

ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

УДК 628.381.1

О.М. Марченко, Г.М. Пшинко, В.Я. Демченко

Оцінка вмісту обмінних форм важких металів в осадах стічних вод для їх утилізації в якості органо-мінеральних добрив

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ,
бульв. Акад. Вернадського, 42, м. Київ, 03680, Україна*

Визначено концентрації та розподіл між твердою і рідкою фазами 26 первнів у муліні, що утворюється під час зневоднення та зберігання осаду стічних вод, а саме: ущільненої аеробно-стабілізованої надзалишкової активної мули, утвореної на Бортницькій станції аерації м. Києва. Показано, що безпосереднє використання осаду стічних вод в якості сільськогосподарського добрива призведе до створення в ґрунті підвищених концентрацій обмінних форм важких металів. Зроблено висновок про необхідність кондиціонування осадів за вмістом важких металів для їх безпечного використання в якості ґрунтотвірної речовини або органо-мінеральних добрив.

Ключові слова: важкі метали, осад стічних вод, муліна, обмінні форми металів.

O.M. Marchenko, G.M. Pshynko, V.Ya. Demchenko

Assesment of Exchangable Heavy Metals in Sewage Sludge for its Utilization as Fertilizer

*A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry NASU,
42, Acad. Vernadsky Blvd., Kyiv, 03680, Ukraine*

The concentrations and the distributions between solid and liquid phases of 26 elements in drainage water, produced during dewatering and storage of sewage sludge, namely thickened aerobically digested activated sludge made in the "Bortnyc'ka stancija aeraciji" sewage treatment plant in Kyiv, were measured. It was shown, that per se application of sewage sludge as a fertilizer in agriculture may lead to unnaturally high concentrations of exchangable forms of heavy metals. It was concluded, that removal of excessive amounts of metals from sludges is needed to provide a safe agricultural utilisation of sludges.

Key words: heavy metals, sewage sludge, drainage water, exchangable metals.

Стаття постуила до редакції 16.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива відоме [1]. Таке добриво є джерелом гумінових кислот, тому може використовуватись як ґрунтотвірна речовина. Оскільки осади містять значну кількість сполук азоту, фосфати та калій, а також інші макро- та мікропервні, така практика є досить поширеною [2], при цьому звільняються площі від зберігання осадів.

Проте, внесення осадів у ґрунти має обмеження у зв'язку з накопиченням у них великих

кількостей важких металів [3, 4]. Потрапляючи у ґрунт, такі екотоксиканти можуть безпосередньо негативно впливати на рослини, накопичуватись у них, а також інтенсивно мігрувати за рахунок зв'язування з розчинними гуміновими кислотами, забруднюючи підземні води [2, 5]. Наприклад, осад Бортницької станції аерації м. Києва (БСА) довгий час не використовують у сільському господарстві. За даними, наданими «Київводоканалом», наразі на намулових полях БСА накопичено 8 млн. м³ осадів, що лише у 3 рази менше за кількість всього осаду в Україні 35 років тому. А за добу в БСА утворюється більше 180 т осадів у перерахунку на суху речовину.

Мета даної роботи – дати оцінку впливу осадів стічних вод на ґрунт за їх можливого використання без попереднього видалення металів. Для цього досліджували розподіл металів між твердою та рідкою фазами мулини, що утворюється під час зневоднення та зберігання осадів на намулових полях.

I. Методи та методика досліджень

Досліджувана мулина утворюється на намулових полях БСА під час зневоднення ущільненого, аеробно стабілізованого, надлишкового, активного намулу, утвореного БСА м. Києва. Проби мулини відбирали у пластикові ємності, які попередньо вимивали та вистоювали у дистильованій воді.

