельствуют о необходимости наличия поверхности именно малорастворимых кальциевых материалов для протекания процесса извлечения тяжелых металлов (сравнение строк 4 и 6 таблицы 7).

Согласно экспериментальным данным процесс извлечения тяжелых металлов из микроорганизмов протекает аналогично процессу аккумуляции, наиболее интенсивно в первые 30 минут. Извлечение тяжелых металлов из культур микроорганизмов происходит

в среднем на 60 – 85 %, аналогично протекает процесс и в случае модельного ила (рисунок 8).



Исходная концентрация металлов (C_0) - 100 мг/дм³; T = 295 К; pH = 6,8; 1, 2 – обычная питательная среда; 1*, 2* - Ca-содержащая среда ($C_{Ca} = 25$ мг/дм³); металл: 1 – медь, 2 – хром
Рисунок 7 – Кинетика извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред микроорганизмами Pseudomonas



$\alpha_{д.е.}$ - степень извлечения меди, д.е.; τ - продолжительность контакта, ч; T = 295 К; pH = 6,8; 1 – модельный ил; 2 - микроорганизмы
Рисунок 8 - Зависимость степени извлечения меди из модельного ила и из микроорганизмов при введении карбоната кальция от продолжительности контакта

Проведенный анализ влияния pH и температуры на процесс извлечения тяжелых металлов показывает, что наибольшие количества металлов, как из модельного ила, так и из микроорганизмов извлекаются при pH = 6,8 и T = 295 К.

На основании обобщения экспериментальных данных выяснен механизм извлечения тяжелых металлов как из цитоплазмы, так и поверхности клеток микроорганизмов. Удаление тяжелых металлов, аккумулированных клеточной поверхностью, в результате взаимодействия с карбоксильными и гидроксильными группами пептидогликана, металлотионеинов, фосфолипидов и т. д., происходит за счет замещения ионов тяжелых металлов на кальций.

Таблица 7 – Остаточное содержание тяжелых металлов в переработанном иле, мг/кг сухой массы

Условия проведения опытов				Концентрация металлов		
Материал и соотношение материал : ил	τ , ч	Способ перемешивания	pH	Cu	Mn	Zn
Ил до сгущения	-	-	6,5	2500	3000	2200
1. Кварц, песок 2,5:100	1	возд.	6,5	2460	2760	2156
2. Кварц, песок 2,5:100	1	возд.	7,5	2270	2520	1920
3. Кварц, песок 2,5:100; Ca(HPO ₄) ₂ – 0,5 г	1	возд.	7,5	1600	1800	1276
4. Кварц, песок 2,5:100; Ca(NO ₃) ₂ – 2,5 г	1	возд.	7,5	1800	1980	1408
5. Ca(NO ₃) ₂ – 2,5:100	1	возд.	7,5	2225	2640	1850
6. CaCO ₃ – 2,5:100	1	возд.	7,2	700	660	396

При введении во влажный ил карбоната кальция и воздушном перемешивании существенно меняется характер распределения тяжелых металлов между составляющими ила (таблица 8).

Извлечение металлов (Cu, Mn), независимо от их концентрации в исходном иле происходит в основном из органической составляющей условно твердой фазы ила.

Для получения количественной информации о формах нахождения тяжелых металлов в илах и их распределения по фазам илов после контакта с кальций- и магниесодержащими материалами использовали схему химического фазового анализа, аналогичную, представленной ранее. На примере меди рассмотрим, какие происходят изменения в формах нахождения меди после контакта в течение 1 часа при воздушном перемешивании из-

быточного активного ила с разными по природе кальций- и магнийсодержащими материалами (таблица 9).

Таблица 8 – Распределение Cu (II) и Mn (II) по составляющим активного ила после контакта с карбонатом кальция в течение 1 часа

Металл	Суммарное содержание, мг/дм ³ *	Содержание металлов, % от исходного				CaCO ₃
		Составляющие жидкой фазы		Составляющие условно твердой фазы		
		Органич.	Неорганич.	Органич.	Неорганич.	
Cu	24,4	49,7	13,8	22,6	5,0	8,8
	3,4	60,9	19,5	9,3	7,2	3,0
Mn	47,0	46,8	36,7	6,4	3,5	6,6
	3,4	50,7	44,6	1,8	1,2	1,7

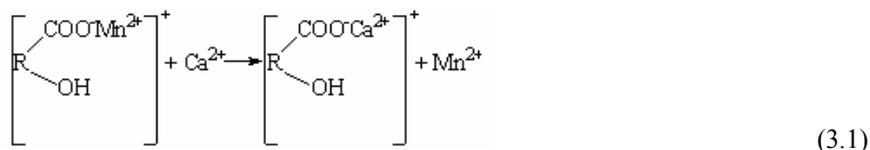
* – суммарное содержание металла в исходном влажном иле

Таблица 9 – Доля меди в условно твердой фазе ила, в % от исходного валового содержания до и после контакта с кальций- и магнийсодержащими материалами при последовательном их извлечении из избыточного активного ила

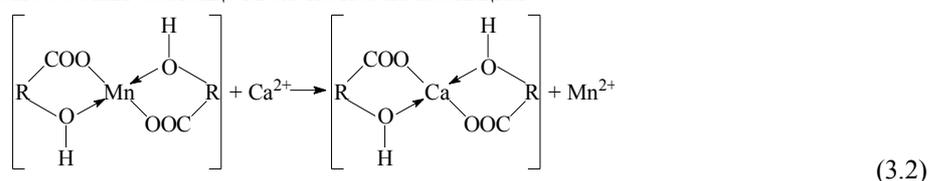
Растворы, использованные при обработке	Доля меди в экстрагентах до контакта с Ca, Mg – материалами	Кальций- и магнийсодержащие материалы; дозы, г/дм ³ ила				
		Ca ₃ (PO ₄) ₂ ; 25,8	CaCO ₃ ; 25,0	CaSO ₄ ·2H ₂ O; 34,0	Конверсионный мел; 25,0	(MgOH) ₂ CO ₃ ; 30,0
1 % HCl	19,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1 M NaOH	20,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 % HCl	45,8	6,4	13,9	19,4	14,3	17,5
Царская водка	3,6	2,8	3,4	2,7	3,3	2,7
HF + HClO ₄	10,5	11,6	10,9	11,1	11,1	20,4

При сравнении результатов таблиц 3 и 9 видно, что вся медь, связанная с органическими веществами и другими компонентами илов по механизму ионного обмена, и значительная часть меди, связанной по механизму комплексообразования, независимо от природы малорастворимого кальциевого материала, обменивается и замещается на ионы кальция.

Следовательно, и Cu (II) и Mn (II), образующие соли с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, белками, ферментами и другими соединениями органической составляющей ила по механизму ионного обмена на поверхности кальциевого материала обмениваются на ионы кальция:



При образовании координационных соединений при введении во влажный ил кальциевого материала они способны замещаться ионами кальция:



Обращает внимание остаточная доля меди, экстрагированная 10 % HCl, которая для разных кальциевых материалов различна. Для определения форм меди, претерпевающих полные или частичные изменения при контакте с кальциевыми материалами, провели

последовательное элюирование тяжелых металлов из ила с использованием схемы, предложенной У. Миллером. Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Доля разных форм меди, в % от исходного валового содержания, после контакта с кальций- и магнийсодержащими материалами при последовательном их извлечении из избыточного активного ила

Форма металла	Кальций- и магнийсодержащие материалы; дозы, г/дм ³ ила					
	Доля Cu в исходном иле до обработки	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ; 25,8	CaCO ₃ ; 25,0	CaSO ₄ ·2 H ₂ O; 34,0	Конверсионный мел; 25,0	(MgOH) ₂ CO ₃ ; 30,0
Водорастворимая	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Обменная	15,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Органическая	39,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Соосажденная с карбонатами кальция и магния	16,6	6,4	16,9	16,7	16,8	16,5
Соосажденная с гидроксидами марганца (IV)	10,8	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0
Соосажденная с гидроксидами железа (III)	3,4	3,0	1,0	2,5	1,0	3,5
Остаток	11,1	11,5	11,0	11,2	11,3	20,4

Основными формами соединений меди после контакта с кальциевыми материалами являются формы меди, связанные с органическими веществами, а также в виде гидроксокомплексов, соосажденных с карбонатами магния и кальция и гидроксидами железа и алюминия. Соосаждение, как нам представляется, происходит за счет образования адсорбционного поверхностного комплекса. Из всех рассмотренных кальциевых материалов только фосфат кальция в значительной степени нарушает адсорбционное равновесие между комплексом и карбонатами кальция и магния, что связано с меньшими константами произведения растворимости фосфатов тяжелых металлов.

