

Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»

RESEARCH ARTICLE
OPEN ACCESS

ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ТЕХНОГЕННОЇ НЕБЕЗПЕКИ ПРИ УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД

С. С. Душкін¹¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

УДК 628.16

DOI: 10.52363/2522-1892.2023.1.8

Отримано: 15 березня 2023

Прийнято: 27 квітня 2023

Cite as: Dushkin S. (2023). Reducing the level of technogenic hazards in the disposal of urban sewage sludge. *Technogenic and ecological safety*, 13(1/2023), 62–67. doi: 10.52363/2522-1892.2023.1.8

Анотація

У статті розглядаються питання зниження рівня техногенної небезпеки негативного впливу осаду міських стічних вод на навколишнє середовище шляхом видалення важких металів за допомогою гумінових речовин.

Відмічається, що осади міських стічних вод містять більше 90 % органічних речовин, які можуть служити органічним добривом для сільськогосподарства. Однак ці осади практично не використовуються як добрива в наслідок відсутності затверджених технічних та санітарно-гігієнічних вимог до них.

Разом з тим встановлено, що в склад міських стічних вод, що утворюються на очисних спорудах міст містяться важкі метали, які необхідно вилучити з осадів стічних вод з метою утилізації їх в якості добрив у сільському господарстві.

Запропоновано новий метод видалення важких металів з осадів міських стічних вод за допомогою гумінових реагентів при одночасній обробці ультразвуком.

Підібрані ефективні режими сумісної перемішування гумінів та обробки їх ультразвуком, в результаті чого покращується ефективність важких металів, а саме заліза, міді та алюмінію.

Ключові слова: техногенна безпека, стічна вода, мулові майданчики, гумінові речовини, торф, важкі метали, ультразвук.

Постановка проблеми.

Проблема створення безвідходних технологічних процесів, використання відходів, що утворюються, в якості сировини є предметом особливої уваги. Одним з найперспективніших напрямків є утилізація осадів комунальних очисних споруд як добрива для сільськогосподарства [1–4].

Випуск добрив промисловістю все ще є недостатнім і лише частково задовольняє потребу сільськогосподарських культур у поживних речовинах. Тому осади міських стічних вод, що містять необхідні рослинам елементи живлення, можуть стати додатковим їх джерелом для сільськогосподарства.

В даний час кількість осадів, які можуть знайти застосування в сільському господарстві України, становить понад 1,5 млн т/рік за сухою речовиною. Однак ці осади практично не використовуються як добрива внаслідок відсутності затверджених технічних та санітарно-гігієнічних вимог до них та накопичуються у значних обсягах на мулових майданчиках, створюючи небезпеку вторинного забруднення навколишнього середовища.

Екологічною проблемою, що вимагає невідкладного вирішення є створення нових ефективних методів обробки (зневоднення та зневоднення) і подальшої утилізації осадів міських стічних вод. Цей напрямок надзвичайно актуальний не лише для України, а й для багатьох країн світу. Зазначені осади відносяться до суспензій колоїдного типу, що важко фільтруються. Великі їх об'єми, бактеріальна зараженість, наявність органічних речовин, здатних швидко загнивати з виділенням

неприємних запахів, а також неоднорідність складу і властивостей ускладнюють їх обробку.

В даний час утилізація основної маси осадів, що утворюються, не проводиться через наявність у їх складі токсичних хімічних речовин, головним чином, важких металів. Це зумовлено тим, що стічні води промислових підприємств надходять до міської каналізаційної мережі після недостатнього очищення. В результаті, осади міських очисних споруд спрямовують на зневоднення на мулових майданчиках, які є джерелом забруднення водних об'єктів, повітря та ґрунтів. Розміри земельних ділянок, що виділяються для цих цілей, постійно збільшуються [5].

Виходячи зі сказаного вище, розробка прогресивних технологій і методів видалення важких металів з осадів міських стічних вод є надзвичайно актуальним і своєчасним завданням, успішне вирішення якого дозволить знизити рівень негативного впливу цих осадів на навколишнє середовище [6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Осад міських стічних вод представлений гумінами, гуміновими кислотами, гуматами і фульватами Fe³⁺, Al³⁺ та іншими важкими металами.