Визначення вологості та зольності проводили відомими методами [6]. рН мулини визначали йономером И-160МИ зі скляним електродом, окисно-відновний потенціал – з використанням платинового електрода. Визначення концентрацій первнів проводили методами атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яним збудженням (спектрометр С-115М1) та мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (енерго-мас-спектрометр Agilent-7500). Для визначення концентрацій металів у рідкій фазі мулини проби центрифугували (центрифуга ОС-6М) у пластикових пробірках під час відцентрового прискорення 3400 g. Отриманий при цьому супернатант розводили в мірних колбах та додавали концентровану нітратну кислоту (х.ч.) для стабілізації аліквот. Для визначення загальної концентрації металів у мулинній аліквоті попередньо випаровували та розкладали сумішшю концентрованих нітратної (х.ч.) та хлоридної (о.с.ч.) кислот в об'ємному співвідношенні 2:1. Останнє проводили у СВЧ-пічці під час нагріву до 448 К, далі проби фільтрували та розбавляли у мірних колбах. Для всіх проб проводили та враховували контроль. Весь посуд, що контактував з аліквотами, вистоювали 2-4 год. у розбавленій нітратній кислоті, промивали та вистоювали у дистильованій воді двічі по 12-24 год.

II. Результати та обговорення

1. Вологість мулини складала $1,68 \pm 0,05\%$, зольність – $32 \pm 3\%$. Значення рН складало $7,0 \pm 0,2$, а окисно-відновний потенціал – -122 ± 10 мВ. Зольність мулини виявилась нижчою, ніж у середньому в ґрунтах, що характерно для осадів стічних вод [7].

2. Результати досліджень вмісту первнів приведено в табл. 1 (для зручності їх розташували у порядку зростання атомного номера) та проведено порівняння із середнім валовим вмістом металів у сільськогосподарських ґрунтах України [8]. Крім того, використано нормативи для осадів стічних вод «групи 1» (використання в дозах, адекватних стандартним добривам) згідно діючих стан-

дартів ДСТУ 7369:2013 [9] та ГОСТ 17.4.3.05-86 [10]. В останніх обмеження на використання осадів засновуються на санітарних нормах і правилах №№ 2264-80, 4433-87, 3210-85. Окремий інтерес мають значення концентрацій важких металів у рідкій фазі мулини, оскільки можуть розглядатися як значення для водної витяжки твердої фази мулини; для їх отримання слід врахувати вологість мулини. Для Mn, Co, Cu, Zn такі значення потрапляють у межі концентрацій обмінних форм цих металів у ґрунтах України [11], які мають такий же порядок, що і вимоги санітарних норм і правил відносно них. Але слід зазначити, що обмінні форми визначаються у слабкокислій витяжці ґрунту (рН=5, суміш $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ та CH_3COOH).

3. Спосіб визначення молярних чи масових концентрацій металів у твердій фазі описано нижче. Слід відмітити результати розподілу Na та K між фазами мулини. Причина вищих концентрацій цих металів у супернатанті від центрифугування, більші за загальні, полягає в тому, що вони знаходяться переважно саме в рідкій фазі мулини, яка займає менше 100% загального об'єму останнього.

4. Окрім дослідженої рідкої фази осадів містять певним чином зв'язану з твердою фазою воду [1, 6], зокрема капілярно зв'язану [12]. Така вода містить більше двозарядних катіонів, ніж однозарядних, оскільки системи, що подібні осадам стічних вод, мають велику кількість йонних адсорбційних центрів [13].

Така поведінка лужних металів викликає необхідність врахування об'єму рухомої рідкої фази під час розрахунків молярних та масових концентрацій металів у твердій фазі мулини. Ці дані зручні для порівняння концентрацій первнів в осадах стічних вод з природними речовинами та нормативними показниками, а розрахунки приводять до одиниць мг/кг сухої речовини досліджуваної проби. До металів, зв'язаних з твердою фазою, відносяться і адсорбовані у подвійному електричному шарі, тобто такі, що можна відділити фізичними методами, які є більш витратні, ніж промислово доступними методами на станціях очистки стічних вод.

