

УДК 628.336.098.4+631.879.25/32

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОСУЛЬФИДНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Е. Ю. Черныш, аспирант;

Л. Д. Пляцук, д-р техн. наук, профессор,

Сумский государственный университет, г. Сумы,

E-mail: liza_chernish@mail.ru

При исследовании процесса биогенного осаждения ионов тяжелых металлов (ТМ) в качестве органического субстрата для развития сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) были взяты осадки городских сточных вод. В качестве минеральной добавки для проведения биосульфидной обработки в осадки вносили малорастворимые сульфурсодержащие отходы - фосфогипс. Фосфогипс является источником сульфатов, необходимых для роста СВБ и кальция для более эффективного извлечения ТМ с их органоминеральных комплексов, с дальнейшим осаждением биогенным сероводородом в процессе биосульфидной обработки. Установлены закономерности роста СВБ на малорастворимом сульфате. После обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются, и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов: сульфиды железа (марказиты), никеля, хрома и т.д. Таким образом, происходит связывание ТМ в недоступную для растений форму. Полученные данные свидетельствуют об эффективности извлечения тяжелых металлов из сброженной смеси осадков предложенным методом.

***Ключевые слова:** биосульфидная обработка, тяжелые металлы, осадки сточных вод, фосфогипс, результаты исследований.*

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Приостановление деградационных процессов в черноземных почвах Украины и повышение их эффективного плодородия является важнейшим вопросом современности. В результате упадка животноводства в сельском хозяйстве ощущается острая нехватка органических удобрений, что приводит к интенсивной дегумификации и ухудшению агрофизических свойств почв. Между тем, на очистных сооружениях коммунальных предприятий скапливается большое количество осадков сточных вод (ОСВ), которые имеют высокую удобрительную ценность. Отсутствие технологии утилизации осадков приводит к перегрузке территорий очистных сооружений и загрязнения окружающей среды. При использовании осадков сточных вод, компостов на их основе в качестве удобрения в почвах увеличивается содержание органического вещества, азота, фосфора, других макро- и микроэлементов. Под действием осадков, как правило, снижается кислотность почв, увеличивается их влагоемкость, что особенно важно для почв легкого гранулометрического состава. Улучшаются тепловой, водный и воздушный режимы почв, возрастает их биологическая активность. Однако повышенное содержание тяжелых металлов (ТМ) вызывает необходимость проведения предварительной обработки ОСВ, их детоксикацию. Ионы ТМ (Fe, Mn, Zn, Cr, Pb, Co, Cu и др.) взаимодействуют с органическими хелатообразующими или комплексобразующими соединениями, полисахаридами, жирными

кислотами, аминокислотами [1]. Это создает условия для вертикальной и горизонтальной миграции металлов в почве при внесении ОСВ.

Ведутся разработки новых методов обработки (обезвреживание, обезвоживание) с последующей утилизацией ОСВ. Каждый из известных направлений вызывает дискуссии и требует детального регламентирования [1-3]. Значительное количество исследований ведется в направлении анаэробного сбраживания осадков с образованием удобрения и производством биогаза. Но такая обработка не обеспечивает удаления тяжелых металлов до допустимых норм для ОСВ, которые попадают на городские очистные сооружения вместе со сливными стоками и промышленными сточными водами.

Следовательно, важным аспектом является разработка биотехнологических производств конверсии таких органических осадков. Целью данной работы является экспериментальное обоснование эффективности биосульфидной обработки ОСВ совместно с гипсовыми отходами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы и методы исследования

Объектом исследования были образцы ОСВ-избыточного активного ила и органических осадков из площадки складирования городских очистных сооружений г. Сум, а также образцы фосфогипса - отхода производства ОАО «Сумыхимпром» и образцы сброженной смеси ОСВ.

