

Для Беларуси актуальным является привлечение ведущих национальных и зарубежных специалистов для независимой экспертизы предпроектной и проектной документации по очистным сооружениям, создание условий для участия ведущих в области обработки осадков фирм в тендерах на разработку обоснований инвестиций и проектной документации, поставку оборудования и технологий.

Отправной точкой для целенаправленной работы является инвентаризация образующихся и накопленных на очистных сооружениях республики осадков с определением их состава по согласованному перечню показателей. Результаты этой работы позволят обоснованно подойти к выбору вариантов обработки и использования осадков для каждого объекта, где они образуются.

УДК 628.38

Н.И. Шепелева, инж.; В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;

И.В. Войтов, проф., д-р техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБРАБОТКИ

Одной из актуальных проблем охраны окружающей среды в Республике Беларусь является использование осадков сточных вод – многотоннажного отхода биологической очистки городских сточных вод. Осадки сточных вод содержат в своем составе ценные компоненты (азот, фосфор, углерод, пр.), характеризуются уникальным набором свойств, зачастую обладают высоким энергетическим потенциалом, а потому, при проведении соответствующей обработки, могут найти применение в различных отраслях промышленности, энергетики и сельского хозяйства. Учитывая сложный состав данных отходов и широкий спектр возможных вариантов их технико-экономического использования, весьма остро стоит проблема выбора проектных решений, характеризующихся минимальным воздействием на окружающую среду и здоровье человека.

Законодательная база по вопросам обращения с осадками сточных вод имеет свои особенности в разных странах, однако, общей чертой является регламентирование условий внесения в почву, энергетического использования и долговременного размещения (захоронения) путем введения специальных нормативов содержания приоритетных групп загрязнителей. К приоритетным группам загрязнителей осадков сточных вод, оказывающим первостепенное влияние на выбор способов их обработки и вариантов использования, относят:

– токсичные элементы (кадмий, медь, никель, свинец, цинк, хром, молибден, ртуть, мышьяк, селен);

– органические токсиканты (полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, линейные алкилбензосульфонаты, галогенированные углеводороды, ди-(2-этилгексил) фталат, нонилфенол и нонилфенолполиэтоксилат, полихлорированные дibenzo-p-диоксины и дibenzo-p-фураны, фармацевтические препараты, флокулянты);

– патогенные организмы (бактерии группы кишечной палочки, клостридии, энтеровирусы, сальмонеллы, яйца геогельминтов, цисты кишечных простейших).

В настоящий момент в осадках сточных вод обнаружено более 600 опасных соединений, поэтому нормирование состава данных отходов исключительно по перечню приоритетных групп загрязнителей не позволяет в долгосрочной перспективе оценить степень их опасности для окружающей среды и здоровья человека. Дать интегральную оценку токсичности осадков сточных вод и продуктов, образующихся в ходе различных способов их обработки, можно с использованием методов биотестирования, однако, применительно к

рассматриваемому объекту, такой подход при выборе проектных решений пока не апробирован, в связи с отсутствием способов комплексной оценки токсичности.

Задачей предлагаемого способа является обеспечение комплексной оценки токсичности осадков сточных вод и продуктов их обработки, путем учета одновременного и взаимодействующего токсического эффекта, вызванного наличием в водных экстрактах двух групп приоритетных загрязнителей (токсичных элементов и органических токсикантов).

Известен способ [1] определения токсичности сточных вод путем воздействия на микрофлору активного ила и сравнения дегидрогеназной активности микроорганизмов в контрольной и опытной пробах с использованием 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого и внесением в опытные пробы исследуемого компонента сточных вод в заданных различных концентрациях перед определением дегидрогеназной активности. Недостатком данного способа является невозможность определения дегидрогеназной активности образцов, в которых присутствует медь, связанная с негативным влиянием меди на абсорбцию продукта восстановления (2,3,5-трифенилформазана), а также отсутствием количественной шкалы оценки уровня токсичности образцов.