5. Зазначимо, що перерахунок має лише наближений характер, оскільки невідомо, чи дійсно лужні метали в абсолютній більшості присутні в рідкій фазі. Він дає кращі наближення до дійсних значень, аніж пряме віднімання концентрацій або віднесення всього вмісту металів до твердої фази. Для обчислень використано формули 1 та 2:

$$C = (C_{\text{заг}} - C_{\text{рід фаза}} \cdot k) \cdot 100\% / (100\% - h), \text{ мг/кг}; \quad (1)$$

$$k = C_{\text{заг}} / C_{\text{рід фаза}} \quad (2)$$

де C – масова концентрація металів, мг/кг;
 $C_{\text{заг}}$ – середня між Na та K загальна концентрація цих металів у мулинній, мг/дм³;
 $C_{\text{рід фаза}}$ – середня між Na та K концентрація цих металів у рідкій фазі мулини, мг/дм³;
 h – вологість мулини, %;
 $k=0,76$ – емпіричний коефіцієнт.

Таблиця 1

Концентрації первнів у муліні у порівнянні з нормативними показниками та середніми концентраціями у сільськогосподарських ґрунтах України

Первень	Концентрація первнів						
	Експериментальні дані муліни		Розрахункові дані муліни		Нормативи		Ґрунти України [8]
	Загальна	Рідка фаза	Тверда фаза	Рідка фаза	ДСТУ [9]	ГОСТ [10]	
	мг/дм ³		мг/кг				
Li	0,040 ± 0,007	(6 ± 0,5) · 10 ⁻³	2,1	0,36	–	–	12,8
Be	<0,001	<0,05 · 10 ⁻³	<0,06*	<0,003	–	–	0,7
Na	60 ± 6	85 ± 10	–	5060	–	–	4924,5
Mg	85 ± 12	25 ± 2,5	3900	1500	–	–	5403,2
Al	90 ± 15	<2,5	5300*	<150	–	–	45868,7
K	70 ± 8	85 ± 15	–	5060	–	–	15407,1
Ca	650 ± 80	65 ± 7	35750	3850	–	–	11872,2
V	0,11 ± 0,07	(0,5 ± 0,1) · 10 ⁻³	6,5	0,030	–	–	68,8
Cr	1,35 ± 0,25	<0,01	80*	<0,6	100-400	6**	74,7
Mn	3,3 ± 0,3	0,050 ± 0,007	195	3,0	250-750	–	628,3
Fe	130 ± 15	1,1 ± 0,3	7700	65,5	–	–	22576,2
Co	0,040 ± 0,006	(3 ± 0,5) · 10 ⁻³	2,25	0,18	5-20	5**	8,7
Ni	0,35 ± 0,06	<0,008	20*	<0,5	50-75	4**	26,1
Cu	2,7 ± 0,3	0,009 ± 0,008	160	0,54	100-300	3**	14,5
Zn	11,5 ± 0,8	0,009 ± 0,003	680	0,54	300-1000	23	53
Ga	0,125 ± 0,012	(0,13 ± 0,04) · 10 ⁻³	7,5	0,0077	–	–	9,8
As	0,030 ± 0,015	(4 ± 0,6) · 10 ⁻³	1,5	0,24	–	2	6,5
Se	<0,003	<0,05 · 10 ⁻³	<0,2	<0,003	–	–	0,35
Rb	0,100 ± 0,015	0,031 ± 0,003	4,5	1,85	–	–	69,2
Sr	2,3 ± 0,2	0,29 ± 0,025	125	17,3	50-70	–	98,1
Ag	0,10 ± 0,02	(0,15 ± 0,05) · 10 ⁻³	6,0	0,0089	–	–	0,038
Cd	0,150 ± 0,015	(0,18 ± 0,02) · 10 ⁻³	8,9	0,011	3-5	–	0,17
Ba	3,6 ± 0,3	(4,5 ± 0,9) · 10 ⁻³	215	0,27	–	–	376,3
Pb	0,75 ± 0,18	(0,5 ± 0,3) · 10 ⁻³	44,5	0,030	100-200	32	17,3
Bi	0,15 ± 0,02	(0,15 ± 0,02) · 10 ⁻³	8,9	0,0089	–	–	0,16
U	0,05 ± 0,01	(0,18 ± 0,03) · 10 ⁻³	3,0	0,011	–	–	0,52

