

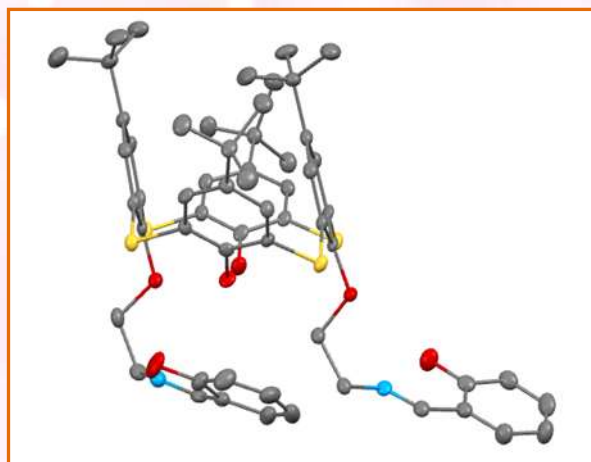
# Бутлеровские сообщения

№5, том 70. 2022



ISSN 2074-0212

рускоязычная печатная  
версия с 2009 года



International Edition in English from 2009 (Print):

***Butlerov Communications*** ISSN 2074-0948

International Edition in English from 2021 (Online):

***Butlerov Communications A***

Advances in Organic Chemistry & Technologies

***Butlerov Communications B***

Advances in Chemistry & Thermophysics

***Butlerov Communications C***

Advances in Biochemistry & Technologies

The logo for Butlerov Communications, consisting of the Cyrillic letters 'ВБ' in a stylized, blue, cursive font. The logo is enclosed in an orange rectangular border.

*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является  
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве с НФБ.

В 2022 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Казанский национальный исследовательский технологический университет,
6. Кемеровский государственный университет,
7. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
8. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
9. Пермская государственная фармацевтическая академия,
10. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
11. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
12. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
13. Самарский государственный технический университет,
14. Самарский государственный университет,
15. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
16. Саратовский государственный университет,
17. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
18. Тульский государственный университет,
19. Федеральное казенное предприятие “ГосНИИХП” (г. Казань),
20. Челябинский государственный университет.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

**Адрес редакции:**

*ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.*

**Контактная информация:**

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.ru](mailto:journal.bc@gmail.ru)

Интернет: <http://butlerov.com/>

*Свободная цена.*

*Тираж – менее 1100 шт.*

*Тираж отпечатан 31 мая 2022 г.*



## Экспериментальное исследование состава осадка сточных вод очистных сооружений г. Казани

© Гатин<sup>1+</sup> Булат Фанилевич, Шулаев<sup>1\*</sup> Максим Вячеславович, Рыкова<sup>2</sup> Людмила Николаевна

<sup>1</sup> Кафедра химической кибернетики. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: +7 (843) 231-40-10. E-mail: bulatgatin@outlook.com

<sup>2</sup> Лаборатория физико-химического анализа. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН. ул. Ак. Арбузова, 8. г. Казань, 420088.

Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 272-73-34. E-mail: lyudmila.rykova@iopc.ru

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** осадки сточных вод, активный ил, тяжелые металлы, почвы, загрязнение окружающей среды, гуминовый препарат, элементный анализ.

### Аннотация

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований состава механически обезвоженного биошлама. Утилизация обезвоженного биошлама заключается в вывозе и складировании его на иловых полях, что наносит ущерб окружающей природной среде и не отвечает современным экологическим требованиям. Существуют перспективные методы обработки и утилизации осадка, позволяющие снизить экономические затраты, освободить занятые под полигоны площади, а так же использовать осадок в хозяйственной деятельности в качестве нетрадиционного удобрения и структуранта почвы. Целью исследования являлось определение соответствия биошлама требуемым экологическим нормам для его дальнейшего использования. Объект исследования – обезвоженная на фильтр-прессах смесь осадка первичных отстойников и избыточного активного ила, отобранная с очистных сооружений МУП «Водоканал» г. Казани. Результаты анализа элементного состава показали высокое содержание в биошламе таких макроэлементов как кальций, калий, железо, магний. В результате сравнительного анализа агрохимических показателей было выявлено, что биошлам состоит преимущественно из органики, а также богат соединениями азота и фосфора. Содержание органического вещества в исследуемом биошламе превышает минимально необходимое значение в три раза, азота в 9.6 раз, фосфора в 5 раз. Исследование валового содержания тяжелых металлов и мышьяка показало, что содержание кадмия в биошламе превышено на 23%, а по всем остальным нормируемым элементам соответствует II группе осадков, согласно ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Однако проведенный анализ класса опасности осадка, показал, что он соответствует IV классу и относится к неопасным веществам и может легко утилизироваться биологическим методом. Таким образом, для дальнейшего использования необходимо проведение дополнительных мероприятий по нейтрализации ионов кадмия с применением гуминового препарата.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Гатин Булат Фанилевич, Шулаев Максим Вячеславович, Рыкова Людмила Николаевна.