Не полностью замещается и медь, соосажденная с гидроксидами железа и алюминия. Некоторая доля меди участвует в построении мостиковых связей между гидроксидами железа и алюминия с органическими веществами, подобно взаимодействию с силикатами. Из подобных соединений ионы кальция не способны заместить ионы тяжелых металлов.

Как показали результаты исследования ила при его фракционировании после введения в ил карбоната кальция и карбоната магния в количестве 1,25 г и 1,75 г на 100 см³ соответственно (таблица 11) происходит уменьшение полисахаридов до 7 % в пересчете на а.с.в., уменьшение белковых комплексов до 14 – 15 % а.с.в. и уменьшение коллоидных неорганических веществ до 7 % а.с.в., адсорбированных на алюмосиликатах в твердой фазе ила.

В результате в водную фазу переходят порядка 30 % органических соединений условно твердой фазы ила. Таким образом, внесение CaCO₃ и MgCO₃ в ил приводит к перераспределению компонентов между твердой и водной фазами.

Проведенные исследования позволяют выявить основные механизмы извлечения тяжелых металлов из избыточных активных илов при введении в систему кальцийсодержащих материалов: 1) ионный обмен из соединений, в которых металлы связаны с органическими веществами и другими компонентами илов по механизму ионного обмена; 2) реакции замещения из соединений, в которых металлы связаны с компонентами илов по механизму комплексообразования; 3) процесс пептизации, при котором металлы, связанные с белковоподобными веществами, переходят в водную фазу ила; 4) нарушение ад-

сорбционного равновесия между комплексом металла и компонентами минеральной составляющей условно твердой фазы активного ила.

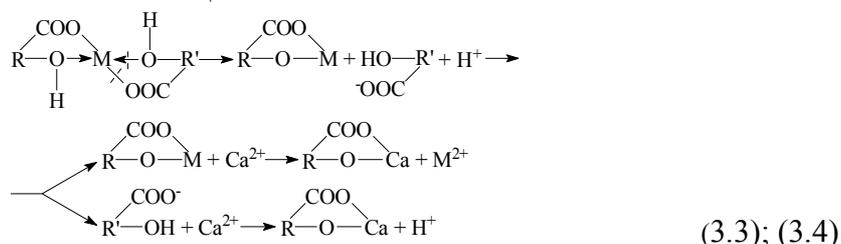
Таблица 11 – Химический состав ила (% масс.) после контакта с CaCO₃ и MgCO₃ (ПС – полисахариды, фр. – фракция, МС – моносахариды, ГК – гумусовые кислоты, ков. ОС – ковалентно-связанные органические соединения, коллоид. НВ – коллоидные неорганические вещества, НС – неорганическая составляющая, неков. связ. белки – нековалентно связанные белки)

Объект		Ил + CaCO ₃	Ил + MgCO ₃	Ил
СС1 ₄		14,96	14,99	16,53
ПС	I фр.	0,42	0,45	1,76
	II фр.	1,27	1,28	1,89
	III фр.	1,08	1,06	2,39
	IV фр.	0,81	0,85	3,94
Σ ПС		3,58	3,64	9,98
МС		6,98	6,80	16,26
Σ ПС + МС		10,56	10,44	26,24
белки из ПС фр.		1,43	1,41	2,87
Неков. связ. белки		11,35	10,48	6,76
в-ва, экстр. КОН	белков	6,97	7,60	19,04
	ГК	0,52	0,54	0,8
неэкстраг.	ков. ОС	3,35	2,95	2,98
	НС	22,60	20,40	17,76
остаток	коллоид. НВ	0,26	1,19	7,02
	Σ, %	72	70	100

Таблица 12 – Суммарные концентрации металлов в обезвреженном активном иле (мг/кг а.с.в.)

Объект	Zn	Mn	Cr	Fe	Cu
Условно твердая фаза ила до обезвреживания	2360	1108	116	23720	972
Условно твердая фаза ила после обезвреживания	472,0	205,0	37,1	3558,0	280,9

Говоря о различных механизмах извлечения тяжелых металлов из избыточных активных илов, нельзя забывать о способности микроорганизмов подвергать разложению комплексы тяжелых металлов с органическими соединениями, при этом возможны процессы замещения тяжелых металлов на кальций:



Несмотря на то, что ил – сложная многокомпонентная гетерофазная система с биологической составляющей и различий в механизмах извлечения, замещение металлов на Ca (II) осуществляется в основном за счет эквивалентного обмена. К такому выводу позволил прийти анализ обезвреженного активного ила по 23 металлам (таблица 13, 14).

Введение фосфат – ионов и воздушное перемешивание интенсифицируют процесс извлечения тяжелых металлов из активных илов и при прочих равных условиях позволяют осуществлять более глубокое извлечение тяжелых металлов (таблица 15).

Таблица 13 — Количество тяжелых металлов в фазах активного ила (жидкой фазе в истинно растворенном состоянии (а) и в виде коллоидов (б); твердой фазе) после контакта ила с конверсионным мелом дозой 25 г/дм³

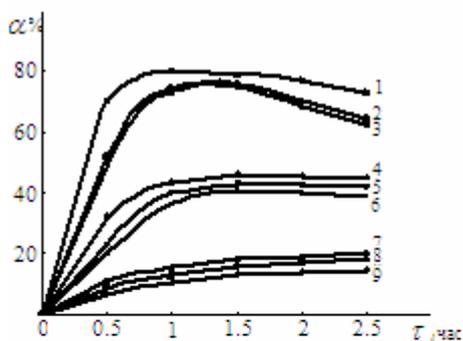
Условия			Количество металлов, ммоль экв.							
№	τ, ч	Пере-меш.	Фазы ила	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Al	Cr
1	исх	мех.	жидкая (а)	0,0468	0,0016	0,0007	0,0598	0,0515	0,441	0,0029
			(б)							
2	0,5	мех.	жидкая (а)	0,0115	0,0003	0,0005	0,0164	0,135	0,156	0,0009
			(б)	0,0725	0,0029	0,0002	0,084	0,796	0,5059	0,0039
			твердая	0,035	0,0011	0,0011	0,0539	0,409	0,477	0,0029
	1	мех.	жидкая (а)	0,012	0,0003	0,0004	0,0175	0,148	0,146	0,001
			(б)	0,074	0,0029	0,0003	0,084	0,796	0,549	0,0038
			твердая	0,0329	0,0010	0,0011	0,0527	0,396	0,4437	0,0029
4	исх	возд	жидкая (а)	0,0412	0,0016	0,0007	0,0586	0,047	0,4287	0,003
			(б)							
5	0,5	возд	жидкая (а)	0,015	0,0005	0,0005	0,0219	0,178	0,21	0,0014
			(б)	0,0703	0,0023	0,0003	0,0747	0,697	0,452	0,0035
			твердая	0,0347	0,0015	0,0010	0,059	0,466	0,486	0,0031
6	1	возд	жидкая (а)	0,021	0,0004	0,0005	0,018	0,135	0,1387	0,0009
			(б)	0,0766	0,0027	0,0004	0,111	0,852	0,605	0,0043
			твердая	0,021	0,0012	0,0010	0,021	0,435	0,404	0,0028

Таблица 14 – Количества эквивалентов металлов при механическом и воздушном перемешивании системы ил - кальциевый материал

Условия			Σ ν экв, ммоль экв. извлеченных металлов (Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Al, Cr, Cd, Pb, Bi, Ag, Ga, Ti, In, B, Li, Na, K, Mg, Ba, Mn, Sr)	Σ ν экв, ммоль экв. поглощенного Са	
τ, ч	Пере-меш.	Фазы ила			
исх.	ил	тверд.	2,538	–	
0,5	мех.	тверд.	1,480	Δ = 0,085	1,06
1	мех.	тверд.	1,395		1,143
0,5	возд.	тверд.	1,601	Δ = 0,499	0,932
1	возд.	тверд.	1,102		1,436

Таблица 15 – Концентрации металлов в обработанном иле до и после сгущения (мг/кг а.с.в.) при воздушном перемешивании системы

Условия проведения эксперимента			Концентрации металлов, мг/кг а.с.в.			
Материал, соотношение материал:ил	C (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	τ, ч	Cu	Pb	Ni	Cr
Ил после сгущения	–	0	1200	310	215	475
Фосфогипс 2:100	50	1	384	59	52	195
	100	1	372	56	45	190
	0	1	496	152	110	340
Фосфогипс, 1,25:100	50	1	385	68	47	185
Ил до сгущения	–	0	1330	210	270	420
Конверсионный мел 2,5:100	50	1	293	37	76	185
	0	1	483	113	136	208
Конверсионный мел 1,25:100	50	1	300	99	80	260



Объекты: 1 – 3 – избыточный активный ил; 4 – 6 – осадок при воздушном перемешивании; 7 – 9 – осадок при механическом перемешивании;
 Металлы: 1, 4, 7 – Cu; 2, 5, 8 – Mn; 3, 6, 9 – Zn; Кальциевый материал – конверсионный мел дозой 25 г/дм³; T = 295K; pH = 7,1

Рисунок 9 - Кинетика извлечения тяжелых металлов из избыточного ила и аэробно стабилизированного осадка

Закономерности, установленные при исследовании процесса выделения тяжелых металлов из избыточных активных илов, находят подтверждение и при работе с аэробно стабилизированными осадками (рисунок 9), в которых содержание металлов (мг/кг сухой массы: Cu – 2700, Mn – 3160, Zn – 3700) в несколько раз выше, чем в избыточном активном иле.

