

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.03.078>

УДК 628.355, 544.773.43, 549.01

**К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, П.О. Косоруков**

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

E-mail: Kirka\_@bigmir.net

## **Трансформація мінералів гелеподібного мулового осаду після біологічного очищення муніципальних стічних вод за умов біоекстракції важких металів**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України Б.Ю. Корніловичем*

*В оригінальному процесі біоекстракції надлишку важких металів з гелеподібного мулового осаду біологічного очищення муніципальних стічних вод відбувається перерозподіл металів між рідкою та твердою фазами, і остання перетворюється в цінне добриво для рослинництва. Стан мінералів у цьому, кондиціонованому, та нативному мулових осадах, а також в порівняльних природних об'єктах (грунтах) вивчено методом рентгенофазового аналізу. Отримані результати вказують на низьку кристалічність мулового осаду порівняно з природними грунтами. На дифрактограмах кондиціонованого мулового осаду елімінуються піки, характерні для мінералів групи польових шпатів і кальциту, але з'являються міnorні піки мінералів групи цеолітів, що вказує на старт процесів новоутворення мінеральних фаз під дією метаболізуючих мулових мікроорганізмів.*

**Ключові слова:** мулові осади, добрива, мінералогічний склад, рентгенофазовий аналіз, грунт.

У результаті біологічного очищення муніципальних стічних вод щорічно у всьому світі утворюються мільйони тонн стабілізованих (знешкоджених в анаеробно-аеробних умовах) відходів — стійких концентрованих колоїдних суспензій, які містять мікроорганізми, їх метаболіти (гетерополісахариди, вітаміни, амінокислоти, клітинний детрит), а також сполуки важких металів [1]. Після евакуації на мулові майданчики, що займають значні приміські території, ці відходи перетворюються на гелеподібні осади, до яких за колоїдно-хімічною кваліфікацією [2] належать і природні ґрунти. Загальновізнано [3, 4], що завдяки наявності мікро- і макроелементів, мікроорганізмів, органічної речовини та інших корисних для розвитку рослин компонентів найбільш раціонально їх утилізувати як добриво після видалення надлишку важких металів. Нами розроблено біоколоїдний процес біоекстракції (біовилуговування) металів з мулових систем, що базується на активізації життєдіяльності мулових мікроорганізмів, синтезі метаболітів із властивостями флокулянтів та екстрагентів металів [5, 6]. Отриманий муловий композит відповідав вимогам, встановленим для матеріалів, що використовуються в сільському господарстві, і його внесення в ґрунт сприя-

© К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, П.О. Косоруков, 2019

ло підвищенню врожайності рослинних культур у декілька разів [7]. Показано, що після часткового видалення важких металів відбуваються значні зміни колоїдно-хімічних властивостей мулової системи [8]: гідрофобізація і зниження заряду поверхні біоколоїдів, зменшення концентрації екзополісахаридів і 10-кратне збільшення швидкості седиментації мулової суспензії. В огляді [9] сформульовано уявлення про мікроорганізми як про геоактивні агенти, які відіграють важливу роль у біогеохімічних циклах металів, металоїдів, основних елементів (вуглецю, азоту, фосфору, водню, кисню, сірки), і наведено численні приклади їх участі в утворенні ґрунтів і різних мінералів (монтморилоніту, вермикуліту, крейди, біотиту, магнетиту тощо), а також в їх трансформації.