Характеристика осадков сточных вод

Органические осадки и избыточный активный ил биологических очистных сооружений включает три составляющие [1]: биологическую (микроорганизмы, простейшие, водоросли, грибы); органическую (нуклеиновые и аминокислоты, белки, полисахариды, гумусовые кислоты и др.); неорганическую (гидроксиды, фосфаты, карбонаты, силикаты и т. д.), каждая из которых способна связывать ионы ТМ из водных сред.

При складировании осадков на иловых площадках очистных сооружений вследствие минерализации и окисления кислородом воздуха органического вещества осадков его содержимое постепенно уменьшается с увеличением срока хранения. Поэтому для проведения исследований используются два вида осадков: органические осадки сточных вод с минимальным сроком хранения (до полугода) или фугат – сырой осадок с первичных отстойников совместно с избыточным илом, что позволит максимально использовать питательные вещества и органическое вещество, содержащиеся в его составе. Влажность сбраживаемой смеси ОСВ составила 96 %.

Для металлов-халькофилов характерно осаждение в виде комплексации органическим веществом. Эти взаимодействия – важный механизм закрепления ТМ в органогенных осадках и почвах. Реакции в окислительных условиях приводят к окислению органического вещества, что провоцирует сопутствующий выход тяжелых металлов в почвенный раствор.

ТМ присутствуют в водном растворе и твердой фазе илов и осадков в составе самых различных соединений: в ионной форме, в форме растворимых и нерастворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, в сорбированной по ионному механизму на глинистых минералах и гумусовых веществах в форме. ТМ связаны по механизму комплексообразования с функциональными группами гумусовых кислот и других органических компонентов ОСВ, входят в состав растительных тканей, а также в состав микроорганизмов. ТМ являются неотъемлемой составляющей минеральных фаз ОСВ: глинистых минералов, оксидов и гидроксидов железа и алюминия, карбонатов кальция и магния.

Таблица 1 - Содержание химических элементов в образцах избыточного активного ила и осадка сточных вод с площадок складирования, мг/кг (г. Сумы)

Химический элемент	Содержание в образце избыточного активного ила, мг/кг	Содержание в образце органических осадков сточных вод, мг/кг
Al	158880	117070
Si	669230	541970
Co	61	не обнаружено
P	4450	49640
K	40111	24610
Ca	17790	53380
Cr	197	217
Fe	784	15497
Ni	353	не обнаружено
Cu	1878	1335
Zn	550	1250
Mn	не обнаружено	289

Характеристика фосфогипса

В качестве акцепторов электронов для проведения процесса сульфатредукции к осадкам добавляют сульфурсодержащие отходы химической промышленности.

Фосфогипс является многотоннажным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты. Он состоит в основном из дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и содержит примеси фосфата, который не разложился, фосфорнокислых солей и силикатов. Количественное содержание примесей зависит от минерального состава исходного сырья, отлаженности производства и исправности аппаратуры, технологической дисциплины и т. п. (табл. 2.)

СВБ растут при наличии в среде не менее 2000 мг сульфатов на литр [4]. Растворимость фосфогипса при 35 °С составляет 2100 мг на литр воды.

Таблица 2 - Состав фосфогипса

Химический элемент	Содержание в образце фосфогипса, мг/кг
Si	179180
P	45280
Ca	387320
S	388220

Использование неорганических малорастворимых гипсовых отходов промышленных производств, в частности фосфогипса, в процессе обработки ОСВ имеет следующие преимущества: дешевая сырьевая база; широкая распространенность отходов данного вида; обогащение осадков микроэлементами, соединения серы, которые содержатся в отходах, могут свободно использоваться СВБ как минеральный субстрат для их роста и образования сероводорода, что обусловлено высоким средством микробных клеток в сульфат/сульфит ионах, снижение техногенного нагрузки гипсовых отходов на окружающую среду. Заметим, что целесообразно использовать отходы IV класса опасности, то есть малоопасные. Они не содержат высокотоксичных веществ, которые могут повредить нормальному функционированию группировки микроорганизмов в анаэробном биореакторе. Их применение позволит переделать ОСВ в экологически чистый продукт.