Меньшая степень извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка при внесении кальциевых материалов, чем из илов может быть обусловлена количественными изменениями в формах нахождения металлов в осадках. Для получения количественной информации о формах нахождения тяжелых металлов в аэробно стабилизированном осадке и их распределения по фазам илов до и после контакта с кальциевыми материалами использовали схему, представленную ранее. Результаты химического фазового анализа последовательного фракционирования аэробно стабилизированного осадка представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Доля металлов в экстрагентах, % от валового содержания, при последовательном их извлечении из аэробно стабилизированного осадка (1) и после контакта с карбонатом кальция дозой 50 г/дм³ в течение 1 часа при воздушном перемешивании (2)

№	Элемент	Растворы, использованные при обработке				
		1% HCl	0,1 M NaOH	10% HCl	царская водка	HF + HClO ₄
1	Cu	10,2	18,7	37,8	8,6	24,7
	Mn	48,3	17,6	8,4	4,8	20,9
	Zn	13,2	50,5	3,6	7,9	24,8
2	Cu	0,0	0,0	15,8	8,6	24,7
	Mn	0,0	0,0	5,8	4,8	20,9
	Zn	0,0	0,0	1,7	7,9	24,8

При сравнении таблиц 3 и 16 видим, что в аэробно стабилизированном осадке уменьшается доля металлов, связанная с органическими веществами и другими компонентами осадков по механизму ионного обмена и увеличивается доля металлов, образующих устойчивые соединения и входящих в структуру силикатов и алюмосиликатов. Из компонентов, образующих устойчивые соединения с металлами и из структуры алюмосиликатов, кальциевые материалы металлы не извлекают. Следовательно, меньшая степень извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка, чем из илов обусловлена изменениями в формах нахождения тяжелых металлов и их распределением по фазам.

Внесение CaCO₃ в аэробно стабилизированный осадок в количестве 2,5 г на 100 г осадка приводит к тому, что порядка 25 % соединений осадка перераспределяется между жидкой и условно твердой фазами, аналогично тому, что происходит и с избыточным активным илом.

В целом, использование предложенного метода позволяет осуществлять извлечение тяжелых металлов из илов и осадков с достижением остаточных концентраций тяжелых металлов как в активном иле, так и в аэробно стабилизированном осадке и осадке иловых площадок на уровне требований ХЕЛКОМа, позволяющих их применение в сельском хозяйстве и других отраслях промышленности.

Глава 4 Извлечение тяжелых металлов из промышленных избыточных активных илов и осадков

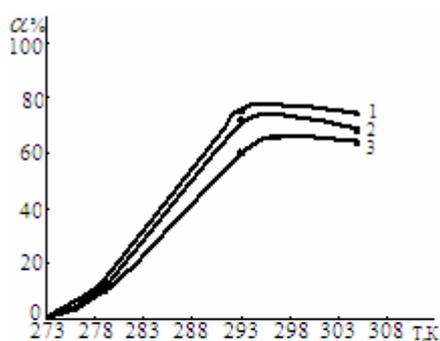
Для решения конкретной задачи – изыскания условий и режимов извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила до требуемого содержания – важно установить количественные закономерности процессов и величины параметров, обеспечивающие достижение поставленной задачи.

В экспериментах использовался избыточный активный ил новгородских городских биологических очистных сооружений (БОС) до и после сгущения на фильтр-прессах. Концентрации металлов в образцах активных илов, использованных в экспериментах, приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Пределы изменения концентраций тяжелых металлов в образцах избыточного активного ила биологических очистных сооружений г. Великий Новгород

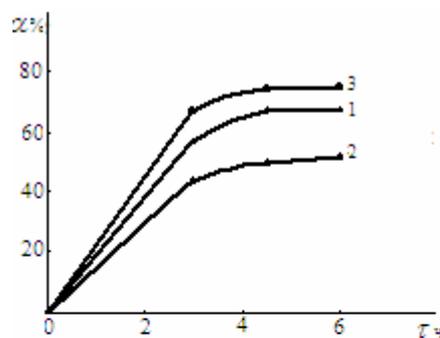
Металл	Концентрации металлов в сухом веществе, мг/кг а.с.в.
K	209 – 286
Na	3370 – 3620
Ca	631 – 801
Mg	188 – 221
Sr	432 – 510
Mn	226 – 3180
Cu	307 – 2740
Zn	463 – 3725
Cd	3 – 600
Ni	38 – 600
Co	34 – 120
Pb	22 – 450
Cr	96 – 500
Al	6724 – 7700
Fe	6060 – 19240

При работе с реальными илами установлено, что влияние температуры на кинетику процесса извлечения тяжелых металлов аналогично полученным закономерностям при работе с чистыми культурами. На реальных илах повышение температуры с 20 до 35 °С не приводит к существенному изменению степени извлечения (рисунок 10).



α - степень извлечения, %; Т - температура, К; Кальциевый материал- фосфогипс; массовое соотношение материал: ил – 10:100; продолжительность перемешивания – 180 минут; рН = 6,8; Извлекаемый металл: 1 - Zn; 2 - Cu; 3 - Ni

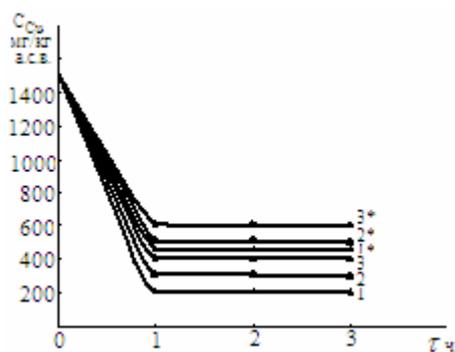
Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила до сгущения от температуры



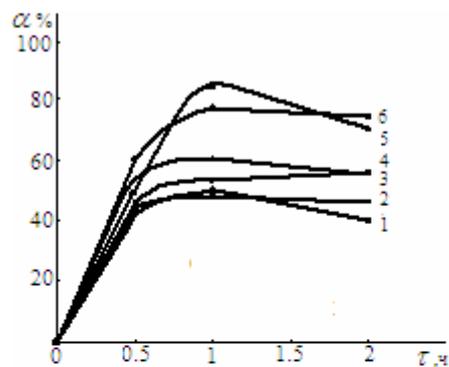
α - степень извлечения, %; τ - продолжительность перемешивания, ч; Т = 298 К; Кальциевый материал – гипс; доза материала – 50 г/дм³ ила; рН = 6,8; Извлекаемые металлы: 1 - Cu; 2 - Zn; 3 - Ni

Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения тяжелых металлов из активного ила до сгущения от продолжительности перемешивания системы

Снижение температуры до 6 °С существенно снижает скорость процесса. Проведенное исследование процесса извлечения тяжелых металлов с помощью кальциевых материалов подтвердило оптимальность осуществления процесса при pH = 6,8 – 8,0. Извлечение тяжелых металлов возрастает по мере увеличения продолжительности перемешивания системы (рисунок 11), причем, степень извлечения наиболее существенно возрастает в начале процесса. Применение воздушного перемешивания при одинаковых дозах кальциевого материала и одинаковой продолжительности перемешивания приводит к более полному извлечению металлов из ила (рисунок 12).



