

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА

The results of investigations dealing with limitation of heavy metal emission to environment with municipal sludge are presented. The different methods of biological sewage sludge treatment have been examined. Possible ways to detoxify the sludge have been determined.

Биологическая очистка является основным методом очистки промышленных и муниципальных стоков во всем мире. Одной из наиболее сложных проблем, связанных с биологической очисткой сточных вод, является обезвреживание и утилизация образующихся осадков. Ежегодно только в Республике Беларусь образуется около 0,7 млн. т осадков сточных вод, которые складываются на специальных площадках. Поскольку осадки в настоящее время практически не утилизируются, то иловые площадки фактически превращаются в места захоронения этих отходов. При этом они представляют собой источник загрязнения приземного слоя атмосферы, грунтовых и подземных вод, приводят к трансформации ландшафтов.

Степень загрязненности осадков сточных вод (ОСВ) тяжелыми металлами (ТМ) – один из решающих факторов при выборе метода утилизации ОСВ [1, 2, 3]. На сооружениях биологической очистки, какими являются коммунальные очистные сооружения, тяжелые металлы, поступающие с загрязненной водой, удаляются с осадками сточных вод (осадок первичных отстойников и избыточный активный ил) и сбрасываются в водоприемники с очищенными сточными водами. Причем известно, что в активном иле может происходить увеличение содержания тяжёлых металлов в осадке более чем в 10 раз за счёт его способности аккумулировать металлы [4]. Как правило, существующие очистные сооружения не предполагают селективного извлечения тяжелых металлов, что связано с проблемами их удаления из сточных вод при малых концентрациях металлов и больших расходах. Сжигание и использование в сельском хозяйстве – основные методы ликвидации и утилизации осадков, которые применяются в широких масштабах. Причем в первом случае требуются значительные капитальные затраты, высоки эксплуатационные расходы, практически не используется потенциал ОСВ как вторичного ресурса, существует опасность вторичного загрязнения окружающей среды продуктами сгорания.

Наибольшую ценность из осадков, образующихся на сооружениях биологической очистки, представляет избыточный активный ил (ИАИ), что обусловлено достаточно большим содержанием в нём биогенных веществ и некоторых микроэлементов. Возможным направлением утилизации избыточного активного ила в Республике Беларусь является: использование его (в сыром виде или после биокомпостирования) в качестве сельскохозяйственного удобрения, для улучшения структуры и плодородия песчаных и торфяных почв, рекультивации нарушенных земель. Часто высокое содержание токсичных тяжелых металлов в ИАИ существенно ограничивает выбор способа его последующей утилизации. Наибольшую опасность в плане возможного загрязнения окружающей среды представляют подвижные, наиболее доступные растениям формы ТМ, содержащихся в ИАИ [5, 6]. Поэтому необходимым условием для использования загрязненного тяжелыми металлами активного ила в сельском хозяйстве, для рекультивации и т. п. является регулирование минерального состава ИАИ в части содержания ТМ.

Эта проблема может быть решена путем извлечения тяжелых металлов или ограничения их подвижности. Известные способы извлечения тяжелых металлов из осадков городских очистных сооружений в основном сводятся к различным вариантам кислотной обработки осадка (кислотное выщелачивание), при которой рН осадка доводится до значений, лежащих в интервале 1–3 [7, 8]. Последующее разделение осадка на твердую и жидкую фракции позволяет вместе с последней удалить значительную часть металлов, содержащихся в обрабатываемом осадке. Подобная обработка характеризуется довольно высоким расходом кислых реагентов для растворения тяжелых металлов и щелочных – для нейтрализации остаточной кислотности, сложностью последующей утилизации выделенных из осадка металлов.

Снизить расход реагентов и упростить дальнейшую утилизацию выделенных из осадка металлов позволяет кислотная обработка избыточного активного ила с использованием ионообменных материалов. Сущность способа заключается в первоначальном подкислении обрабатываемого осадка для растворения тяжелых металлов, содержащихся в твердой фазе активного ила. Затем с целью извлечения из иловой воды ионов металлов к суспензии ила добавляется ионообменный материал. После обработки ионообменник отделяется от обработанного осадка и направляется на последующую утилизацию. Оста-

точная кислотность избыточного активного ила нейтрализуется щелочными реагентами.

В исследованиях, проведенных на образцах избыточного активного ила Минской станции аэрации (МСА), использовался синтетический (катионит КУ-2) и природный (высококремнистый цеолит – клиноптилолит месторождения Дзегви (Грузия)) ионообменные материалы. Максимальная эффективность извлечения тяжелых металлов из ИАИ была достигнута при использовании катионита и составила от 50 до 70%. При использовании цеолита эффективность удаления металлов была несколько ниже, но и в этом случае обеспечивалось удаление наиболее подвижных форм тяжелых металлов, содержащихся в активном иле. Применение ионообменных материалов позволило достичь большей эффективности извлечения ТМ, чем при кислотном выщелачивании в аналогичных условиях.