Известен способ [2] определения токсичности водных сред по смертности и изменению плодовитости зоопланктона *DaphniamagnaStr*. Наряду с чувствительностью к соединениям тяжелых металлов, особи данного вида высокочувствительны к наличию в водной среде органических токсикантов [3]. Однако, данный тест-объект характеризуется высокой чувствительностью к коллоидному состоянию водных экстрактов, которая связана с засорением фильтрующего аппарата дафний. В связи с данной особенностью, при оценке токсичности коллоидных водных экстрактов исключительно по реакции *DaphniamagnaStr*., возможно получение завышенных результатов. Данного недостатка лишены такие тест-объекты, как биоценоз активного ила и микроводоросль *E. gracilis*, тест-реакции которых могут использоваться для корректировки полученных результатов определения токсичности водных экстрактов из осадков сточных вод и продуктов обработки.

Наиболее близким по сущности к предлагаемому способу комплексной оценки токсичности является метод анализа токсичности сточных вод путем определения относительной подвижности клеток микроводоросли *E. gracilis* [4]. Недостатком данного метода является избирательная чувствительность тест-объекта к ионам тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+}), в то время как в водных экстрактах из осадков сточных вод и продуктов обработки присутствуют также и органические токсиканты. Для учета совокупного токсического воздействия водных экстрактов, обусловленного наличием органических токсикантов и соединений токсичных элементов, исключительного использования данного тест-объекта недостаточно. Другим недостатком данного аналога, как и прочих способов, основанных на использовании микроорганизмов, является ряд существенных отличий от растений и животных на клеточном уровне. Таким образом, результаты, полученные на микроорганизмах, как на объектах токсикологических тестов, не могут быть с достаточной степенью объективности экстраполированы на другие объекты, такие как растения, животные, человек.

Предлагаемый способ комплексной оценки токсичности основан на определении относительной подвижности клеток микроводоросли *E. gracilis* и отличается использованием для биотестирования водных экстрактов образцов, полученных при соотношении твердой фазы и дистиллированной воды 1:10 с pH 5.6, и определением общей токсичности в баллах по величине интегрального критерия $K_{общ}$, полученного суммированием промежуточных критериев токсичности K_1 , K_2 , K_3 с использованием тест-объектов в виде биоценоза активного ила, микроводоросли *E. gracilis*, зоопланктона *DaphniamagnaStr*. и ранжированного в зависимости от уровней организации тест-объектов с выделением следующих условно установленных классов токсичности – от 0 до 9 (нетоксичные), от 10 до 23 (слаботоксичные), от 24 до 41 (среднетоксичные) и от 42 до 60 (высокотоксичные).

Водные экстракты для определения токсичности готовят из воздушно-сухих образцов или высушенных при температуре $105 \pm 5^{\circ}C$ до абсолютно-сухого состояния. Образцы в абсолютно-сухом состоянии используют для получения водных экстрактов из золы и из-

весткованного осадка сточных вод. Для определения токсичности необработанных осадков сточных вод и прочих продуктов обработки используют воздушно-сухие образцы. Водные экстракты готовят из соотношения твердая фаза : жидкость, равного 1:10. В качестве жидкости используют дистиллированную воду с pH 5.6. Суспензии слабо перемешивают на встряхивателе в течении 8 ч таким образом, чтобы твердое вещество находилось во взвешенном состоянии. Скорость перемешивания устанавливают наименьшей, при которой материал находится во взвешенном состоянии. После окончания перемешивания суспензии оставляют на 12 ч для отстаивания. Затем жидкость над осадком центрифугируют не менее 5 минут при скорости 3000 мин⁻¹. Фугат фильтруют в чистые колбы на фильтре «белая лента» и используют непосредственно при биотестировании.