$C_{св}$ – концентрация меди в активном иле, мг/кг а.с.в.; τ – продолжительность перемешивания, ч; $T = 298$ К; pH = 6,8; Кальциевый материал – фосфогипс; Доза, г/дм³ ила: 1 – 1* - 50; 2 – 2* - 25; 3 – 3* - 12,5; Перемешивание: 1 - 3 – воздушное; 1* – 3* – механическое
Рисунок 12 – Зависимость остаточных концентраций меди в активном иле от продолжительности процесса



α – степень извлечения, %; τ – продолжительность перемешивания, ч; $T = 298$ К; Кальциевый материал - конверсионный мел; доза материала - 25г/дм³ ила; pH = 6,8; Перемешивание-воздушное; Извлекаемый металл: 1 - Al; 2 - Pb; 3 - Co; 4 - Cr; 5 - Zn; 6 - Cu
Рисунок 13 - Изменение степени извлечения тяжелых металлов из избыточно активного ила от продолжительности перемешивания

При продолжительности перемешивания 1 час и дозе фосфогипса 50 г/дм³ ила остаточная концентрация меди в иле достигла 480 мг/кг а.с.в. при механическом перемешивании и 260 мг/кг а.с.в. – при воздушном.

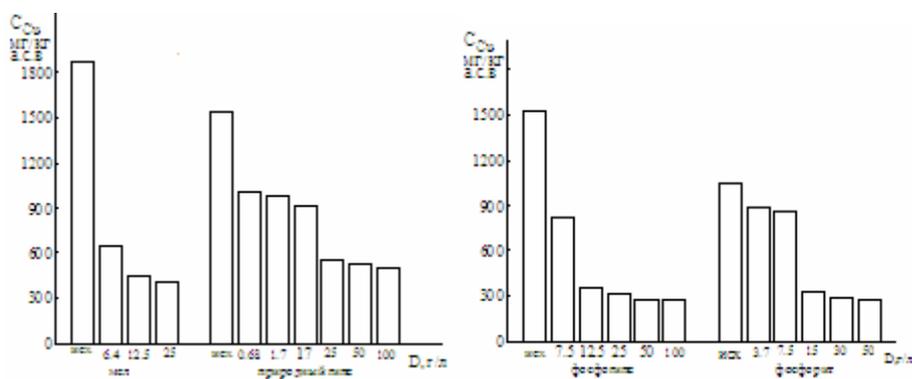
Опытные данные свидетельствуют об извлечении практически всех металлов и замены их на кальций. Для всех металлов характерны аналогичные ранее обсуждаемые закономерности извлечения, отличаются только величины степени извлечения (рисунок 13) и абсолютные значения остаточных концентраций.

Увеличение дозы кальцийсодержащего материала приводит к росту степени извлечения тяжелых металлов при одинаковой продолжительности процесса. Дозу кальциевого материала, при которой обеспечивается остаточная концентрация металлов, удовлетворяющая требованиям ХЕЛКОМа, можно уменьшить, используя воздушное перемешивание фаз (рисунок 14).

Воздушное перемешивание способствует поддержанию кальциевого материала во взвешенном слое ила, увеличивает скорость диффузии и уменьшает влияние внешнедиффузионных факторов, что способствует более глубокому протеканию процесса извлечения тяжелых металлов из «твердой» фазы ила в водную в виде коллоидов металлов и в ионном виде.

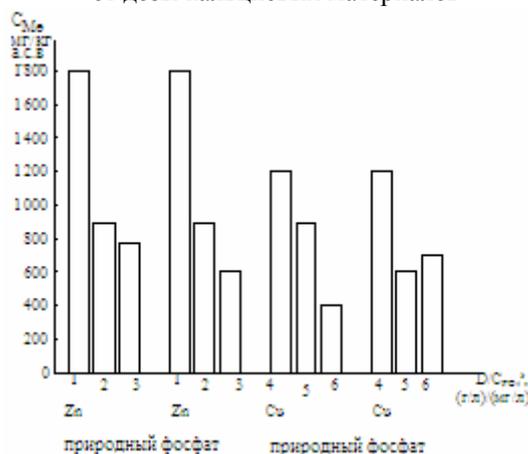
Введение наряду с кальциевыми материалами фосфат-ионов, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов и являющихся структурным элементом органических веществ способствуют достижению более глубокого извлечения тяжелых металлов из илов.

Введением фосфатов можно также уменьшить необходимую дозу кальциевого материала, обеспечивающую достижение требуемой полноты извлечения (рисунок 15).



C_{Cu} – концентрация меди в активном иле, мг/кг а.с.в.; n – доза, г/дм³ ила; продолжительность перемешивания – 1 ч; $T = 298$ К; $pH = 6,8$; Перемешивание – воздушное; Кальциевые материалы – мел, природный гипс, фосфогипс, фосфорит

Рисунок 14 – Сравнительная диаграмма остаточных концентраций меди в иле от дозы кальциевых материалов



C_{Me} – концентрация металла в активном иле, мг/кг а.с.в.; n – доза кальциевого материала, г/дм³ ила; $T = 298$ К; $pH = 6,8$; 1, 4 – концентрация металлов в исходном иле; 2, 5 – остаточная концентрация металлов в иле после контакта с кальциевым материалом дозой 50 г/дм³; 3, 6 – остаточная концентрация металлов в иле после контакта с кальциевым материалом дозой 25 г/дм³ при введении фосфат – ионов в концентрации 50 мг/дм³

Рисунок 15 – Сравнительная диаграмма остаточных концентраций цинка и меди в иле от дозы кальциевого материала

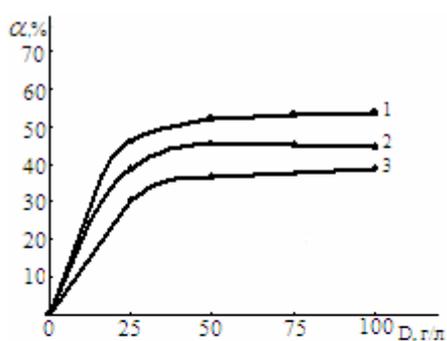
Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что при использовании $CaCO_3$ (х.ч.) и конверсионного мела степень извлечения тяжелых металлов практически одинакова (таблица 18). Следовательно, возможно использование для извлечения тяжелых металлов как чистых реагентов, так и отходов промышленности типа конверсионного мела, природных минералов типа известняка.

Полнота извлечения тяжелых металлов из избыточного ила хлоридом кальция (растворимое соединение) по сравнению с другими кальциевыми материалами в 10 раз ниже. И лишь при высоких концентрациях $CaCl_2$ возможно несколько увеличить степень извлечения. В то же время, высокие концентрации хлорид – ионов вызывают гибель микроорганизмов. Как и следовало ожидать, при отсутствии условий для иммобилизации микроорганизмов на твердых частицах кальциевых материалов существенного извлечения тяжелых металлов не происходит.

Для проведения процесса можно рекомендовать дозы кальциевых материалов 10 – 30 г/дм³ ила и продолжительность перемешивания до 2 – 4 часов. Возможно повторное использование не израсходованного материала при применении больших доз кальциевого материала после разделения фаз.

Таблица 18 – Экспериментальные данные процесса извлечения тяжелых металлов из избыточного ила, содержащего высокие концентрации тяжелых металлов, в зависимости от природы кальциевого материала; продолжительность процесса -1 час; pH = 7,1; T = 295 K

Ca – материал	Доза Ca – материала, г/дм ³	Остаточные концентрации металлов, мг/кг а.с.в.					
		Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	Zn
Исходный ил		2520	600	450	600	500	3000
Фосфорит	15,0	1033	240	225	312	300	1110
Апатит	12,5	1500	360	270	320	350	1800
Ca ₃ (PO ₄) ₂	32,0	1000	300	180	300	305	1380
Гипс	17,0	1500	266	270	270	260	1290
Фосфогипс	12,5	1030	342	265	264	290	1200
CaCO ₃ (х.ч.)	15,0	880	348	252	280	310	1390
Конверс. мел	15,0	950	360	270	280	325	1390
CaCl ₂ (х.ч.)	78,0	1713	450		504		2500
CaCl ₂ (х.ч.)	15,0	2142	546		590		2850



α - степень извлечения, %; D - доза кальциевого материала; продолжительность перемешивания - 1 ч; T = 295 K; pH = 6,8; Кальциевый материал - конверсионный мел; Извлекаемый металл: 1 - Zn, 2 - Cu, 3 - Mn
Рисунок 16 – Зависимость степени извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка от дозы введенного кальциевого материала

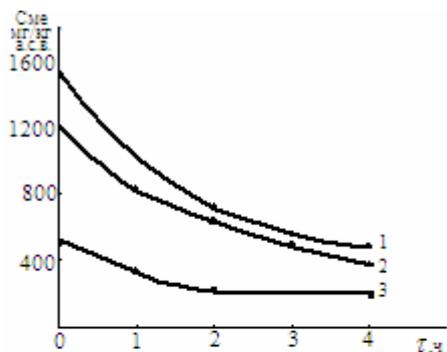
Степень извлечения Cu, Mn, Zn конверсионным мелом из аэробно стабилизированного осадка ниже, чем из избыточного ила. При введении кальциевого материала в увеличенных дозах 50, 100 г/дм³ против 25 г/дм³ степень извлечения тяжелых металлов (Cu, Mn, Zn) увеличивается лишь на 8 – 10 % (рисунок 16). Исследованные закономерности распределения основных компонентов избыточного активного ила и аэробно стабилизированного осадка показывают, что тенденция распределения основных компонентов в илах и осадках одинакова. Однако доли минеральной составляющей осадка и гуминовых кислот в аэробно стабилизированном осадке больше, чем в активных илах. Необходимо также отметить, что в состав неорганической составляющей осадка входят коллоиды тяжелых металлов в виде гидроксидов, поступивших в таком виде из первичных отстойников.