Экспериментальное исследование состава осадка сточных вод очистных сооружений г. Казани.

*Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.70. №5. С.114-118. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-114.

или

Bulat F. Gatin, Maxim V. Shulaev, Lyudmila N. Rykova. Experimental study of the composition of sewage sludge from sewage treatment plants in Kazan. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.70. No.5. P. 114-118.

DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-114. (Russian)

### Введение

В процессе биологической очистки хозяйственно-бытовых и промышленных стоков значительная часть загрязнений задерживается и концентрируется в виде осадка. Осадки могут включать в себя грубые минеральные примеси, плавающую органику, взвешенные вещества, задерживаемые первичными отстойниками, избыточный активный ил вторичных отстойников. Осадки сточных вод являются крупнотоннажным отходом, их объем может достигать 1% от объема очищаемой сточной воды. Постоянный рост городов неизбежно приводит к увеличению водопотребления, а вместе с ним увеличивается и количество осадка.

Одним из наиболее привлекательных методов утилизации отходов, образующихся в процессе очистки сточных вод, является их использование в качестве органоминерального удобрения. Избыточный активный ил и осадки первичных отстойников содержат ценные органические вещества и богаты биогенными элементами. Основными компонентами осадков являются макро- и микроэлементы – азот, фосфор, калий, магний, кальций, цинк, марганец и другие, которые делают их сравнимыми по эффективности с традиционными удобрениями. Так же возможно использование осадков в качестве структуранта в процессах мелиорации истощенных, деградированных и загрязненных различными поллютантами почв, не входящих в сельскохозяйственное обращение. Однако, большие объемы, наличие ионов тяжелых металлов, органических веществ, способных к загниванию, а также патогенной микрофлоры влечет все большее ужесточение экологических требований к размещению таких осадков.

На очистные сооружения г. Казани ежедневно поступает 350 тыс. м<sup>3</sup> сточных вод. В процессе очистки образуется до 2500 м<sup>3</sup>/сут осадка и избыточного активного ила (влажностью 94-98%) их количество может существенно изменяться в связи с неравномерностью поступления стоков в разное время года. Сырой осадок совместно с уплотненным избыточным активным илом подается в аэрируемый железобетонный резервуар, в котором за счет барботажа происходит смешение и аэробная стабилизация. Обработанная таким образом смесь (биошлам) обезвоживается на фильтр-прессах до 75% влажности и вывозится на иловые поля.

Целью работы являлось исследование состава биошлама и определение его соответствия требованиям, предъявляемым к осадкам, с целью потенциальных возможностей применения его в качестве нетрадиционного органического удобрения и структуранта почв.

### Экспериментальная часть

Объект исследования – обезвоженная на фильтр-прессах смесь осадка первичных отстойников и избыточного активного ила с очистных сооружений г. Казани (МУП «Водоканал»).

Влажность осадка определяли гравиметрическим методом, рН-потенциометрически, содержание органического вещества – по Тюрину.

Определение зольности было выполнено методом сжигания высушенного АИ с известным содержанием сухого вещества в муфельной печи при 600 °С до постоянной массы.

Определение массовой доли элементов углерода (С), водорода (Н), азота (N) осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA». Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений и оценки полученных данных использовалось программное обеспечение Callidus 4.1.