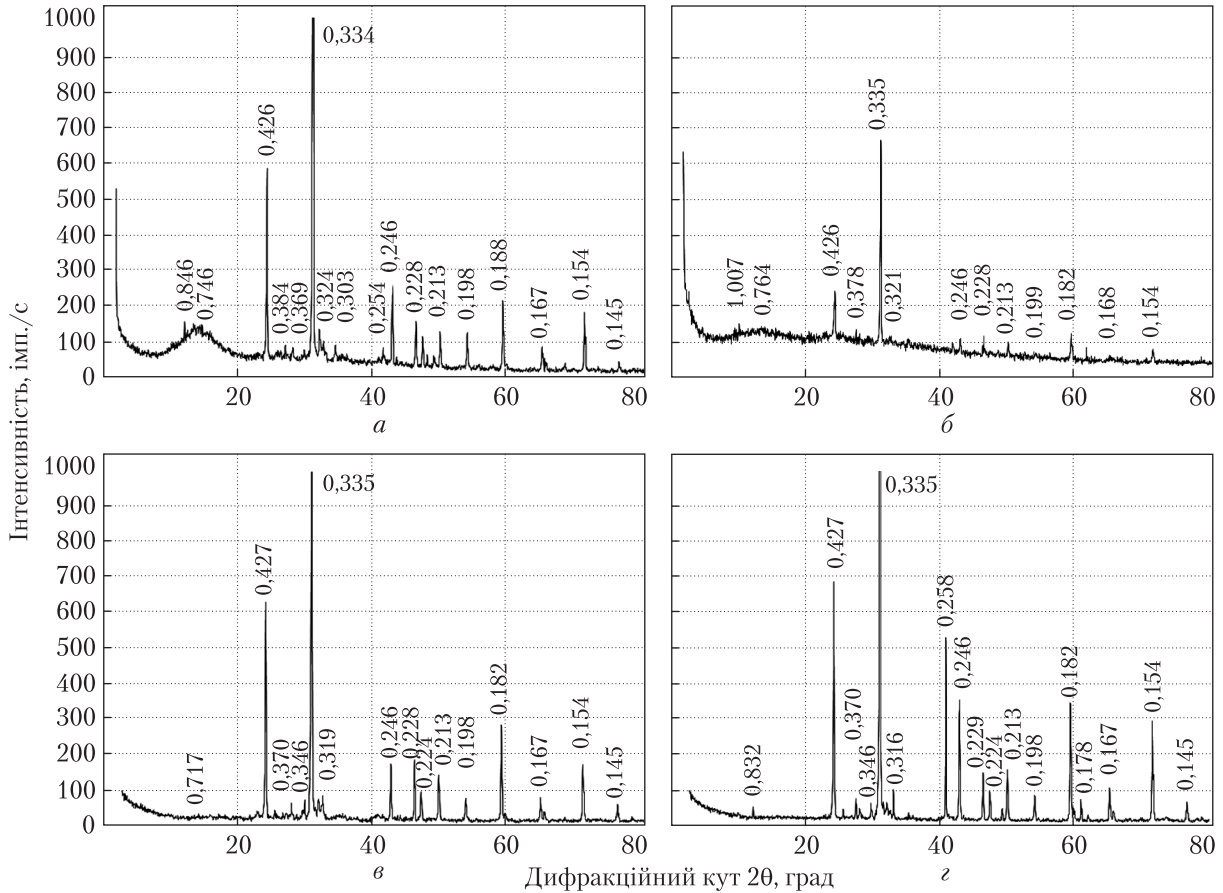
За мету дослідження ставилося вивчення впливу біоекстракції важких металів на стан мінеральної фази мулового композита.

Об'єктами дослідження були: 1) мулові гелеподібні осади – нативний, відібраний на мулових полях станції біологічного очищення муніципальних стічних вод міста Києва у с. Бортничі (рН 6,9), і після біовилуговування важких металів (рН 8,6); 2) природні гелеподібні системи – лучно-чорноземний (рН 6,9) і сірий лісовий (рН 6,2) ґрунти. Величину рН визначали у водній витяжці при співвідношенні Т : Р = 1 : 20, концентрацію органічної речовини – гравіметричним методом – за різницею маси аналізованих об'єктів до і після прожарювання. Концентрацію важких металів у зразках аналізували після розчинення в суміші концентрованих соляної та азотної кислот і необхідного розведення атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами. За даними контрольної лабораторії станції біологічного очищення стічних вод у нативному муловому осаді були відсутні патогенні форми мікроорганізмів. Водночас вміст деяких важких металів перевищував значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) для матеріалів сільськогосподарського використання [10]. Видалення надлишку металів з мулового осаду, тобто його кондиціонування, може бути досягнуто в розробленому нами оригінальному варіанті процесу біовилуговування важких металів з мулового осаду, який проводили при співвідношенні Т : Р = 1 : 10–20, температурі 20–22 °С і перемішуванні протягом 1 доби як описано в [6], шляхом стимулювання мікробіологічної активності за рахунок введення поживних субстратів, що легко метаболізуються, зокрема ацетату натрію. Процес супроводжується синтезом метаболітів, які утворюють водорозчинні або малорозчинні (у вигляді наночастинок гідроксикарбонатів) комплекси з важкими металами, які переходять у рідку фазу. Під час відстоювання мулової суспензії відбувається перерозподіл важких металів між її рідкою і твердою фазами. Остання піс-