При введении в аэробно стабилизированный осадок мела и воздушном перемешивании характер распределения металлов изменяется. Основная доля металлов, как и в избыточном иле, извлекается из органической составляющей осадка и переходит в жидкую фазу – неорганическую составляющую. Это свидетельствует о сходном механизме извлечения тяжелых металлов как из активных илов, так и из осадков. Однако в аэробном осадке 15 – 28 % металлов так и остаются в неорганической составляющей условно твердой фазы осадка и замещение их на кальций не происходит. В неорганической составляющей илов остается до 10 % металлов в зависимости от формы их нахождения.

Введение кальциевого материала, внесенного 4 равными порциями, через один интервал времени интенсифицирует процесс извлечения тяжелых металлов из осадков (рисунок 17). При этом возможно уменьшение дозы необходимого кальциевого реагента до 25 г/дм³ для достижения 70 % извлечения при воздушном перемешивании системы в течение 4 часов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка предложенным методом. Остаточные концентрации тяжелых металлов в обработанном осадке зависят от исходного содержания металлов в общей массе осадка, от формы их соединений в осадке, от дозы реагента, от физико-химических условий проведения процесса. Следует отметить, что масса извлеченных из осадка металлов при одинаковой дозе кальциевого

материала, больше массы извлеченных металлов из активного ила при аналогичных условиях. При определенных составах осадка остаточные концентрации тяжелых металлов в обработанном осадке отвечают требованиям ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 к осадкам, разрешенным к использованию в сельском хозяйстве.



С_{ме} - концентрация металла в активном иле, мг/кг а.с.в.; t - продолжительность перемешивания, ч; T = 298 К; рН = 6,8; Кальциевый материал - концентрат мел; доза - 25 г/дм³ осадка; Перемешивание - воздушное; Извлекаемый металл: 1 - Cu, 2 - Zn, 3 - Mn
Рисунок 17 – Зависимость остаточных концентраций металлов в аэробно стабилизированном осадке от продолжительности процесса

Влияние состава кальциевых материалов тесно связано с дисперсностью твердых частиц. Результаты экспериментов свидетельствуют, что при прочих равных условиях рост удельной поверхности вводимого кальциевого материала приводит к некоторому увеличению степени извлечения тяжелых металлов. Однако, рост степени извлечения металлов не прямо пропорционален возрастанию удельной поверхности материала. Выбор размера частиц вводимого твердого кальциевого материала должен определяться с учетом не только влияния удельной поверхности частиц на кинетику извлечения, но и эффективности разделения фаз после осуществления процесса. Для эффективного обеспечения требуемых остаточных концентраций тяжелых металлов в обработанном иле можно рекомендовать использование кальциевых материалов с диаметром частиц около 1 мм. Основными методами разделения фаз, при которых наименьшее количество соединений

металлов будет обратно переходить в обезвреженный ил, являются отстаивание в течение 20 минут с последующим фильтр-прессованием.

Требуемое оборудование для процесса очень простое – емкости с перемешиванием, по объему несравненно меньше объемов аэротенков для биологической очистки сточных вод вследствие на порядки меньшего объема избыточного ила в сравнении с объемом очищаемой воды.

Глава 5 Выделение тяжелых металлов из водной фазы после обезвреживания илов

Водная фаза ила, также как и условно твердая фаза ила – многокомпонентная гетерофазная полидисперсная система. Так как и водная фаза ила, и условно твердая его фаза представляют собой единую систему, то процессы взаимодействия компонентов аналогичны. Это в свою очередь обуславливает присутствие в растворе ряда сосуществующих химических форм для каждого из компонентов.

Пример состава водной фазы приведен в таблице 19.

Ионы металлов в зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал, наличие лигандов) могут находиться в водной фазе в разных степенях окисления в составе разнообразных неорганических и металлорганических комплексов, истинно растворенных, коллоидно-дисперсных соединений или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Таблица 19 – Состав водной фазы до и после обезвреживания активного ила при введении конверсионного мела дозой 25 г/дм³

Обезвреживание ила	Содержание в водной фазе, мг/дм ³			рН
	взвешенных веществ	коллоидных веществ	Ca ²⁺	
До	150	330	15	6,5
После	230	2250	560	7,4

Согласно экспериментальным данным в водную фазу ила после его обезвреживания кальциевыми материалами переходят в основном полисахариды, фульвокислоты и белковоподобные вещества, увеличивая концентрацию коллоидных веществ до 2250 мг/дм³ против 330 мг/дм³ до обезвреживания. Введение в ил кальциевых материалов приводит к пептизации вышеуказанных соединений и к их переходу из условно твердой фазы ила в водную. Прирост концентрации коллоидных веществ в водной фазе ила согласуется с потерей органических веществ из условно твердой фазы ила после его обезвреживания кальциевым материалом.

Содержание металлов в водной фазе после обезвреживания избыточного активного ила меняется в зависимости от исходного содержания металлов в избыточном иле, от степени извлечения их при введении кальциевых материалов, которое зависит от продолжительности процесса, от вида и дозы используемого кальциевого материала и т. д. На основе экспериментальных данных по обезвреживанию избыточных илов концентрации металлов в водной фазе изменяются в достаточно широком диапазоне (таблица 20).

Таблица 20 – Концентрации ионов металлов (мг/дм³) в водной фазе ила после его обезвреживания илов с использованием кальциевых материалов

Cu	Zn	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Σ
10,5–23,5	9,5–30,0	1,7–2,6	0,5–1,5	1,2–3,0	2,5–3,0	2,0–4,5	30–70

Для удаления металлов из водной фазы возможно применение осаждения в виде гидроксидов, электрокоагуляции.

Более полное осаждение металлов в виде гидроксидов происходит при pH = 8,5–9,5. Добавление катионного флокулянта в концентрации 20 мг/дм³ приводит к достижению остаточных концентраций металлов в очищенной воде, не превышающих ПДК для рыбохозяйственных водоемов, уже при pH = 7,5.

Исследования электрокоагуляционного выделения металлов из водных сред показали, что наиболее полное осаждение тяжелых металлов из водных растворов наблюдается в интервале плотности тока 1,6–2,4 мА/см² при pH = 7,5–8,0.

Введение в систему гуминовых кислот ускоряет процесс электрокоагуляции ионов металлов и увеличивает полноту осаждения. При наличии органических соединений, в том числе и гуматов в водной фазе ила после его обезвреживания с помощью кальциевых материалов, имеющих большое число различных функциональных групп, будет способствовать процессу электрокоагуляции и создаст условия для эффективного выделения тяжелых металлов из водных фаз разрабатываемого процесса, особенно с учетом малых объемов водных фаз по сравнению с объемом вод, поступающих на биологическую очистку.

Результаты исследования адсорбции с использованием керамической крошки свидетельствуют о возможной очистке водной фазы после обезвреживания илов от тяжелых металлов. При этом при наличии в водной фазе разнообразных металлов их поглощение при малой концентрации последних (до 50 – 100 мг/дм³) практически не будет зависеть от взаимного влияния на адсорбционную емкость. Необходимо также отметить, что в присутствии в водной фазе частичек гидроксидов металлов, их соединений с белками они также будут задерживаться слоем адсорбента, если не будет осуществляться предварительное их выделение при отстаивании.

Учитывая малые объемы водных фаз по сравнению с объемом вод, поступающих на биологическую очистку, возможно применение всех указанных методов с большой эффективностью. Обеспечивая выделение тяжелых металлов на 80 – 90 %, водную фазу целесообразно возвращать на вход очистных сооружений, что может оказаться экономически выгодным.