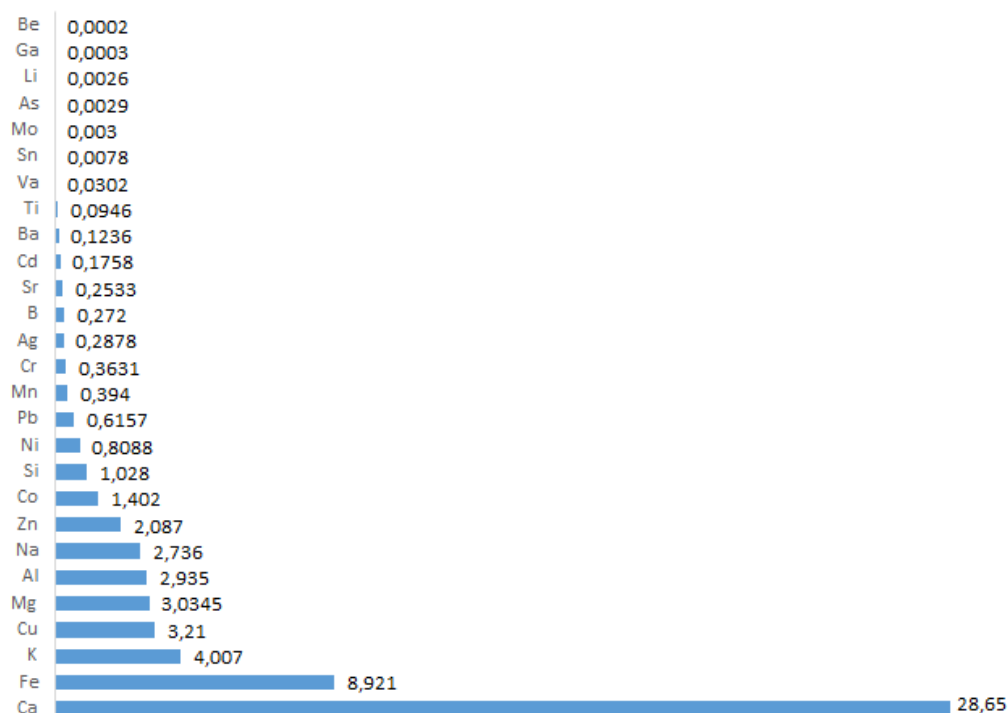
Определение элементного состава образцов осадка проводилось на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства «Shimadzu». Масса образца 5 мг. Условия измерений: трубка: Rh-анод (мощность 50 ватт), напряжение: 50 кВ, 15 кВ, ток; авто, атмосфера – воздух, измеряемый диаметр: 10 мм, время измерения: 100 с. Образец помещался на майларовую пленку (толщиной 6 мкм) кюветы для рентгенофлуоресцентного анализа, после чего кювета помещалась в прибор и проводилось измерение.

Определение класса опасности экспериментальным методом осуществляли согласно Приказа Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4.12.2014 №536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». По методикам ПНД Ф Т 14.1:2.3.13-06, ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.10-06 «Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*», ФР.1.39.2007.03221 «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости *Ceriodaphnia affinis*».

### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований, было выявлено, что осадки сточных вод г. Казани содержат ионы кальция, калия, магния, натрия, присутствие которых положительно влияет на метаболизм микроорганизмов, что будет способствовать утилизации данного отхода микробиологическим методом. Помимо этого, наличие катионов кальция и магния способствует повышению влагоёмкости почвы, ее структурности, снижает ее плотность, улучшая микроагрегатный состав (рисунок) [1, 2]. Однако, присутствие ионов тяжелых металлов, таких как кадмий, железо, никель, кобальт, будет оказывать ингибирующее воздействие на жизнедеятельность микрофлоры снижая активность почвенных ферментов, в частности дегидрогеназы и уреазы [3]. Накапливаясь

в почве ионы тяжелых металлов оказывают кумулятивный эффект. Нейтрализовать влияние тяжелых металлов можно путем добавления гуминового препарата, который будет оказывать нейтрализующее действие, за счет связывания ионов тяжелых металлов, что подтверждено другими авторами. Известно, что ионы тяжелых металлов оказывают негативное воздействие на биоту в виде ионов. При их связывании образуются комплексные соединения, которые практически не токсичны [4, 5].



**Рисунок.** Элементный состав осадков МУП «Водоканал» г. Казани, % сухого веса

Наибольшее содержание в осадке имеют ионы кальция, которые более чем в 3 раза превышают содержание ионов железа и более чем в 7 раз содержание ионов калия. Массовая доля других значительно меньше. Нужно отметить, что ионы калия являются жизненно важным элементом.

Для применения осадков сточных вод в качестве нетрадиционного удобрения и структуранта почвы, они должны удовлетворять требованиям, указанным в ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 и СанПиН 2.1.7.573-96.

Результаты исследования физико-химических свойств сырого и обезвоженного осадка представлены в табл. 1.