За своєю агрохімічною цінністю осади міських стічних вод аналогічний традиційним органічним добривам, а внесення його до ґрунту покращить склад та структуру його шару та забезпечить підвищення родючості.

Виділяють дві групи гумусових кислот: гумінові кислоти та фульвокислоти. Від співвідношення та

вмісту гумінових кислот і фульвокислот в ґрунтах залежить загальна активність гумусових кислот по відношенню до мінеральної частини ґрунту.

Приблизний вміст гумусових речовин в осаді: гумусова колоїдна кислота – 39%, фульвокислоти – 61 % з яких 4,5 % істинно розчинені, тобто співвідношення в межах 0,5...0,7, з чого можна зробити висновок що спостерігається середня швидкість гумусонакопичення, а дія органічних кислот на мінеральну частину ґрунту слабка.

Встановлено, що в складі осадів міських стічних вод найбільш часто використовуються абсорбовані органічні галогени, лінійні акілбензолсульфонати, ніолфеноли, поліароматичні вуглеці, поліхлоровані бифеніли та інші токсичні органічні сполуки, а також важкі метали – залізо, мідь, цинк, хром, ртуть та інші. Після видалення вказаних забруднень з осадів їх можна використовувати в якості добрив.

Молекули органічних розчинених сполук взаємодіють з гуміновими речовинами за допомогою іонного обміну. Встановлено утворення комплексних сполук гумінових речовин з іонами важких металів у наступному порядку стійкості: $Fe^{3+} - Al^{3+} - Cu^{2+} - Zn^{2+}$. Крім того гумінові речовини мають властивості флокулянтів та інтенсифікують процеси очищення стічних вод від зважених речовин.

Серед методів вилучення важких металів з осадів побутових стічних вод найбільше поширення набули:

– фізико-хімічні методи, при цьому осад підлучують за допомогою NaOH, а потім підігривають;

– реагентні методи, при цьому вилучення важких металів відбувається за рахунок адсорбційних процесів.

Вміст важких металів осадів побутових стічних вод залежить від вмісту важких металів в стічних водах, що надходять на очищення [7].

В таблиці 1 наведено вміст важких металів у пробах осадів стічних вод біологічних очисних споруд.

Виходячи з загальноприйнятої класифікації гетерогенних фізико-хімічних систем, осади міських стічних вод не можуть бути віднесені до жодної з них. Вони мають ознаки та властивості як емульсії, так і суспензії. З одного боку, у дисперсійному середовищі (воді) присутні частинки органічних речовин, поверхня яких покрита шаром сорбованих розчинених органічних сполук, тобто відсутня межа «тверде тіло – вода». З іншого боку, структурно-механічні властивості цієї системи значною мірою визначаються твердими частинками. Співвідношення властивостей емульсії та суспензії залежить від дисперсності твердої фази та пов'язаного з нею вмісту органіки, яке становить у безводній частині осаду за масою 3...30 %, за обсягом 15...70 %, а іноді й більше. Вологість осадів у межах 95...98 %.

Гумінові речовини і, зокрема, гумінова кислота широко поширені в навколишньому середовищі. Наприклад, гумінову кислоту можна отримати з ґрунту, природних вод, торфу, низькосортних видів вугілля (так зване буре вугілля) та інших.

Встановлено, що ці речовини мають властивості, що дозволяють видаляти з осаду стічних вод важкі метали [8].

Значною мірою вони мають ароматичну структуру, включають фенольні гідроксили і карбоксильні групи, здатні приєднувати іони металів. Молекулярна маса гумінових речовин залежить від різних чинників, таких як полідисперсність, тенденція з'єднуватися у великі молекули в певному середовищі.

Молекули органічних або інших розчинених сполук можуть взаємодіяти з гуміновими речовинами за допомогою іонного обміну або взаємодії з функціональними групами, а також в результаті гідрофобної взаємодії.

Процесами вилучення важких металів із осадів господарських-побутових стічних вод переважно регулюються адсорбційні явища:

- тверда фаза;
- рідка фаза.

Важкі метали в осадах побутових стічних вод містяться, в основному, в рідкій фазі. При використанні ультразвуку відбувається подрібнення твердої фази та збільшення рідкої фази, внаслідок чого посилюються адсорбційні процеси та переходять у фугат важкі метали – процес вилучення важких металів інтенсифікується, концентрація важких металів у фугаті збільшується.