**Параметри нативного і кондиціонованого мулових гелеподібних осадів**

Параметр	Вихідний муловий осад	Кондиціонований муловий осад	ГДК*
Вміст металів, мкг/г			
Cu	1800	756	1500
Zn	2600	572	2500
Mn	2200	880	2000
Co	90	49	100
Pb	71	58	750
Ni	110	57	200
Cr	620	539	750
рН	6,5–7,0	7,0–7,4	6,5–7,5
Органічна речовина, %	30	62	> 40

\* ГДК – гранично допустима концентрація у відповідності з [10].



Дифрактограми мінералогічного складу мулового осаду, природних ґрунтів: *a, б* – нативний і кондиціонований мулові гелеподібні осади; *в, з* – лучно-чорноземний і сірий лісовий ґрунти

ля висушування на повітрі слугувала у подальших експериментах як кондиціонований муловий композит.

Результати визначення концентрації ряду важких металів, вміст яких у добривах лімітується внаслідок їх токсичності (таблиця), показують, що в процесі біовилуговання відбувається їх істотне видалення з твердої фази до рівня нижче ГДК. Ефективність екстракції вивчених важких металів зменшується в ряду: Zn (79,6 %) > Mn (60,0 %) > Cu (58,2 %) > Co (50,2 %) > Ni (43,0 %) > Pb (18,5 %) > Cr (13,0 %).

Для трактування природи сполук важких металів (мікро- і макроелементів) у мулових гелеподібних осадах і природних ґрунтах використовували метод рентгенофазового аналізу повітряно-сухих об'єктів на рентгенівському дифрактометрі ДРОН УМ-1 з  $\text{CoK}_\alpha$ -випромінюванням, швидкість зйомки становила 1 град/хв. Ідентифікацію мінеральних фаз досліджуваних об'єктів здійснювали за даними картотеки ASTM [11].

Вивчено форму знаходження важких металів у нативному і кондиціонованому мулових гелеподібних осадах, а також у порівняльних природних зразках – лучно-чорноземному і сірому лісовому ґрунтах (рисунок). Природні тест-об'єкти мають подібні дифрактограми, аналіз яких свідчить про домінування в мінеральній фазі похідних алюмосилікатів. Від-

мінності незначні — сліди каолініту і сильвіну в лучно-чорноземному ґрунті, сильвіну й амфіболу в сірому лісовому. На відміну від ґрунтових зразків кристалічність мулових осадів невисока, що проявляється, головним чином, у відносно низькій інтенсивності дифракційних піків і високій фоновій опуклості. Це свідчить про наявність аморфного матеріалу, основна частина якого, судячи з одержаних даних (див. таблицю), — органічна речовина. Кристалічні фази мулових систем представлені альбітом, кристобалітом та каолінітом. Незважаючи на обумовлену загальною природою подібність дифрактограми мулових осадів мають відмінності. Так, у мінеральній фазі кондиціонованого мулового композита (див. рисунок, б) зникають мінорні компоненти — польові шпати і кальцит, які присутні на дифрактограмі нативного мулового осаду (див. рисунок, а), і, вочевидь, елімінуються в процесі біовилуговування під дією біогенних метаболітів. Руйнування мінералів групи польових шпатів може давати матеріал для формування цеолітів [12], що пояснює появу мінорних піків новоутворених мінералів цеолітної групи, формування яких може відбуватися в лужних умовах при низьких температурах [13].