**Табл. 1.** Сравнение агрохимических показателей осадков МУП «Водоканал» г. Казани

Наименование	Жидкий осадок	Обезвоженный осадок	Норматив	
			СанПиН 2.1.7.573-96	ГОСТ Р 17.4.3.07-2001
Влага, % не более	96-98.8	76-81	82	-
Реакция среды, pH	7.0-8.0	7.0-8.0	5.5-8.5	5.5-8.5
Массовая доля органических веществ, % на сухое вещество, не менее	63.0	60.3	20	20
Массовая доля общего азота, % на сухое вещество, не менее	7.15	5.81	-	0.6
Массовая доля общего фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), % на сухое вещество, не менее	3.61	7.62	-	1.5

Как видно из представленных данных, для осадков сточных вод г. Казани характерно высокое содержание органического вещества, азота и фосфора. Это обусловлено преобладанием хозяйственно-бытовых стоков, поступающих на очистку (80%), над стоками с промышленных предприятий (20%). Все эти показатели превышают минимальные значения, необходимые для применения биошлама в качестве структуранта почвы.

По результатам анализа, установлено, что осадок сточных вод с избыточным активным илом состоит по большей части из органических веществ, что будет являться основным субстратом для микроорганизмов при утилизации осадка биологическим путем. Для дополнительной стимуляции роста микрофлоры и связывания подвижных форм тяжелых металлов представляется перспективной обработка осадка гуминовым препаратом.

**Табл. 2.** Содержание органической и минеральной части

Наименование	Зольность, % на сухой вес	Органическое вещество, % на сухой вес
Жидкий осадок	37.0	63.0
Обезвоженный осадок	39.7	60.3

**Табл. 3.** Допустимое валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка

Наименование металла	Концентрация, мг/кг сухого вещества, не более			Метод определения
	Обезвоженный осадок	СанПиН 2.1.7.573-96	ГОСТ Р 17.4.3.07-2001	
Свинец (Pb)	<100	1000	500	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36
Кадмий (Cd)	37±11	30	30	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02
Никель (Ni)	66±20	400	400	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02
Хром (Сг <sub>общ</sub> )	165±50	1200	1000	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36
Цинк (Zn)	943±236	4000	3500	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36
Медь (Cu)	164±41	1500	1500	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02
Ртуть (Hg)	1.38±0.69	15	15	ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98
Мышьяк (As)	20	20	20	РД-52.18.289-90
Марганец (Mn)	556±111	2000	–	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02

Как видно из табл. 3, по содержанию тяжелых металлов и мышьяка, биошлам удовлетворяет требованиям II группы по всем элементам, за исключения кадмия. В исследуемом осадке установлено превышение по кадмию на 23%. Высокая токсичность ионов кадмия затрудняет использование осадка для рекультивации почв. Однако, по другим показателям ионов тяжелых металлов превышений не обнаружено. Следовательно, перед дальнейшим использованием осадка требуется проведение дополнительных мероприятий по снижению концентрации ионов кадмия. Эту задачу можно решить путём дальнейшей обработки осадка биологически активными веществами, например, гуминовым препаратом.

В ходе анализа класса опасности водной вытяжки осадка на инфузориях была показана 100% выживаемость без разбавления, а на цериодафниях 100% выживаемость была выявлена при кратности разбавления в 7 раз. Согласно полученным данным этот биошлам соответствует IV классу и относится к неопасным веществам, не смотря на превышение в процентах по ионам кадмия, и может легко утилизироваться биологическим методом, структурировать почву и использоваться как органическое удобрение.

## Заключение

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показало возможность биоразложения механически обезвоженной смеси осадка и избыточного активного ила, а также перспективы его использования в качестве нетрадиционного удобрения и структуранта обедненных почв. Получен элементный состав, органическая составляющая. Выявлено, что превышения от нормы присутствуют лишь по кадмию, что не оказывает влияния на общий класс опасности биошлама, но требует проведения дополнительных мероприятий перед использованием осадка в качестве удобрения.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications C* [6].