При мощности БОС г. Великого Новгорода 205 тыс. м³ в сутки в качестве продукта образуется 440 м³ аэробно стабилизированного осадка с влажностью 74 – 75 %; 170 кг гидроксидов тяжелых металлов направляемых на захоронение. Требуется ~ 11 т фосфогипса; 17,6 кг флокулянта "Проестол" или 8,8 кг флокулянта ВПК. Объем илоуплотнителя составит 1300 м³. На Новгородских очистных сооружениях имеются илоуплотнители, но они не задействованы в процессе. Илоуплотнитель первой очереди имеет объем 1206,3 м³, илоуплотнитель второй очереди – 1526 м³.

После химического обезвреживания осадка от тяжелых металлов перед его утилизацией в качестве органоминерального удобрения в сельском (садово-парковом и т. д.) хозяйствах он должен быть подвержен обеззараживанию с целью уничтожения патогенных микроорганизмов, гельминтов, сорняков и т. д. Предлагается для ускорения процесса компостирования и повышения его рентабельности использовать известный метод аэробной биологической ферментации. Разработаны технологические условия на получаемый продукт (биокомпост) и технологическая инструкция процесса его производства.

Так как состав илов и по тяжелым металлам, и по микроорганизмам весьма разнообразен для различных производств, то выработка наиболее рациональных технологических режимов по продолжительности процесса, рН, температуре, дозе и типу кальциевого материала без наличия математических моделей крайне затруднена.

Определяющими факторами были выбраны начальная концентрация тяжелых металлов в иле (C_0) доза кальциевого материала (D), время проведения процесса (τ) (время перемешивания), а в качестве функций отклика может рассматриваться конечная концентрация тяжелых металлов в иле (C_k) или степень извлечения ТМ из ила (α), т. е.

$$\alpha = f(C_0, D, \tau) \quad (6.1)$$

Из экспериментальных данных следует, что зависимость функций отклика от факторов существенно нелинейна, что осложнило выбор формы модели. В свою очередь, оценка коэффициентов нелинейной модели математически достаточно сложна.

Исследования выполнены для данных по извлечению из илов ряда тяжелых металлов фосфогипсом, природным гипсом, техническим фосфатом кальция.

Для описания данных использованы 4 формы экспериментальных уравнений, где a_0 , a_C , a_τ , a_D - параметры уравнений:

$$\alpha = a_0 * C_0^{a_C} * \tau^{a_\tau} * D^{a_D} \quad (6.2)$$

$$\alpha = a_0 * C_0^{a_C} * \tau^{a_\tau} * \left(1 + \frac{1}{a_D * D}\right) \quad (6.3)$$

$$\alpha = a_0 * C_0^{a_C} * D^{a_D} * \left(1 - \frac{1}{a_\tau * \tau}\right) \quad (6.4)$$

$$\alpha = a_0 * C_0^{a_C} * \left(1 - \frac{1}{a_\tau * \tau}\right) * \left(1 - \frac{1}{a_D * D}\right) \quad (6.5)$$

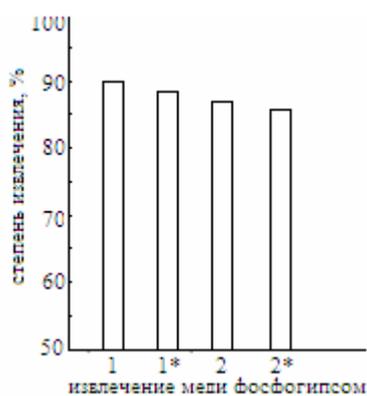
Модель (6.5) наиболее универсально и адекватно отражает характер влияния рассмотренных аргументов на функцию отклика α .

Адекватность выбранных моделей можно проиллюстрировать на примере извлечения металлов фосфогипсом, и техническим фосфатом кальция (рисунки 19, 20).

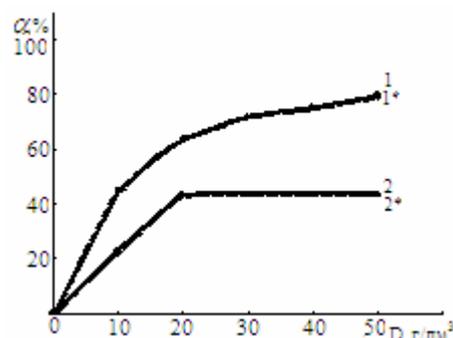
Построенные модели можно использовать для проектирования технологических схем обезвреживания избыточных активных илов от тяжелых металлов.

Проведенное исследование позволило предложить принципиально новый подход к решению проблемы обезвреживания и утилизации аэробно стабилизированных осадков. С экологической точки зрения утилизация осадков после их обезвреживания в результате замещения тяжелых металлов на нетоксичные металлы, в частности на кальций, позволит решить проблему использования отходов. Введение кальцийсодержащих материалов способствует не только удалению тяжелых металлов, но и улучшает качество самого осадка. Данный метод в отличие от методов обезвреживания осадков сжиганием, депонированием, исключает поступление токсичных веществ в окружающую среду, уничтожение ценного органического вещества, позволяет утилизировать осадки в качестве удобрения. Это

позволит снизить объемы промышленных отходов такого рода и сократить площади, необходимые для их размещения, превратить отходы БОС в полезный продукт.



1, 1* – $C_0 = 153$ мг/кг а.с.в.; 2, 2* – $C_0 = 1500$ мг/кг а.с.в.; 1, 2 – экспериментальные данные; 1*, 2* – модельные данные
Рисунок 19 – Зависимость степени извлечения тяжелых металлов от начальной концентрации тяжелых металлов в иле при D фосфогипса 50 г/дм³ и $\tau = 60$ мин



1, 1* – извлечение никеля фосфогипсом при $C_0 = 16,5$ мг/кг а.с.в. и $\tau = 60$ мин; 2, 2* – извлечение кадмия трикальцийфосфатом при $C_0 = 165$ мг/кг а.с.в. и $\tau = 360$ мин; 1, 2 – экспериментальные данные; 1*, 2* – модельные данные
Рисунок 20 – Зависимость степени извлечения тяжелых металлов от дозы кальциевого материала

Разработанный метод позволяет простыми техническими приемами обезвредить аэробно стабилизированные осадки от тяжелых металлов до остаточного уровня их содержания, не превышающего установленные нормативы для осадков, разрешенных для использования в сельском хозяйстве. Процессы осуществляются при нормальных температурах, в открытых емкостях, при небольшой продолжительности, без применения дорогостоящих реагентов. Внедрение данного метода может проводиться на существующих площадях биологических очистных сооружений с максимальным использованием существующего оборудования, не требует больших капиталовложений, но расширяет функции сооружений. Качество обезвреженного аэробно стабилизированного осадка соответствует нормам СанПиН 2.1.7.573 – 96 и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001.

Итоги и выводы

1. Активный ил биологических очистных сооружений включает три составляющие: биологическую, органическую и неорганическую, каждая из которых способна связывать ионы тяжелых металлов из водных сред. Установлено, что микроорганизмы поглощают металлы в основном поверхностью клеток за счет физического и химического взаимодействия. Основная доля металлов в исходном иле находится в органической составляющей условно твердой фазы ила. Высокое содержание N и атомные соотношения H/C, O/C, N/C свидетельствуют о наличии в иле алифатических и аминсодержащих функциональных групп. Основными компонентами илов являются: поли- и моносахариды – 26 %, аминокислоты и белковоподобные вещества – 28 %, липиды – 17 %, неорганические соединения – 28 – 30 %. Установлено, что основную роль в связывании металлов играют белковые молекулы и гуминоподобные вещества, а также минеральные компоненты илов – силикаты и алюмосиликаты. Тяжелые металлы присутствуют в твердой фазе илов в ионной форме, в форме растворимых и нерастворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, в сорбированной по ионному механизму на глинистых минералах и гумусовых веществах форме. Тяжелые металлы связаны по механизму комплексообразования с функциональными группами гумусовых кислот и других органических компонентов илов, входят в состав растительных тканей, а также в состав микроorganiz-

мов. Тяжелые металлы являются неперменной составляющей минеральных фаз илов: глинистых минералов, оксидов и гидроксидов железа и алюминия, карбонатов кальция и магния.

2. Анализ химического состава аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок показал, что в целом они идентичны химическому составу избыточных илов, различаются лишь доли отдельных компонентов. Это является основанием предположить, что и механизмы связывания металлов составляющими аэробно стабилизированного осадка будут аналогичны рассмотренным механизмам связывания металлов составляющими избыточного активного ила.