Аналіз літературних джерел і наявного досвіду експлуатації споруд для очищення господарсько-побутових (міських) стічних вод та обробки осадів показали, що в даний час в Україні залишаються невирішеними задачі обробки та утилізації осадів. Це призводить до накопичення осадів та забруднення навколишнього природного середовища (ґрунт, ґрунтові води та поверхневі водні об'єкти, повітря). Необхідно розробити методи та технології вилучення з осадів міських стічних вод важких металів. Встановлено, що в складі осадів міських стічних вод, що утворюються на очисних спорудах міст, які мають підприємства машинобудування та металургії, містяться важкі метали, такі як: залізо, мідь, нікель, цинк, хром, марганець, кадмій, миш'як, ртуть та ряд інших, які необхідно вилучити з осадів стічних вод з метою утилізації в якості добрив в сільському господарстві.

Таблиця 1 – Вміст важких металів (рухливі форми) в осадах очисних споруд

Показники контролю	Результат виміру, мг/кг сухої речовини (у пробах осадів стічних вод)
Цинк	850...1050
Мідь	315
Залізо	28550...33650
Свинець	136...172
Хром	70...85
Кадмій	3,8...4,6
Кобальт	менше 10
Ртуть	8,3...11
Нікель	34...40
Марганець	15...160
Стронцій	40...42

Постановка задачі та її рішення.

Мета та основні задачі. Зниження техногенно-екологічного впливу міських стічних вод на навколишнє середовище.

Об’єкт дослідження. Рівень техногенної безпеки осадів міських стічних вод на навколишнє середовище.

Предмет дослідження. Технологія вилучення важких металів з осадів міських стічних вод за допомогою гумінових речовин.

Методи досліджень. Для досягнення поставленої мети наведені теоретичні та експериментальні дослідження в лабораторно-пілотних умовах. Ефективність роботи обладнання для зневоднення осаду оцінювали за кількістю твердої речовини, що знімається з одиниці поверхні фільтрування та наявності у фугаті важких металів.

Для досягнення поставленої мети в роботі використані теоретичні й експериментальні дослідження в лабораторно-пілотних умовах. Ефективність роботи устаткування, що збезводнює, оцінювали по кількості твердої речовини, яка знімається з одиниці поверхні фільтрування, а також по вологості збезводненого продукту (кеку).

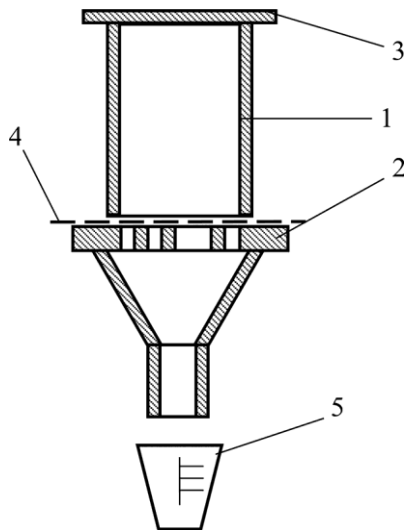


Рисунок 1 – Схема лабораторної установки:

- 1 – корпус; 2 – перфороване днище;
- 3 – герметична кришка; 4 – фільтруюча перегородка; 5 – мірна ємність

Основний обсяг досліджень виконано на лабораторній установці із площею фільтрування 0,1 м². Схема лабораторної установки наведена на рисунку 1.

У корпус пристрою 1 на перфороване днище 2 встановили вибрану фільтруючу перегородку 4, залили певний об’єм досліджуваної суспензії, герметизували пристрій кришкою 3, і в ньому створюється надлишковий тиск. З появою перших порцій фільтрату включили секундомір та за допомогою мірної ємності 5 фіксували час проходження через пристрій певних порцій фільтрату. Після закінчення експерименту виміряли товщину отриманого осаду, сумарний об’єм фільтрату та відібрали пробу осаду для визначення його вологості.

При цьому використовували фільтрувальний пристрій, до якого поміщали досліджувані зразки осаду, заливали в нього певний об’єм досліджуваної суспензії, перепад тиску під час експерименту становив 0,150...0,550 МПа. При цьому фіксувалися об’єм фільтрату, товщина отриманого осаду, вивчалися адгезійні властивості осаду.