* обчислені без врахування концентрацій первнів у рідкій фазі;

** відносяться до рухомих форм первнів.

Обчислення з врахуванням частки рідкої фази дає ближчі до дійсних значення для Li, Mg, Ca, As, Rb, Sr, які містяться у значній мірі у рідкій фазі, тобто цей метод доцільний для лужних та лужно-земельних металів, а також As. З іншого боку, для Mn, який зазвичай у значній мірі знаходиться в обмінних формах [14, 15], цей метод є недоцільним.

6. В Україні довгий час діяли високі нормативні вимоги (ГОСТ 17.4.3.05-86) [10] щодо можливості використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива. Окрім загально-санітарних показників, дози внесення осадів контролювалися за вмістом у них важких металів та можливою дією останніх на розподіл наявних у ґрунтах їх різних форм. Можлива доза внесення добрива не могла спричинити перевищення фонового вмісту важких металів у ґрунті, а також мусила зберегти кількості рухомих форм металів.

7. На сьогодні введено в дію нові стандарти (ДСТУ 7369:2013) [9], які кількісно відповідають прийнятій в інших країнах практиці [2], зокрема нормативам Євросоюзу, директива 86/278/ЕЕС [16] тощо. З одного боку, це дозволяє поширити практику часткового використання осадів в якості добрива. З іншого, без належного контролю та пошуку економічно вигідних шляхів попереднього видалення металів з осадів, може привести до негативних наслідків [2, 17].

8. Звертаючи увагу на концентрації металів у рідкій фазі як на дані водної витяжки, видно, що вони є відносно високими. Можна оцінити, що існує ризик невідповідності старим нормативам, пов'язаним із санітарними нормами і правилами. Наприклад, у [18] для аналізу форм металів у ґрунті використовували метод послідовної екстракції, в якому першим екстрагентом є вода. Слабокислі екстракти містили приблизно у 5-20 разів більше металів, ніж водні для Mn, Fe, Cu, Zn, а концентрація Pb збільшувалась приблизно у 100-1000 разів.

9. Подібні результати отримуються за допомогою інших методів послідовної екстракції, в яких першим екстрагентом є нейтральний слабкий розчин солей ($MgCl_2$, KNO_3 тощо). Згідно [19] для Cu та Zn концентрації збільшуються приблизно в 10 разів між обмінною (сіль) та слабокислою витяжкою. Загалом, таке збільшення спостерігається для багатьох металів, а саме: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb [20].

10. Відомо, що під час використання осадів стічних вод в якості добрива, збільшуються не тільки загальні концентрації важких металів в оброблюваному ґрунті, а також і концентрації

обмінних форм, зокрема для Cu, Zn, Pb [14]. Це відповідає добре дослідженому переходу металів у більш розчинні форми [21] під час зберігання природних проб різним чином у лабораторних умовах. Загалом, в осадах стічних вод вміст обмінних форм важких металів достатньо високий у порівнянні з ґрунтами [15]. Отже, використання осадів поряд з користю має ризики спричинити токсичний вплив на трофічний ланцюг агроєкосистем [2].

11. Вочевидь, існує необхідність поновити практику використання осадів стічних вод в якості добрива. Сучасні українські норми, наближені до європейських, дозволяють це зробити, але останні вже зараз пропонують посилити [17]. Такий безпосередній спосіб використання осадів загалом не може уможливити їх використання в якості ґрунтоутвірної речовини у сільському господарстві. Причина цього полягає у тому, що остання мусить мати такі ж загальні концентрації важких металів, як і у природних ґрунтах. Тому, пряме використання осадів у принципі не може задовольняти подібні критерії [4, 7, 22].