3. Основные закономерности извлечения тяжелых металлов из водных сред микроорганизмами, выращенных на средах, содержащих ионы кальция, свидетельствуют о возможности изменения направленности процесса путем создания соответствующих условий. Одним из главных условий извлечения тяжелых металлов является наличие поверхности малорастворимых кальциевых материалов в системе. Извлечение тяжелых металлов из избыточных илов при введении в систему кальцийсодержащих материалов протекает за счет: 1) ионного обмена из соединений, в которых металлы связаны с органическими веществами и другими компонентами илов по механизму ионного обмена; 2) реакций замещения из соединений, в которых металлы связаны с компонентами илов по механизму комплексообразования; 3) процесса пептизации, при котором металлы, связанные с белковоподобными веществами, переходят в водную фазу ила; 4) нарушения адсорбционного равновесия между комплексом металла и компонентами минеральной составляющей условно твердой фазы активного ила. Металлы, образующие устойчивые соединения и входящие в структуру силикатов и алюмосиликатов извлекаются в существенно меньшей степени при контакте с малорастворимыми кальциевыми материалами независимо от их природы. Исследования с использованием «живого» и «мертвого» ила доказали важную роль микроорганизмов в процессе извлечения тяжелых металлов из илов, которая проявляется в разложении органических комплексов, возможности извлечения металлов из цитоплазмы живой клетки и с ее поверхности. Введение фосфат-ионов и воздушное перемешивание интенсифицируют процесс извлечения тяжелых металлов из активных илов и при прочих равных условиях позволяют осуществлять более глубокое извлечение тяжелых металлов.

4. Извлечение тяжелых металлов из аэробно стабилизированных осадков протекает в меньшей степени, что обусловлено уменьшением в осадках доли металлов, связанных с органическими веществами и другими компонентами осадков по механизму ионного обмена и увеличением доли металлов, образующих устойчивые соединения и входящих в структуру силикатов и алюмосиликатов.

5. Полнота и скорость процесса извлечения тяжелых металлов из активного ила определяется физико-химическими условиями (рН, Т, С), продолжительностью, количеством введенного кальциевого материала, его природой. Оптимальными условиями являются $T = 293 - 308 \text{ K}$, $\text{pH} = 6,8 - 8,0$. Установлено, что достаточной продолжительностью для обеспечения требуемой степени извлечения при воздушном перемешивании системы ил - кальциевый материал является 1 час, при введении фосфат-ионов, но при механическом перемешивании – 3 часа. Установлено, что при использовании CaCO_3 (х.ч.) и конверсионного мела степень извлечения тяжелых металлов практически одинакова. Следовательно, возможно использование для извлечения тяжелых металлов как чистых реагентов, так и отходов промышленности типа конверсионного мела, природных минералов типа известняка. По полноте извлечения тяжелых металлов в идентичных условиях использованные кальциевые материалы можно расположить в ряд: фосфогипс > фосфорит > конверсионный мел > гипс. Закономерности, полученные при изучении выделения тяжелых металлов из избыточных активных илов, находят подтверждение на аэробно стабилизированных осадках, однако, степень извлечения тяжелых металлов кальциевыми материалами из аэробно стабилизированных осадков ниже, чем из избыточного ила. Остаточ-

ные концентрации тяжелых металлов в обработанном осадке зависят от исходного содержания металлов в общей массе осадка, от формы их соединений в осадке, от дозы реагента, от физико-химических условий проведения процесса.

6. Предложен метод уплотнения избыточного ила при отстаивании путем предварительного введения кальциевого материала при механическом перемешивании, что позволяет снизить влажность при продолжительности отстаивания 60 минут на 3 % и уменьшить объем осадка, передаваемого на фильтр-прессы в 1,7 – 2 раза. Воздушное перемешивание системы ил - кальциевый материал интенсифицирует процесс отделения органической составляющей от водной фазы, что проявляется в сокращении требуемой продолжительности отстаивания до 30 минут, увеличении объема выделившейся водной фазы до 55 – 65 %. Объем ила, передаваемого на дальнейшее обезвоживание, сокращается в 2,2 – 2,9 раза. Введением кальциевых материалов можно сократить затраты на обезвоживание осадков и илов.

7. Установлено, что в водную фазу ила после его обезвреживания кальциевыми материалами переходят тяжелые металлы в ионной форме, в форме гидроксокомплексов, а также в виде коллоидных веществ, связанные в основном с полисахаридами, фульвокислотами и белковоподобными веществами. Для удаления тяжелых металлов из водной фазы ила возможно применение осаждения в виде гидроксидов, электрокоагуляции. Наиболее полное осаждение металлов в виде гидроксидов происходит при $\text{pH} = 8,5 - 9,5$. Электрокоагуляционное выделение металлов из водных сред наиболее полно протекает при плотности тока $1,6 - 2,4 \text{ мА/см}^2$ и $\text{pH} = 7,5 - 8,0$. Введение в систему гуминовых кислот ускоряет процесс электрокоагуляции металлов и увеличивает полноту осаждения. Результаты исследования адсорбции с использованием керамической крошки свидетельствуют о возможной доочистке водной фазы после обезвреживания илов от тяжелых металлов. Учитывая малые объемы водных фаз по сравнению с объемом вод, поступающих на биологическую очистку, возможно выделение тяжелых металлов на 80 – 90 % с возвратом водной фазы на вход очистных сооружений, что может оказаться экономически целесообразным.

8. Разработан метод обезвреживания избыточных илов и аэробно стабилизированных осадков от тяжелых металлов до остаточного уровня их содержания, не превышающего установленные нормативы для осадков, разрешенных для использования в сельском хозяйстве. Процессы осуществляются при нормальных температурах, в открытых емкостях, при небольшой продолжительности, без применения дорогостоящих реагентов. Внедрение данного метода может проводиться на существующих площадях биологических очистных сооружений с максимальным использованием существующего оборудования, не требует больших капиталовложений, но расширяет функции сооружений. Качество обезвреженного аэробно стабилизированного осадка соответствует нормам СанПиН 2.1.7.573-96 и ГОСТ Р 17.4.3.07-2001.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Панов, В.П. О возможности применения фосфогипса в процессах предварительной очистки концентрированных фенолсодержащих стоков [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, И.В. Лысенко // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 1396 – 1398.
2. Панов, В.П. Утилизация избыточных активных илов [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Экология и промышленность России. – 2001. – декабрь. – С. 2 – 3.
3. Панов, В.П. О возможности извлечения ионов тяжелых металлов из избыточного активного ила при нормальных температурах [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 11. – С. 1901 – 1904.
4. Панов, В.П. Исследование закономерностей поглощения тяжелых металлов микроорганизмами активного ила [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Т.Г. Макашова, А.К. Байгельдинов // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 10. – С. 1684 – 1686.