Биотестирование водных экстрактов с использованием в качестве тест-объекта биоценоза активного ила осуществляют по методике определения дегидрогеназной активности [5]. Индекс токсичности водных экстрактов, T_1 , определяют по формуле:

$$T_1 = \left(1 - \frac{D_i}{D_0} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где T_1 – индекс токсичности водных экстрактов, полученный методом определения относительной дегидрогеназной активности ила, %; D_0 – значение оптической плотности спиртового экстракта холостой пробы (активный ил без добавления водного экстракта); D_i – оптическая плотность спиртового экстракта опытной пробы (активный ил, к которому добавляли водный экстракт).

Таблица 1 – Определение величины критерия K_1

Диапазон значений T_1 , %	Значение K_1
0-10	0-1
11-20	2-3
21-50	4-6
51-100	7-10

С использованием полученного значения индекса токсичности водных экстрактов T_1 определяют величину критерия K_1 по таблице 1. В случае $D_i > D_0$ водный экстракт считают нетоксичным, индекс токсичности T_1 не рассчитывают и присваивают $K_1 = 0$.

Биотестирование водных экстрактов с использованием в качестве тест-объекта микроводоросли *E. gracilis* осуществляют путем измерения скорости движения клеток [4], для чего с использованием оптического микроскопа фиксируют временной интервал пробега отдельными клетками заданного расстояния в стеклянном капилляре длиной не менее 2 см с внутренним диаметром 60 мкм. Скорость движения клеток измеряют в контрольной и анализируемой средах. В качестве контрольной среды используют приготовленную на дистиллированной воде среду Лозино-Лозинского следующего состава, г/дм³: NaCl – 0.1; KCl – 0.01; MgSO₄ – 0.01; CaCl₂ – 0.01; NaHCO₃ – 0.02. В качестве анализируемой среды используют соответствующий водный экстракт, разбавленный средой Лозино-Лозинского в соотношении 1:1. Для биотестирования используют культуру *E. gracilis* возрастом не более трех суток с концентрацией клеток не менее 10³-10⁴ кл./мл. Индекс токсичности водных экстрактов, T_2 , определяют по формуле:

$$T_2 = \left(1 - \frac{V}{V_k} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где T_2 – индекс токсичности водных экстрактов, полученный методом определения относительной подвижности клеток *E. gracilis*, %; V – средняя скорость движения клеток в анализируемом водном экстракте, мкм/с; V_k – средняя скорость движения клеток в контрольной среде Лозина-Лозинского, мкм/с.

Таблица 2 – Определение величины критерия K_2

Диапазон значений T_2 , %	Значение K_2
0-10	0-3
11-20	4-7
21-50	8-13
51-100	14-20

С использованием полученного значения индекса токсичности водных экстрактов T_2 определяют величину критерия K_2 по таблице 2. В случае $V > V_k$ водный экстракт считают нетоксичным, индекс токсичности T_2 не рассчитывают и присваивают значение $K_2 = 0$.

Биотестирование водных экстрактов с использованием в качестве тест-объекта зоопланктона *Daphnia magna Str.* осуществляют согласно [2]. Критерием острой летальной токсичности водных экстрактов считают гибель 50 % дафний и более в опыте в течение 96 ч при условии, что в ходе контрольного эксперимента с использованием культивационной воды их гибель не превышает 10 %. Определяют среднюю летальную концентрацию водных экстрактов, вызывающую гибель 50 % тест-объектов за 96-часовую экспозицию ($ЛК_{50-96}$).

Таблица 3 – Определение величины критерия K_3

Диапазон значений $ЛК_{50-96}$, %	Значение K_3
50,0-100	0-5
20,0-49,9	6-11
1,0-19,9	12-20
0,9 и менее	21-30

С использованием полученного значения $ЛК_{50-96}$ определяют величину критерия K_3 по таблице 3. В случае 100 %-ной выживаемости особей в ходе острого токсического эксперимента водный экстракт считают нетоксичным, $ЛК_{50-96}$ не рассчитывают и присваивают $K_3 = 0$.

Общую токсичность осадков сточных вод и продуктов обработки определяют в виде интегрального критерия:

$$K_{общ} = \sum_{i=1}^n K_i \quad (n=1\dots3), \quad (3)$$

где $K_{общ}$ – интегральный критерий токсичности осадков сточных вод и продуктов обработки; K_i – значения ранжированных критериев токсичности водных экстрактов.