## Выводы

1. Осадок сточных вод МУП «Водоканал» г. Казани богат биофильными микро- и макроэлементами Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu, Hg, As, Mn, необходимыми для роста и развития растений.
2. Содержание органических веществ в биошламе очистных сооружений г. Казани составляет 60.3%, что в три раза превышает минимально рекомендуемое значение. Высокое содержание органики служит субстратом для микроорганизмов при утилизации осадка мето-

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Гатин Б.Ф., Шулаев М.В., Рыкова Л.Н.  
дами биокомпостирования. Наличие доступных для растений форм азота и фосфора способствует повышению агрохимических свойств и делает перспективным применение биошлама в качестве структуранта для обедненных почв.

3. Проведено исследование элементного состава осадков МУП «Водоканал» г. Казани по ионам тяжелых металлов, которое установило превышение от нормы по кадмию на 23%, что выявило потребность в проведении дополнительных мероприятий по снижению его содержания в осадке, для его дальнейшего использования.
4. Установлен IV класс опасности смеси осадка сточных вод и избыточного активного ила осадков МУП «Водоканал» г. Казани, что данный биошлам относится к неопасным веществам.

### Литература

- [1] Денисов Е.П., Бурлака М.В., Сураев Д.В., Скачков Н.В. Использование осадков сточных вод в качестве биомелиорантов. *Экология промышленности России*. 2007. №2. С.12-14. ISSN: 1816-0395
- [2] Белюченко И.С. Отходы быта и производства как сырье для подготовки сложных компостов. Монография. *Краснодар: КубГАУ*. 2015. 405с.
- [3] K. Chander, P.C. Brookes, S.A. Harding. Microbial biomass dynamics following addition of metal-enriched sewage sludges to a sandy loam. *Soil Biology & Biochemistry*. 1995. No.27. P.1409-1421.
- [4] Трегубова П.Н., Копчик Г.Н., Степанов А.Л., Степанов А.А., Корнеечева М.Ю., Куприянова Ю.В. Влияние гуминовых препаратов на свойства деградированных почв техногенных пустошей. *Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева*. 2019. С.129-149. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-97-129-149>
- [5] Чердакова А.С., Гальченко С.В. Результаты экспериментальной оценки влияния гуминовых препаратов на содержание подвижных форм тяжелых металлов в загрязненной серой лесной почве. *Фундаментальные исследования*. 2015. №2-3. С.504-508. ISSN: 1812-7339

## Experimental study of the composition of sewage sludge from sewage treatment plants in Kazan

Bulat F. Gatin,<sup>1+</sup> Maxim V. Shulaev,<sup>1\*</sup> Lyudmila N. Rykova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Cybernetics. Kazan National Research Technological University» K. Marx St., 68. Kazan, 420015. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 (843) 231-40-10. E-mail: bulatgatin@outlook.com

<sup>2</sup> Laboratory of Physical and Chemical Analysis. A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Akad. Arbuzov St., 8. Kazan, 420088. Tatarstan Republic. Russia. Phone: +7 (843) 273-73-34. E-mail: bulatgatin@outlook.com

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** sewage sludge, activated sludge, heavy metals, soil, environmental pollution, humic preparation, elemental analysis.

### Abstract

This article presents the results of experimental studies on the composition of mechanically dewatered biosludge. Disposal of the dewatered bioslime consists in removing and storing it on the sludge fields, which is detrimental to the environment and does not meet the modern environmental requirements. There are promising methods of sludge treatment and utilization, which can reduce economic costs, free up the landfill areas, as well as use sludge in economic activities as a non-traditional fertilizer and soil structurant. The aim of the research was to determine whether the bioslime meets the required ecological standards for its further use. The object of the study is a dewatered-on filter presses mixture of primary sedimentation tanks sludge and excessive activated sludge, selected from the treatment facilities of MUP "Vodokanal" of Kazan city. The results of elemental composition analysis showed a high content of such macroelements as calcium, potassium, iron, magnesium in the biosludge. As a result of comparative analysis of agrochemical indicators, it was found that the bioslime consists mainly of organic matter, as well as rich in nitrogen and phosphorus compounds. The content of organic matter in the studied organic sludge exceeds the minimum required value three times, nitrogen 9.6 times, phosphorus 5 times. Analysis of the total content of heavy metals and arsenic showed that cadmium content in the biosludge exceeded by 23%, while all other regulated elements corresponded to the II group of sediments, according to GOST P 17.4.3.07-2001. However, the analysis of the hazard class of the sludge showed that it corresponds to the IV class and refers to non-hazardous substances and can be easily disposed by biological method. Thus, for further use it is necessary to carry out additional measures to neutralize cadmium ions with the use of humic preparation.