5. Панов, В.П. Обезвреживание избыточных активных илов [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Т.Г. Макашова // Экология и промышленность России. – 2002. – декабрь. – С. 86 – 87.
6. Панов, В.П. Извлечение тяжелых металлов из избыточного активного ила при аэрировании [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Вып. 4. – С. 608 – 612.
7. Зыкова, И.В. Статика адсорбции ионов кобальта из водных сред керамической крошкой [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов, И.В. Лысенко // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. - № 7. – С. 22 – 25.
8. Зыкова, И.В. Адсорбция ионов меди керамической крошкой из бинарных и многокомпонентных растворов [Текст] / И.В. Зыкова, И.В. Лысенко, В.П. Панов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. - № 9. – С. 148 – 150.
9. Зыкова, И.В. Извлечение тяжелых металлов из активного ила [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов, Е.А. Петухова, А.Р. Дадаева // Экология и промышленность России. – 2004. – ноябрь. – С. 34 – 35.
10. Зыкова, И.В. Обезвреживание от тяжелых металлов и утилизация избыточных активных илов БОС в глобализующемся мире [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов // Региональная экология. – 2007. - № 1 – 2. – С. 269 – 288.
11. Панов, В.П. Тяжелые металлы: промышленность и охрана окружающей среды [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Химические волокна. – 2008. – № 3. – С. 75 – 80.
12. Третьяков, Л.И. Некоторые аспекты экологической обстановки в г. Новгороде и Новгородской области и проблемы экологического образования [Текст] / Л.И. Третьяков, И.В. Зыкова // Экология и образование: материалы международной конференции, Петрозаводск, 15 – 17 ноября 1994. – Петрозаводск: ПГУ, 1995. – С. 36 – 38.
13. Панов, В.П. Обезвреживание илов и осадков от тяжелых металлов [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Акватера – 2004: материалы VII Международной конференции, Санкт-Петербург, 15 – 17 мая 2004. – СПб, 2004. – С. 88 – 90.
14. Зыкова, И.В. Химическое обезвреживание активных илов [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов // Региональные проблемы экологии: пути решения: материалы I Международного экологического симпозиума, Республика Беларусь, Новополоцк, сентябрь 2004 / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2004. – С. 54 – 56.
15. Зыкова, И.В. Обезвреживание илов и осадков от тяжелых металлов [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов, А.К. Байгельдинов, А.Н. Бусыгина // ВЭЙСТЭК: материалы IV Международного конгресса по управлению отходами, Москва, май 2005. – Москва, 2005. – С. 345 – 450.
16. Зыкова, И.В. К вопросу о механизмах связывания тяжелых металлов активным илом биологической очистки сточных вод [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов // Региональные проблемы экологии: пути решения: материалы IV Международного экологического симпозиума, Республика Беларусь, Новополоцк, 21 – 23 ноября 2007. – Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 2007. – С. 115 – 119.
17. Патент № 2133231 Российская Федерация МКИ⁶ С 02 F 11/14 Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы [Текст] / Панов В.П., Зыкова И.В., Алексеева Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУТД. – № 98103036; заявл. 02.02.1998; опубл. 20.07.1999, Бюлл. № 20.
18. Патент № 2174964 Российская Федерация МКИ⁶ С 02 F 11/14 Способ извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила [Текст] / Панов В.П., Зыкова И.В., Макашова Т.Г.; заявитель и патентообладатель СПБГУТД. – № 2000101266; заявл. 18.01.2000; опубл. 20.10.2001, Бюлл. № 29.
19. Патент № 2220923 Российская Федерация МКИ⁶ С 02 F 11/14 Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы [Текст] / Панов В.П., Зыкова И.В., Макашова Т.Г., Панова Н.Е.; заявитель и патентообладатель СПГУТД. – № 2002108789; заявл. 05.04.2002; опубл. 10.01.2004, Бюлл. № 1.

20. Третьяков, Л.И. Некоторые аспекты экологической обстановки в г. Новгороде и Новгородской области [Текст] / Л.И. Третьяков, И.В. Зыкова, Н.Ю. Масовер // Проблемы экологического воспитания и образования, охраны природы и здоровья человека: материалы научно-практической конференции, Новгород, 18 – 19 ноября 1993 / Новгород: НовГУ, 1994. – С. 27 – 29.
21. Зыкова, И.В. Исследование эффективности окисления фенола в водных растворах [Текст] / И.В. Зыкова // Вестник НовГУ. – 1999. – № 11. – С. 61 – 64.
22. Панов, В.П. Аккумуляция тяжелых металлов активным илом БОС [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева: Материалы Юбилейной научно-технической межвузовской конференции, Санкт-Петербург, 2001. – СПб.: СПГУТД, 2001. – Ч. II. – С. 16 – 17.
23. Панов, В.П. Применение керамической крошки для адсорбции ионов Со (II) из бинарных растворов [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, И.В. Лысенко: Материалы научно-технической конференции по совершенствованию НТВ, посвященной 90-летию Позина М.Е., Санкт-Петербург, 2000. – СПб.: СПбГТИ (СПбГТУ), 2000. – С. 33 – 35.
24. Панов, В.П. Применение керамической крошки для извлечения тяжелых металлов из сточных вод [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, И.В. Лысенко: Материалы научно-технической конференции по совершенствованию НТВ, посвященной 90 – летию Позина М.Е., Санкт – Петербург, 2000. – СПб.: СПбГТИ (СПбГТУ), 2000. – С. 95 – 96.
25. Панов, В.П. К вопросу о механизмах извлечения тяжелых металлов из активного ила с помощью Са-содержащих материалов [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева: Материалы научно-технической конференции по совершенствованию НТВ, посвященной 90-летию Позина М.Е., Санкт-Петербург, 2000. – СПб.: СПбГТИ (СПбГТУ), 2000. – С. 98 – 100.
26. Панов, В.П. К вопросу об извлечении тяжелых металлов микроорганизмами активного ила [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Е.А. Алексеева // Вестник СПГУТД. – 2001. – № 5. – С. 15 – 20.
27. Легоцкий, Я.Л. Исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов в динамических условиях из модельных многокомпонентных растворов керамической крошкой [Текст] / Я.Л. Легоцкий, И.В. Зыкова, И.В. Лысенко // Новые химические технологии: производство и применение: материалы научно-практической конференции, Пенза, 2001. – Пенза: Общество «Знание», 2001. – С. 78 – 80.
28. Панов, В.П. Извлечение тяжелых металлов из активного ила кальциевыми материалами при аэрации [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Вестник СПГУТД. – 2002. – № 7. – С. 92 – 98.
29. Макашова, Т.Г. Замещение тяжелых металлов в микроорганизмах активных илов БОС на щелочноземельные [Текст] / Т.Г. Макашова, И.В. Зыкова, В.П. Панов // Компьютерные технологии, коммуникации, численные методы и математическое моделирование: материалы Второго политехнического симпозиума «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона», Санкт-Петербург, 2001. – СПб.: СПбГПУ, 2001. – С. 45 – 46.
30. Панов, В.П. Извлечение тяжелых металлов из активного ила гипсом при аэрации [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Т.Г. Макашова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПбГУТД. – 2002. – № 4. – С. 88 – 95.
31. Панов, В.П. О возможных механизмах извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова, Т.Г. Макашова // Экологическая химия. – 2003. – № 12 (4). – С. 251 – 255.
32. Панов, В.П. Изучение полноты осаждения тяжелых металлов в виде гидроксидов из многокомпонентных модельных систем [Текст] / В.П. Панов, А.Р. Дадаева, И.В. Зыкова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2004. – № 6. – С. 144 – 147.

33. Панов, В.П. К распределению тяжелых металлов по составляющим активного ила при биологической очистке сточных вод [Текст] / В.П. Панов, И.В. Лысенко, И.В. Зыкова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2004. – № 6. – С. 150 – 153.
34. Панов, В.П. Влияние фосфат-ионов на извлечение тяжелых металлов из активного ила [Текст] / В.П. Панов, И.В. Зыкова // Вестник СПГУТД. – 2004. – № 10. – С. 92 – 93.
35. Байгельдинов, А.К. Кинетика поглощения Cu (II) микроорганизмами *Pseudomonas* в закрытой системе // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2005. – № 8. – С. 130 – 135.
36. Бусыгина, А.Н. Моделирование процесса извлечения тяжелых металлов из избыточных активных илов [Текст] / А.Н. Бусыгина, И.В. Зыкова, В.П. Панов // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2005. – № 8. – С. 136 – 141.
37. Дадаева, А.Р. Особенности разделения избыточного активного ила, аэробно стабилизированного осадка и водной фазы [Текст] / А.Р. Дадаева, И.В. Лысенко, В.П. Панов, И.В. Зыкова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2005. – № 8. – С. 145 – 147.
38. Лысенко, И.В. Распределение ионов Cu (II) и Mn (II) по составляющим избыточного активного ила и аэробно стабилизированного осадка [Текст] / И.В. Лысенко, А.Р. Дадаева, В.П. Панов, И.В. Зыкова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2005. – № 8. – С. 150 – 154.
39. Лысенко, И.В. Состав и комплексообразующая способность органических веществ активного ила [Текст] / И.В. Лысенко, И.В. Зыкова: материалы XII научной конференции преподавателей, аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 4 – 9 апреля 2005. – Великий Новгород: НовГУ, 2005. – С. 94 – 96.
40. Зыкова, И.В. Формы сосуществования металлов в избыточном активном иле биологической очистки сточных вод [Текст] / И.В. Зыкова // Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии: межвузовский тематический сборник научных трудов. – 2006. – Вып. 2. – С. 77 – 82.
41. Зыкова, И.В. Исследование закономерностей адсорбции металлов из многокомпонентных систем керамической крошкой [Текст] / И.В. Зыкова, И.В. Лысенко, В.П. Панов // Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии: межвузовский тематический сборник научных трудов. – 2006. – Вып. 2. – С. 88 – 93.
42. Зыкова, И.В. К вопросу о способе химического обезвреживания избыточных активных илов и осадков биологической очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов // Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии: межвузовский тематический сборник научных трудов. – 2006. – Вып. 2. – С. 98 – 102.