Таблица 4 – Определение величины интегрального критерия $K_{общ}$

Диапазон значений $K_{общ}$	Уровень токсичности осадков сточных вод (продуктов обработки)
0-9	нетоксичные
10-23	слаботоксичные
24-41	среднетоксичные
42-60	высокотоксичные

Заключение об уровне токсичности осадков сточных вод и продуктов обработки принимают на основании величины интегрального критерия токсичности $K_{общ}$, используя данные таблицы 4.

Руководствуясь величиной интегрального критерия токсичности выбирают способ обработки осадков сточных вод, приводящий к образованию продуктов с минимальной токсичностью, что соответствует диапазону значений $K_{общ}$ от 0 до 23. Ввиду многотоннажного образования осадков сточных вод, использование способов обработки, приводящих к образованию среднетоксичных и высокотоксичных продуктов не рекомендуется.

Практическое использование предлагаемого способа комплексной оценки токсичности поясняется следующим примером. Для определения токсичности по предлагаемому способу использовали образцы осадков сточных вод, а также продуктов, полученных при следующих условиях обработки:

- № 1, 5 – образцы осадков сточных вод соответственно до и после обезвоживания, обработанные при 20 ± 5 °С (имитация подсушки на иловых площадках в естественных условиях окружающей среды);

- № 2, 6 – образцы осадков сточных вод соответственно до и после обезвоживания, обработанные при 105 °С до удаления гигроскопической влаги;

- № 3, 7 – образцы осадков сточных вод соответственно до и после обезвоживания, обработанные при 270 °С (неполное озоление для определения влияния на токсичность стойких органических загрязнителей);

- № 4, 8 – образцы осадков сточных вод соответственно до и после обезвоживания, обработанные при 570 °С (полное озоление для определения влияния на токсичность соединений тяжелых металлов).

Из полученных образцов готовили водные экстракты для биотестирования при соотношении твердая фаза : жидкость, равном 1:10. В качестве жидкой фазы использовали дистиллированную воду. Твердую фазу суспензии в течение 8 ч поддерживали во взвешенном состоянии при помощи перемешивающего устройства LS-110 (ЛАБ ПУ-01) при частоте колебаний платформы 100 об/мин. Затем проводили отстаивание суспензии в течение 12 ч. После этого отделяли надосадочную жидкость от взвешенных частиц фильтрованием через фильтр «белая лента». Полученный фильтрат использовали для биотестирования.

Результаты определения токсичности осадков сточных вод и продуктов их обработки по предлагаемому способу представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты определения токсичности по предлагаемому способу

Номер образца	Значения показателей токсичности						Уровень токсичности	
	T ₁ , %	K ₁	T ₂ , %	K ₂	ЛК ₅₀₋₉₆ , %	K ₃		
1	65	8	73	17	12,1	17	42	высокотоксичный
2	42	5	68	16	9,7	16	37	среднетоксичный
3	28	5	40	11	не определяли ¹	0	16	слаботоксичный
4	25	4	30	10	не определяли ¹	0	14	слаботоксичный
5	42	5	61	15	16,4	19	39	среднетоксичный
6	33	5	32	10	10,0	16	31	среднетоксичный
7	27	4	21	8	не определяли ¹	0	12	слаботоксичный
8	17	3	7	2	не определяли ¹	0	5	нетоксичный

¹ – ЛК₅₀₋₉₆ водных экстрактов не определяли ввиду 100 %-ной выживаемости особей *DaphniamagnaStr.* в ходе острого токсического теста.

Как видно из таблицы 5, не обезвоженные и обезвоженные осадки сточных вод до проведения термической обработки (образцы 1, 5) характеризовались высоким и средним уровнем токсичности, соответственно. Продукты, полученные в процессе термической обработки осадков сточных вод (образцы 2-4, 6-8) напротив, обладают меньшей токсичностью. Термическая обработка осадков сточных вод при 270 и 570 °С приводит к получению слаботоксичных и нетоксичных продуктов, а потому может быть рекомендована в качестве способа снижения их токсичности для компонентов окружающей среды.