Таким чином, результати дослідження трансформації мінералів твердої фази мулового гелеподібного осаду під дією метаболізуючих мікроорганізмів доповнюють отримані раніше дані про істотні зміни колоїдно-хімічних властивостей мулових біоколоїдних систем у процесі біовилуговування важких металів [8] і розширюють сучасні уявлення про мікроорганізми в ролі геоактивних агентів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Vesilind P.A., Spinosa L. Sludge production and characterization. Production and regulations. *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*, London: IWA Publishing, 2001. P. 3–18.
2. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. 500 с.
3. Sharma B., Sarkar A., Singh P., Singh R.P. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. *Waste Manag.* 2017. **64**, № 6. P. 117–132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.002>
4. Berbecea A., Radulov I., Sala F. Agricultural use of sewage sludge pros and cons. *Res. J. Agricult.* 2008. **40**, № 2. P. 15–20.
5. Спосіб конверсії мулових відходів біологічної очистки комунальних стоків у добрива: пат. 109715 Україна. МПК А01G 31/000, С05П 3/00, С05F 7/00, С02F 11/14; заявл. 06.12.2013. Опубл. 25.09.2015.
6. Калиниченко К.В., Никовская Г.Н., Ульберг З.Р. Биоминеральные удобрения на основе илов муниципальных сточных вод. LAMBERT Academic Publ., 2015. 96 с.
7. Kalinichenko K.V., Nikovskaya G.M., Samchenko Yu.M., Ulberg Z.R. Gel nanocomposites with immobilized bioelements for plant nutrition. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications*: Fesenko O., Yatsenko L. (Eds.). Basel: Springer, 2016. P. 439–449. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_37)
8. Nikovskaya G.N., Kalinichenko K.V., Boyko Yu.P. The change in activated sludge surface properties after heavy metals leaching. *J. Water Chem. Tech.* 2013. **35**, № 4. P. 177–182. doi: <https://doi.org/10.3103/S1063455X13040061>
9. Gadd G.M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology.* 2010. **156**, № 10. P. 609–643. doi: <https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0>
10. ДСТУ 7369 : 2013. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення. Київ, 2014. 7 с.
11. Powder diffraction file: Inorganic materials. Alphabetical index (chemical and mineral name). JCPDS. International Centre for Diffraction Data, 1979. 973 p.

12. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. Москва: Высш. шк., 1978. 256 с.
13. Handbook of zeolite science and technology scott: Auerbach M., Carrado K. A., Dutta P. K. (Eds.). New York: CRC Press, 2003. 1204 p.