В табл. 2 наведені результати досліджень, що дозволили зробити висновок про зміну технологічних параметрів під час вилучення важких металів з осадів побутових стічних вод за запропонованою технологією [9].

Встановлені якісні показники різних форм води, що знаходяться в осаді (табл. 3).

Одним із показників інтенсивності протікання технологічного процесу при вилученні важких металів з осадів побутових стічних вод є питомий опір осадів фільтрації. Чим більший питомий опір, тим гірше протікає фільтрація осаду та зневоднення його.

Встановлено, що чим менше питомий опір, тим краще протікає технологічний процес.

Вплив дози гумінових речовин на ефективність видалення важкого металу Fe²⁺, лінійної швидкості перемішування та частоти ультразвуку наведено на рисунках 2–4.

Результати використання найбільш ефективних режимів видалення важких металів з осадів міських стічних вод наведено у таблиці 4.

Таблиця 2 – Зміна технологічних параметрів під час вилучення важких металів з осадів побутових стічних вод за запропонованою технологією

Найменування важкого металу	Вид технології	Параметри технологічного процесу				Об’єм осаду, дм ³	Перепад тиску, МПа	Товщина осаду, мм	Тривалість фільтрування, с	Питомий опір осаду, α·10 ⁻¹⁰ , см/г	Примітка
		доза гумінових речовин, мг/кг сухої речовини	лінійна швидкість змішування, м/с	частота ультразвуку, кГц	час обробки, с						
Залізо (Fe ³⁺)	Відома	50	0,2	–	60	0,550	0,30	2,9	740	230	Результати дослідних даних з 3-4
	Запропонована			2,5				862	165		
Мідь (Cu ²⁺)	Відома		0,5	–	75	0,500	0,20	7,4	772	315	
	Запропонована			4				915	255		
Алюміній (Al ³⁺)	Відома		0,3	–	90	0,475	0,25	4,4	710	255	
	Запропонована			5,5				865	190		

Таблиця 3 – Зміна якісних співвідношень різних форм зв'язків води

Найменування важкого металу	Форма зв'язків води	Вид технології	
		Відома	Запропонована
Залізо (Fe^{3+})	вільна вода	68,5	61,2
	колоїдно-пов'язана вода	24,2	19,6
	хімічно пов'язана вода	5,15	3,08
Мідь (Cu^{2+})	вільна вода	55,6	42,6
	колоїдно-пов'язана вода	20,2	17,1
	хімічно пов'язана вода	4,62	3,95
Алюміній (Al^{3+})	вільна вода	72,2	63,4
	колоїдно-пов'язана вода	22,5	16,6
	хімічно пов'язана вода	5,8	4,1