Лабораторный стенд

Экспериментальная установка состоит из анаэробного биореактора, который термостатируется в инкубатор, сконструированный для данной экспериментальной работы.

Биореактор - анаэробная камера брожения объемом $V_1 = 3 \text{ дм}^3$, рабочий объем не превышал 7/10 общего объема. Это стеклянная цилиндрическая емкость, покрытая алюминиевой фольгой для исключения попадания внутрь света и предотвращения роста фотосинтезирующих сероокисляющих бактерий. В нижней части корпуса биореактора находилось отверстие для отвода части сброживаемого субстрата через трубку для анализа, выгрузку сброженного субстрата производят градуированным стаканом. Для обеспечения герметичности верхняя часть биореактора плотно закрывалась резиновой пробкой, в которой был установлен патрубок для отвода газовой фазы в ацетатную ловушку для осаждения сероводорода ацетатом цинка в виде нерастворимого сульфида. Это качественная реакция на присутствие в газовой фазе сероводорода. Режим работы биореактора – периодический.

В инкубаторе поддерживался мезофильный температурный режим (36°C). Процесс велся до прекращения выхода газовой фазы – отсутствие процесса барботирования в ацетатной ловушке.

Методы исследования

Рентгendifракционные исследования структуры материала были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», www.bourestnik.spb.ru). Система автоматизации ДРОН-4-07 основана на микропроцессорном контроллере, который обеспечивает управление гониометром ГУР-9 и передачу данных в цифровом виде на ПК.

При съемке использовалось излучение CuK (длина волны $0,154 \text{ нм}$), фокусировка по Брэггу-Брентано -2 (2 – брэгговский угол). Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ . Съемка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации (скорость $1^\circ/\text{мин}$), диапазон углов 2θ от 15° до 105° .

При фокусировке по Брэггу-Брентано фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора расположены на окружности гониометра, в центре которой находится плоский образец. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра, причем угловая скорость вращения детектора вдвое больше скорости вращения образца. Кванты рентгеновского излучения, дифрагированного от образца, преобразуются блоком детектирования в электрические импульсы, которые с выхода блока детектирования подвергаются усилению, амплитудной дискриминации и далее используются в качестве информационного сигнала для измерения и регистрации скорости счета импульсов рентгеновского излучения [5].

Экспериментальные результаты передавались непосредственно в программный пакет поддержки эксперимента DifWin-1 (ТОО «Эталон ПТЦ») для предварительной обработки. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Контроль pH проводился с интервалом в сутки с помощью рХ-метра рХ-150 (ионометр) (Беларусь) с электродом стеклянным комбинированным «ЭКС-10603». Предел допускаемой основной погрешности прибора $\pm 0,05$ единиц pH. Калибровку прибора производили с использованием стандарт-титров для рН-метра: раствора калия фосфорнокислого однозамещенного $0,025 \text{ М}$, $\text{pH}=6,86$ (ГОСТ 8,135-74); раствора калия фталиево-кислого $0,05 \text{ М}$, $\text{pH}=4,001$ при $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ (ГОСТ

8.134-98); раствора тетраоксалата калия 0,05 М, рН=1,644 при +20 °С (ГОСТ 8.134-98).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов исследования фазовой структуры исходных и сброженных ОСВ

В результате анализа спектров была получена информация о формах нахождения ТМ в исходных и смеси сброженных ОСВ.

В исходных ОСВ (рис. 2 и 3) соединения железа присутствовали в виде железа фосфат гидроксида – $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$, а соединения алюминия, кремния – в виде двухслойного гидратного комплекса потазиума с октаэдрическим расположением молекулы $\text{H}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.73}(\text{SiO}_2)_{0.37}(\text{P}_2\text{O}_5)_{2.98}\text{H}_2\text{O}$ (осадок) и анорзита – $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (ил). В минеральной части исходных ОСВ в структуру анорзита и потазиума входили ТМ, например, соединения вида $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{O}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