Данные, полученные в ходе экспериментов с ионообменными материалами, свидетельствуют о целесообразности использования последних для извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила. Применение ионообменных материалов позволило достичь большей эффективности извлечения ТМ, чем при кислотной обработке активного ила. Достигнутая в процессе проведения исследований степень извлечения тяжелых металлов сравнима со степенью извлечения тяжелых металлов при кислотной обработке в более жестких условиях [7, 8]. При этом из избыточного активного ила происходит удаление подвижных, наиболее доступных растениям форм тяжелых металлов. Остаточное содержание ТМ в активном иле после обработки с применением ионитов при оптимальных условиях проведения процесса было ниже уровня допустимого содержания данных металлов в осадках сточных вод, которые могут использоваться в качестве сельскохозяйственных удобрений.

Природные цеолиты или цеолитсодержащие породы, учитывая их относительно низкую стоимость и достаточно большие запасы, могут найти широкое применение в процессах, не предусматривающих регенерацию ионита, в том числе и для утилизации избыточного активного ила. Возможность одноразового использования природных цеолитов с последующей утилизацией в производстве стройматериалов, применением в качестве флюса и др. существенно упрощает систему обезвреживания избыточного активного ила и уменьшает затраты на ее реализацию. При необходимости и соответствующем обосновании можно осуществить регенерацию цеолита с рекуперацией уловленных компонентов. Использование синтетических катионитов в

процессах обезвреживания избыточного активного ила оправдано только в случае их эффективной регенерации с последующей рекуперацией тяжелых металлов в виде растворов солей.

Ультразвуковая обработка является широко известным и доступным способом стабилизации и измельчения биомассы. Проведены исследования по определению влияния ультразвуковой обработки на подвижность тяжелых металлов, содержащихся в ИАИ. Установлено, что подобная обработка позволяет перевести в раствор 20–60% от первоначального содержания металла в твердой фазе осадка. Степень растворения зависит от вида металла, частоты и продолжительности обработки.

Степень извлечения (растворения) тяжелых металлов, которая достигнута в опытах с ультразвуковой обработкой, недостаточна для самостоятельного использования такой обработки для обезвреживания избыточного активного ила. Однако данный метод воздействия на активный ил вполне может найти применение как способ измельчения биомассы, который в сочетании с последующим извлечением тяжелых металлов за счет, например, кислотного выщелачивания с использованием или без использования ионообменных материалов, позволяет существенно повысить общую степень удаления тяжелых металлов из обрабатываемого избыточного активного ила.

Ограничение подвижности тяжелых металлов, содержащихся в ОСВ, является известным способом обезвреживания подобных отходов перед захоронением (складированием). Один из методов ограничения подвижности – фиксация с помощью различных глин. Широко известны варианты, предполагающие использование глин и глинистых смесей на основе каолинита [9, 10]. Однако бентонит (монтмориллонит) обладает большей в 5–10 раз удельной поверхностью и в 6–50 раз большей катионообменной емкостью, чем каолинит [11], что позволяет сделать предположение о лучшей эффективности в случае использования бентонитовых глин для ограничения подвижности тяжелых металлов.

Другим материалом, который может найти применение для обезвреживания ОСВ, является цеолитсодержащий трепел. Так как Республика Беларусь располагает значительными запасами этого вида сырья и, учитывая наличие в трепеле высококремнистого цеолита – клиноптилолита (5–7%) [12], данный материал также может использоваться для сорбции или фиксации тяжелых металлов, содержащихся в активном иле. Извлечение трепела из осадка после обработки представляется нецелесообразным из-за невысокого содержания цеолита и

высокой дисперсности материала. Поэтому цеолитсодержащий трепел оправдано использовать для фиксации (ограничения подвижности) тяжелых металлов перед захоронением (складированием) ОСВ.

Проведенные эксперименты по ограничению подвижности (фиксации) ТМ с помощью тонкоразмолотой бентонитовой глины и цеолитсодержащего трепела позволили установить, что при добавлении фиксирующего материала к избыточному активному илу МСА происходит связывание части металлов с этим материалом. В зависимости от металла и условий обработки с добавкой связывалось от 25 до 75% от общего количества металла в осадке. Известно, что наиболее высокое накопление ТМ наблюдается в растениях при рН почвы 4,8 [2]. Имобилизованные металлы не растворяются в ацетатно-аммонийном буфере с рН=4,8, что свидетельствует о надежной фиксации тяжелых металлов.

Существующая в нашей стране практика размещения осадков коммунальных очистных сооружений на иловых площадках требует незамедлительного решения проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Ограничение подвижности соединений тяжелых металлов в ОСВ как метод предварительной обработки осадков перед их захоронением (складированием) является наиболее приемлемым, так как исследованные материалы для фиксации ТМ отличаются доступностью, невысокой стоимостью и достаточной эффективностью.