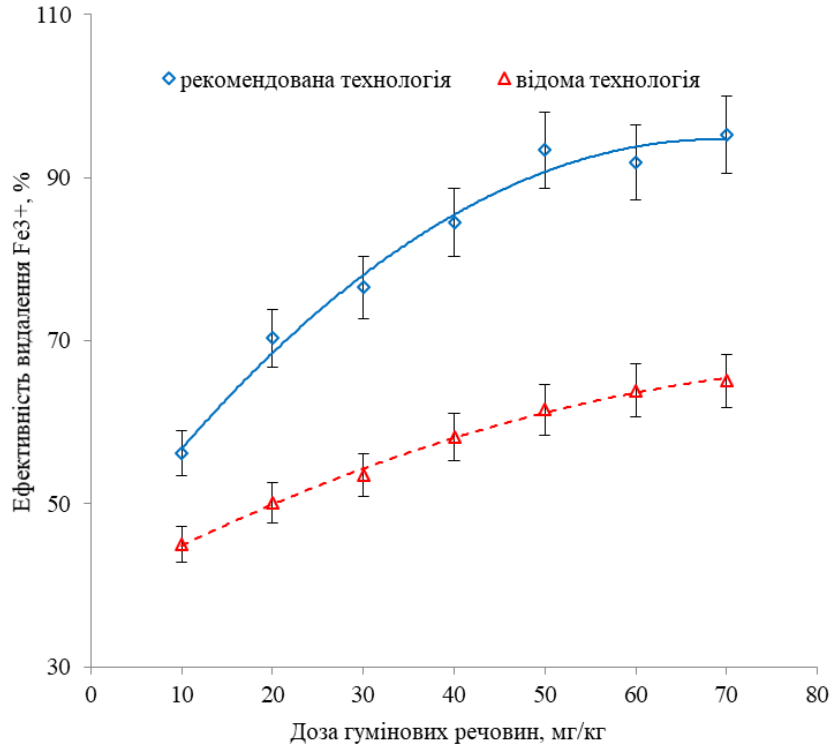


Рисунок 2 – Вплив дози гумінових речовин на ефективність видалення важкого металу Fe^{3+} з осаді побутових стічних вод ($V = 0,2$ м/с, $v = 2,5$ кГц, $t = 60$ с)

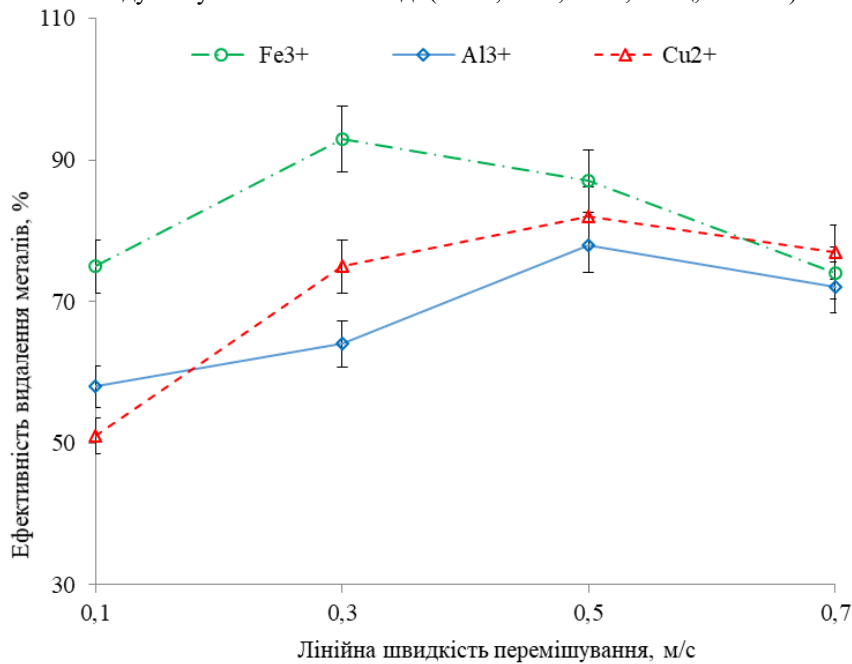


Рисунок 3 – Вплив лінійної швидкості перемішування на ефективність видалення важких металів з осаді побутових стічних вод