Надійшло до редакції 29.01.2019

## REFERENCES

1. Vesilind, P. A. & Spinosa, L. (2001). Sludge production and characterization. Production and regulations. In Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization (pp. 3-18). London: IWA Publishing.
2. Mchedlov-Petrosyan, M. O., Lebid, V. I., Glazkova, O. M. & Lebid, O. V. (2010). Colloidal chemistry. Kharkiv: KNU im. V.N. Karazina (in Ukrainian).
3. Sharma, B., Sarkar, A., Singh, P. & Singh, R. P. (2017). Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. Waste Manag., 64, No. 6, pp. 117-132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.002>
4. Berbecea, A., Radulov, I. & Sala, F. (2008). Agricultural use of sewage sludge pros and cons. Res. J. Agricult., 40, No. 2, pp. 15-20.
5. Pat. 109715 UA, IPC A01G 31/000, C05P 3/00, C05F 7/00, C02F 11/14, Method of conversion of sludge waste biological purification of municipal wastewater into fertilizers, Nikovska, G.N., Ulberg, Z.R., Kalinichenko, K.V., Kernosenko, L.A., Samchenko, Yu.M., Publ. 25.09.2015 (in Ukrainian).
6. Kalinichenko, K. V., Nikovskaya, G. N. & Ulberg, Z. R. (2015). Biomineralnye udobrenia na osnove ilov municipalnyh stochnyh vod. LAMBERT Academic Publishing (in Russian).
7. Kalinichenko, K. V., Nikovskaya, G. M., Samchenko, Yu. M. & Ulberg, Z. R. (2016). Gel nanocomposites with immobilized bioelements for plant nutrition. In Fesenko, O. & Yatsenko, L. (Eds.). Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications (pp. 439-449). Basel: Springer. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_37)
8. Nikovskaya, G. N., Kalinichenko, K. V. & Boyko, Yu. P. (2013). The change in activated sludge surface properties after heavy metals leaching. J. Water Chem. Tech., 35, No. 4, pp. 177-182. doi: <https://doi.org/10.3103/S1063455X13040061>
9. Gadd, G. M. (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. Microbiology, 156, No. 10, pp. 609-643. doi: <https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0>
10. DSTU 7369 : 2013. Sewage. Requirements for sewage and their sediments for irrigation and fertilization. Kiev, 2014 (in Ukrainian).
11. (1979). Powder diffraction file: Inorganic materials. Alphabetical index (chemical and mineral name). JCPDS. International Centre for Diffraction Data.
12. Aleskovskii, V.B. (1978). Solid chemistry. Moscow: Vysshaya shkola (in Russian).
13. Auerbach, M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. (Eds.). (2003). Handbook of zeolite science and technology scott. New York: CRC Press.

Received 29.01.2019

К.В. Калиніченко, Г.Н. Ніковская, П.А. Косоруков

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

E-mail: Kirka\_@bigmir.net

## ТРАНСФОРМАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГЕЛЕПОДОБНОГО ИЛОВОГО ОСАДКА ПОСЛЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ МУНИЦИПАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ БИОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В оригинальном процессе биоэкстракции избытка тяжелых металлов из гелеподобного илового осадка биологической очистки муниципальных сточных вод происходит перераспределение металлов между жидкой и твердой фазами, и последняя превращается в ценное удобрение для растениеводства. Состояние минералов в этом, кондиционированном, и нативном иловых осадках, а также в сравнительных природных объектах (почвах) изучено методом рентгенофазового анализа. Полученные результаты указывают на низкую кристалличность иловых осадков по сравнению с природными почвами. На дифрактограмме кондиционированного илового осадка элиминируются пики, характерные для минералов

группы полевых шпатов и кальцита, но появляются минорные пики минералов группы цеолитов, что указывает на начало процессов новообразования минеральных фаз под действием метаболизирующих иловых микроорганизмов.

**Ключевые слова:** иловые осадки, удобрения, минералогический состав, рентгенофазовый анализ, почва.

*K.V.Kalinichenko, G.N.Nicovskaya, P.A. Kosorukov*

F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: Kirka\_@bigmir.net

TRANSFORMATION OF MINERALS OF A GEL-LIKE SLUDGE  
SOLID AFTER THE MUNICIPAL WASTE WATER BIOLOGICAL  
TREATMENT UNDER THE BIOEXTRACTION OF HEAVY METALS

In an original process of bioextraction of the excess of heavy metals from a gel-like sludge solid after the municipal waste water biological treatment, the redistribution between the liquid and solid phases has occurred. The last one transforms into an efficient fertilizer for plants. The states of minerals in raw and conditioned sludge solids and in natural comparative objects (soils) are studied by X-ray diffraction methods. The diffractograms show a low crystallinity in the structure of sludge solids in comparison with soils. The elimination of the reflexes of minerals of the group of feldspars and calcite and the appearance of minor peaks of minerals of zeolites on the diffractogram of a conditioned sludge solid as distinguished from the native sludge solid have pointed out the start of the processes of formation of new minerals under the action of metabolizing sludge microorganisms.

**Keywords:** *sludge sediments, fertilizers, mineralogical composition, X-ray diffraction analysis, soil.*