12. Для утилізації осадів необхідно проводити заходи з видалення важких металів. Відомо багато підходів до кондиціонування осадів стічних вод, одним з яких є вилуговування металів з них [15, 23]. Зокрема, відомий спосіб вилуговування металів, оснований на додаванні до осадів вуглеводів [22, 24], який дозволяє отримувати розчини мікропервнів та очищену тверду фазу, концентрація металів у якій зменшена за рахунок змішування з сільськогосподарськими відходами. Такий підхід є перспективним розвитком відомих способів компостування осадів стічних вод [14].

Висновки

На основі даних щодо розподілу важких металів між рідкою і твердою фазами мулини можна зробити висновок про значну частку обмінної форми важких металів у ній. Вважаючи стан мулини достатньо близьким до стану осадів стічних вод за їх безпосереднього використання у сільському господарстві, слід зробити висновок, що безпосереднє використання осадів здатне створити у ґрунтах надмірні концентрації обмінних форм важких металів, особливо токсичних для рослин. Оскільки така оцінка підтверджується відомими літературними даними про вплив осадів на сільськогосподарські ґрунти, безпечно використання такого добрива потребує розробки та впровадження способів видалення важких металів з осадів стічних вод.

Література

1. И.С. Туровский, Обработка осадков сточных вод (Стройиздат, Москва, 1988).
2. R. Eisler, Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals (Elsevier, Amsterdam, 2007).

3. A. Delalio, V.V. Goncharuk, B.Yu. Kornilovich, G.N. Pshinko, L.N. Spasenova, A.P. Krivoruchko, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 25 (5), 44 (2003).
4. А.М. Марченко, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, *Химия и технология воды*, 37 (4), 375 (2015).
5. Ю. Одум, *Экология: В 2-х т.* (Мир, Москва, 1986).
6. А.И. Терещук, *Исследование и переработка осадков сточных вод* (Вища школа, Львів, 1988).
7. G.N. Nikovskaaya, K.V. Kalinichenko, A.V. Legenchukan, Z.R. Ul'berg, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33 (5), 333 (2011).
8. В.Р. Клос, М. Бірке, Е.Я. Жовинський, Г.О. Акініфів, Ю.А. Амашукелі, Р. Кламенс, *Екологічна геохімія*, 12 (1), 51 (2012).
9. ДСТУ 7369:2013 Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення.
10. ГОСТ 17.4.3.05-86 Охрана природы. Почвы. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения.
11. В.Б. Ильин, *Тяжелые металлы в системе почва-растение* (Наука, Новосибирск, 1991).
12. Д.А. Фридрихсберг, *Курс коллоидной химии* (Химия, Ленинград, 1984).
13. H.V. Bradl, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1 (2004).
14. P. Planquart, G. Bonin, A. Prone, C. Massiani, *The Science of the Total Environment*, 241, 161 (1999).
15. S. Babel, D. del Mundo Dacera, *Waste Management*, 26, 988 (2006).
16. Council Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
17. Л.Ф. Долина, П.Б. Машихина, *Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения* (Континент, Днепропетровск, 2014).
18. S. Gatehouse, D.W. Russel, J.C. Van Moort, *Sequential soil analysis in exploration geochemistry*, 8, 483 (1977).
19. R. Calvet, S. Bourgeois, J.J. Msaky, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 39 (1), 31 (1990).
20. J. Arunachalam, H. Emos, B. Krasnodebska, C. Mohl, *The Science of the Total Environment*, 181, 147 (1996).
21. F. Rapin, A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan, *Environmental Science and Technology*, 20 (8), 836 (1986).
22. Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, *Химия и технология воды*, 35 (2), 140 (2013).
23. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan, *Journal of Environmental Management*, 90, 2343 (2009).
24. К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, *Доповіді НАН України*, (6), 114 (2014).

Марченко Олексій Михайлович – магістр екологічної біотехнології, аспірант.

Пшинко Галина Миколаївна – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу аналітичної та радіохімії.

Демченко Віктор Якович – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, інженер.