Предлагаемый способ не сопровождается высокими экономическими затратами, позволяет выбирать виды обработки, направленные на снижение токсичности осадков сточных вод для окружающей среды и здоровья человека, и может быть использован на очистных сооружениях канализации и в проектных организациях при проектировании, строительстве, реконструкции очистных сооружений канализации и разработке предложений по использованию осадков сточных вод.

Список использованных источников

- 1 Патент СССР 1008245А, МПК C 12 Q 1/00, С 02 F 3/00, опубл. 30.03.1983, бюл. № 12.
- 2 Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дafний :федер. реестр ФР.1.39.2007.03222 / сост. Н. С. Жмур. – 2-е изд., испр. и доп. – М. :Акварос, 2007. – 51 с.
- 3 Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life [Electronic resource] / Canadian Counc. of Ministers of the Environment. – Winnipeg, 1999. – Mode of access:<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/201>. – Date of access: 30.07.2017.
- 4 Сазановец, М. А. Анализ детоксикации водных сред методом биотестирования / М. А. Сазановец, А. В. Игнатенко // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер 4, Химия и технология орган. веществ. – 2014. – № 4. – С. 179–182 (прототип).
- 5 Инструкция по лабораторному контролю очистных сооружений на животноводческих комплексах : [утв. М-вом сел. хоз-ва СССР, 17 нояб. 1980 г.] : [в 3 ч.]. – М. : Колос, 1982–1984. – Ч. 3 : Определение биогенных веществ, анализ осадков и ила. – 1984. – 53 с.

УДК 628.355

Р.М. Маркевич¹, доц., канд. хим. наук.; С.О. Стуканова¹, студ.;

О.С. Дубовик², ведущий инженер-технолог

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь,

²УП «Минскводоканал», г. Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ ФОСФОРА В ИЛОВОЙ СМЕСИ

Фосфор является лимитирующим фактором эвтрофикации водоемов и связанных с этим негативных последствий для окружающей среды и человека. В этой связи удалению соединений фосфора из сточных вод уделяется все большее внимание. На сегодня известны физические, физико-химические, биологические и комбинированные методы удаления фосфора из сточных вод [1].

Физические методы удаления фосфора предполагают отстаивание или фильтрование сточных вод. Эти методы просты, но малоэффективны, так как фосфор можно удалить максимум на 10 %, эффект удаления органического фосфора зависит от эффекта удаления взвешенных веществ.

Удаление из сточных вод соединений фосфора также может быть осуществлено большим спектром физико-химических методов. Наиболее доступным, легкоосуществимым и высокоэффективным для очистки больших объемов сточных вод на городских очистных сооружениях считается реагентный. В результате взаимодействия реагента с растворимыми солями ортофосфорной кислоты образуется мелкодисперсный коллоидный осадок фосфата. В то же время химический реагент, реагируя со щелочами, образует осадок из крупных хлопьев, который вызывает коагуляцию мелкодисперсного коллоидного осадка фосфата и взвешенных веществ, а также адсорбирует некоторую часть органических соединений, содержащих фосфор. Осадок выводится из системы, однако наблюдается вторичное загрязнение воды реагентами. Предложен вариант выделения фосфатсодержащего осадка в магнитном поле.

При использовании биогальванического метода поставщиком реагентов является биологический процесс, вызывающий коррозию металла, и в этом случае снижается вероятность повторного загрязнения воды ионами металла.

Кроме того, для извлечения соединений фосфора из сточных вод предложено поглощение поверхностью адсорбента, выращивание кристаллов фосфатов в сточных водах на центрах кристаллизации с последующим их удалением из системы.

Серьезные преимущества перед физическими и физико-химическими методами удаления из сточных вод соединений фосфора имеет биологический метод: экологическая