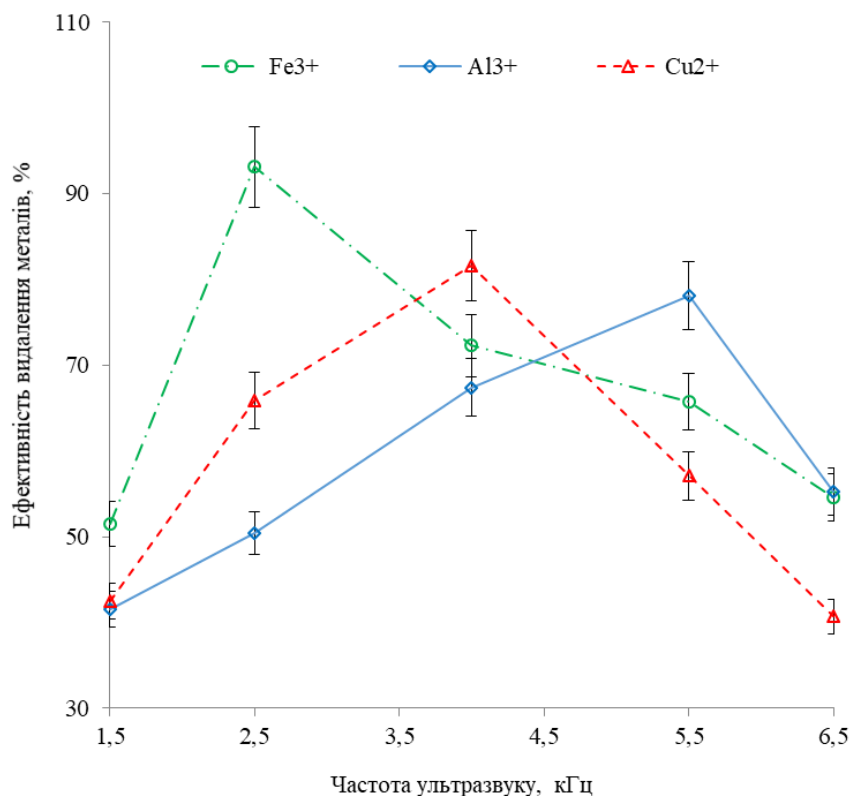


Рисунок 4 – Вплив частоти ультразвуку на ефективність видалення важких металів з осаду побутових стічних вод

Таблиця 4 – Рекомендовані режими видалення важких металів з осадів міських стічних вод при обробці їх реагентами, що містять гуміни

Найменування показників	Тип реагенту	Доза гумінових речовин, мг/кг сухої речовини	Вміст важких металів, мг/кг сухої речовини		Зменшення вмісту важких металів після обробки осадів стічних вод, мг/кг сухої речовини	Ефективність видалення важких металів, %
			до обробки	після обробки		
Залізо (Fe ³⁺)	буре вугілля	50	4148,5	273,9	3874,6	93,0
	торф	50	4148,5	365,1	3283,4	91,2
Мідь (Cu ²⁺)	буре вугілля	50	266,3	490	217,3	81,6
	торф	50	266,3	391	227,1	85,3
Алюміній (Al ³⁺)	буре вугілля	50	8517,5	1865,4	6652,1	78,1
	торф	50	8517,5	1686,2	6831,0	80,2

Найбільша ефективність видалення важких металів (Fe³⁺, Cu²⁺, Al³⁺) з осаду побутових стічних вод спостерігається при наступних показниках частот ультразвуку: залізо (Fe³⁺) – 2,5 кГц, мідь (Cu²⁺) – 4 кГц, алюміній (Al³⁺) – 5,5 кГц при лінійній швидкості перемішування Fe³⁺ і Al³⁺ – 0,3 м/с, Cu²⁺ – 0,5 м/с.

Висновки:

1. Склад осадів міських стічних вод є небезпечним для навколишнього середовища, тому

технології утилізації осадів потребують розробки нових більш ефективних методів обробки та подальшого їх використання.

2. Запропоновано метод видалення важких металів з осадів міських стічних вод для подальшої утилізації у якості добрив.

3. Підібрані ефективні режими сумісної перемішування гумінів та обробки їх ультразвуком, в результаті чого покращується ефективність важких металів, а саме заліза, міді та алюмінію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nimmi G. Treatment of Sewage and Sewage Sludge. Waste Management. URL: <https://www.environmentalpollution.in/water-pollution/treatment-of-sewage-and-sewage-sludge-waste-management/6495> (access date: 01.05.2022).
 2. Reddy K. G., Yarrakula K., Lakshmi V. U. Reducing Agents Enhanced Electrokinetic Soil Remediation (EKSR) for Heavy Metal Contaminated Soil. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2019. Vol. 38. No. 3. P. 183–199.

3. Cieřlik B. M., Świerczek L., Konieczka P. Analytical and legislative challenges of sewage sludge processing and management. *Monatshefte für Chemie*. 2018. Vol. 149. P. 1635–1645. DOI: 10.1007/s00706-018-2255-2.
4. Hudcová H., Vymazal J., Rozkořný M. Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil and Water Research*. 2019. Vol. 14. P. 104–120.
5. Removal and recovery of heavy metals from sewage sludge via three-stage integrated process / Yeřil H., Molaey R., Çalli B., Tuğtař A. E. *Chemosphere*. 2021. Vol. 280. Art. 130650. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130650.
6. Humic substances and aggregate stability in rhizospheric and non-rhizospheric soil / Kobierski M. et al. *Journal of Soils and Sediments*. 2018. Vol. 18. P. 2777–2789. DOI: 10.1007/s11368-018-1935-1.
7. Method of agricultural sewage water purification at troughs and biosorption bioreactor / Matsak A. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5(10). P. 15–24.
8. Душкін С. С. Зниження рівня техногенної небезпеки негативного впливу осаду міських стічних вод на навколишнє середовище за допомогою гумінових речовин. *Техногенно-екологічна безпека*. 2021. Вип. 10(2/2021). С. 70–74. DOI: 10.52363/2522-1892.2021.2.11.
9. Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge by Using Humic Substances / Shevchenko T., Galkina O., Martynov S., Dushkin S. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2023. Vol. 536. P. 349–359. DOI: 10.1007/978-3-031-20141-7_32.