К числу перспективных направлений в утилизации осадков относится гидролиз. С помощью гидролиза ОСВ могут быть получены органо-минеральные удобрения, сырье для получения тяжелых металлов, коагулянты для очистки сточных вод и др. [10, 13].

Как и в предыдущих случаях, для проведения исследований использовались образцы избыточного активного ила МСА. Гидролиз ИАИ проводился в щелочной и кислой средах при температуре до 100° С. При выборе режимов гидролиза исходили из того, что ужесточение параметров процесса (температура, время обработки) приводит к увеличению выхода низкомолекулярных фракций. Увеличение содержания низкомолекулярных фракций в гидролизате делает проблематичным его использование в качестве коагулянта [14]. Исследовалась возможность использования гидролизатов активного ила в качестве коагулянтов при очистке сточных вод от взвешенных примесей. Исследования проводились на модельной сточной воде, в качестве которой использовали глинистую суспензию. Для приведенных условий гидролиза ИАИ получены данные, характеризующие распределение

тяжелых металлов между жидкой (гидролизат) фазой и твердым остатком (кек). Установлено, что при соблюдении оптимальных условий гидролизаты активного ила могут с успехом заменять минеральные коагулянты.

Полученные результаты являются основой для разработки и внедрения технологии обезвреживания избыточного активного ила путём регулирования содержания тяжёлых металлов с целью последующей утилизации ИАИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruce A.M., Davis R.D. Sewage sludge disposal: Current and future options // *Water Science Technology*, 1989. Vol. 21. P. 1113 - 1128.
2. Благовещенская З.К., Грачева Н.К., Могиндовид Л.С., Тришина Т.А. Утилизация осадка городских сточных вод // *Химизация сельского хозяйства*, 1989. № 10. С. 73 - 76.
3. Вознесенский В.В., Феофанов Ю.В. Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод // *Инженерная экология*, 1999. № 1. С. 2 - 7.
4. Kalinske A.A. Extracting heavy metals and toxic organic from sludge // *Water Engineering and Management*, 1981. Ref Number. P. 148 - 151.
5. Касатиков В.А. Использование ОСВ и компостов из твердых бытовых отходов // *Химизация сельского хозяйства*, 1989. № 11. С. 39 - 41.
6. Садовникова Л.К., Касатиков М.В. Влияние осадков сточных вод и извести на подвижность соединений тяжелых металлов в дерново-подзолистой почве // *Агрохимия*, 1995. № 6. С. 81 - 87.
7. Ried M. Heavy metal removal from sewage sludge: Practical experiences with acid treatment // *Pretreatment Chemical Water and Wastewater Treatment / Proc. 3rd Gothenburg Symp., 1 - 3 June, 1988. - Berlin, 1988. P. 327 - 334.*
8. Петров В.Г., Махнев Е.С., Семакин В.П. Способ утилизации осадка сточных вод с повышенным содержанием тяжёлых металлов, безопасный для окружающей среды // *Экотехнология и ресурсосбережение*, 1993. № 6. С. 54 - 57.
9. Заявка 3148559 ФРГ, МКИ С 02 F 3/12. Verfahren zum Fixieren von Schastoffen insbesondere von Schwermetallen in Klärschlammen / Heres H., Baustoff. Pruf-Gesellschaft Bonn Hersel GmbH. - № 3205717.2; Заявл. 18.02.1982; Опубл. 01.09.1983.

10. Innovation statt Konvention // Ummeltmagazin, 1994. V.23. № 9. P. 106-108.
11. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. 356 с.
12. Исследование экологической и санитарно-гигиенической характеристик технологических процессов и разработка мероприятий по их совершенствованию: Отчет о НИР (заключит.) / Белорусский государственный технологический университет. Рук. В.Н. Марцуль. – № ГР 01910021486. – Минск, 1995. 35 с.
13. Hans- son Bengt, Goransson Jonas. Hydrolys och recirculation av komponenter ur avloppslam som ny disponeringsmetod // Vatten., 1994. V.50. № 1. P. 56 - 63.
14. Разработка перспективных методов удаления вредных веществ и извлечение ценных компонентов из жидких промышленных отходов на основе синтезированных коагулянтов и сорбционных материалов: Отчет о НИР (заключит.) / Белорусский государственный технологический университет. Рук. В.Н. Марцуль. – № ГР 1995800. – Минск, 1997. 124 с.

УДК 541.13

Н.П.Матвейко, доцент

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА И ДИСИЛИЦИДА НИОБИЯ

Investigated of the electrochemical properties of the structure materials of the base of graphite and niobium disilicide.

Исследованы процессы катодного выделения водорода, анодного получения иодата калия и анодного выделения хлора на электродах из смеси графита из дисилицида ниобия различного состава в зависимости от концентрации и температуры раствора электролита. Рассчитаны основные параметры исследованных процессов, порядки реакций и значения эффективной энергии активации.

Исследована коррозионная стойкость электродов в анодных процессах. Показана возможность использования электродов системы графит- дисилицид ниобия при электролизе водных растворов электролитов.