Dushkin S.

REDUCING THE LEVEL OF TECHNOGENIC HAZARDS IN THE DISPOSAL OF URBAN SEWAGE SLUDGE

The article deals with the issue of reducing the level of man-made danger of the negative impact of urban sewage sludge on the environment by removing heavy metals with the help of humic substances.

It is noted that urban sewage sludge contains more than 90% of organic substances that can serve as organic fertilizer for agriculture. However, these sediments are practically not used as fertilizers due to the lack of approved technical and sanitary-hygienic requirements for them.

At the same time, it was established that the composition of urban wastewater generated at the city's sewage treatment plants contains heavy metals, which must be removed from wastewater sediments in order to use them as fertilizers in agriculture.

A new method of removing heavy metals from urban sewage sludge using humic reagents with simultaneous ultrasound treatment is proposed.

Effective modes of simultaneous mixing of humins and their ultrasonic treatment have been selected, as a result of which the efficiency of heavy metals, namely iron, copper and aluminum, is improved.

Key words: technogenic safety, sewage, sludge pits, humic substances, peat, heavy metals, ultrasound.

REFERENCES

1. Nimmi, G. *Treatment of Sewage and Sewage Sludge. Waste Management*. <https://www.environmentalpollution.in/water-pollution/treatment-of-sewage-and-sewage-sludge-waste-management/6495> (access date: 01.05.2022).
2. Reddy, K. G., Yarrakula, K., & Lakshmi, V. U. (2019). Reducing Agents Enhanced Electrokinetic Soil Remediation (EKSR) for Heavy Metal Contaminated Soil. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 38(3), 183–199.
3. Cieřlik, B. M., Świerczek, L., & Konieczka, P. (2018). Analytical and legislative challenges of sewage sludge processing and management. *Monatshefte für Chemie*, 149, 1635–1645. DOI: 10.1007/s00706-018-2255-2.
4. Hudcová, H., Vymazal, J., & Rozkořný, M. (2019). Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil and Water Research*, 14, 104–120.
5. Yeřil, H., Molaey, R., Çalli, B., & Tuğtař, A. E. (2021). Removal and recovery of heavy metals from sewage sludge via three-stage integrated process. *Chemosphere*, 280, 130650. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130650.
6. Kobierski, M., Kondratowicz-Maciejewska, K., Banach-Szott, M., Wojewódzki, P., & Castejón, J. M. P. (2018). Humic substances and aggregate stability in rhizospheric and non-rhizospheric soil. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 2777–2789. DOI: 10.1007/s11368-018-1935-1.
7. Matsak, A., Tsytlshvili, K., Rybalova, O., Artemiev, S., Romin, A., Chynchuk, O. (2018). Method of agricultural sewage water purification at troughs and biosorption bioreactor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5, 10, 15–24.
8. Dushkin, S. (2021). Znyzhennja rivnja tehnogennoi' nebezpeky negatyvnogo vplyvu osadu mis'kyh stichnyh vod na navkolyshnje seredovyshhe za dopomogou guminovyh rehovyn [Reduction of the level of technogenic hazard negative effect of sediments of urban waste water on the environment with humic substances]. *Technogenic and ecological safety*, 10(2/2021), 70–74. DOI: 10.52363/2522-1892.2021.2.11. [in Ukrainian].
9. Shevchenko, T., Galkina, O., Martynov, S., & Dushkin, S. (2023). Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge by Using Humic Substances. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 536, 349–359. DOI: 10.1007/978-3-031-20141-7_32.