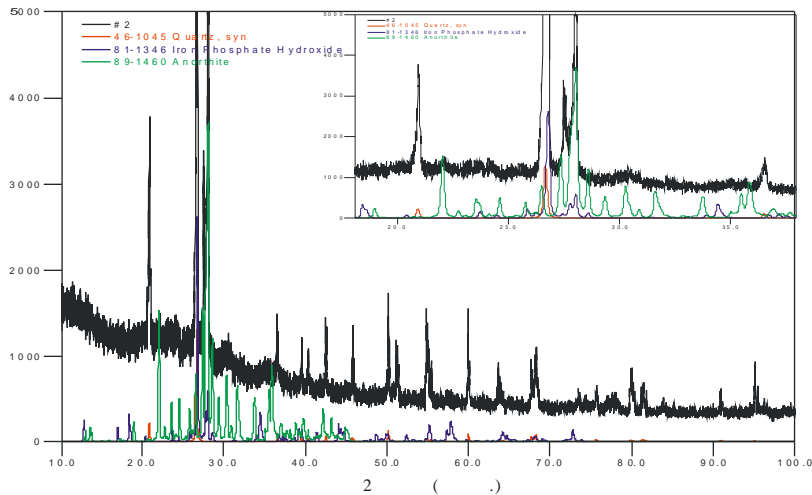


Рисунок 2 – Спектр минеральной составляющей активного ила

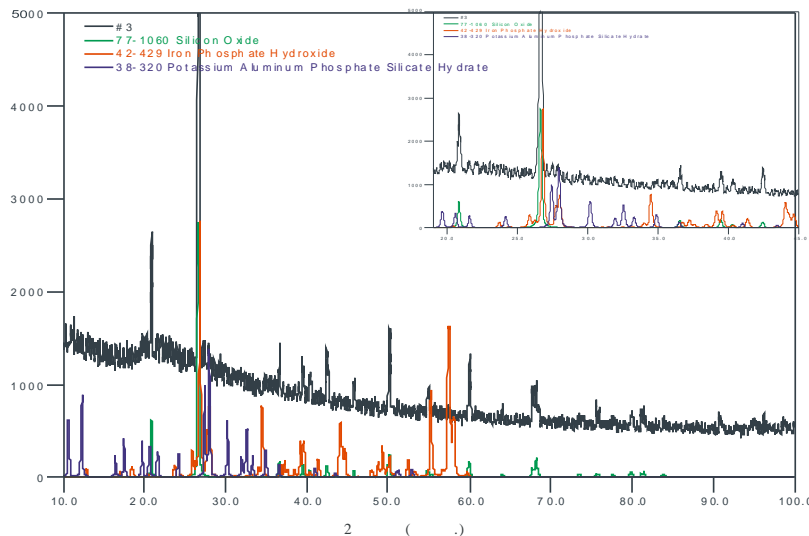


Рисунок 3 - Спектр минеральной составляющей осадков с площадки складирования

В конце периода биосульфидной обработки частицы ОСВ приобрели черную окраску и характерный запах разложившихся органических остатков. После фильтрации, отделения жидкой фракции от твердой был получен продукт биоконверсии, который в высушенном виде приобрел серовато-коричневый оттенок.

Спектр минеральной составляющей сброженных ОСВ (смеси избыточного активного ила и осадков с площадки складирования в соотношении 1:1) представлен на рисунках 4, 5 и 6.

Выявлены основные компоненты минеральной составляющей (рис. 4 и 5), среди которых можно выделить: кварц - SiO_2 ; гидроксид калия (потасиум гидроксид) - KOH и потасиум гидроген фосфат гидрат - $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; брусит - $\text{Ca PO}_3(\text{O H})_2 \text{H}_2\text{O}$, который накладывается по фазовому спектру на остаточный гипс (оставшийся в ОСВ после внесения фосфогипса); кальцид - CaCO_3 ; оксид фосфора - P_2O_5 ; сульфат аммония (маскагнит); ТМ находятся в форме сульфидов (рис. 6).

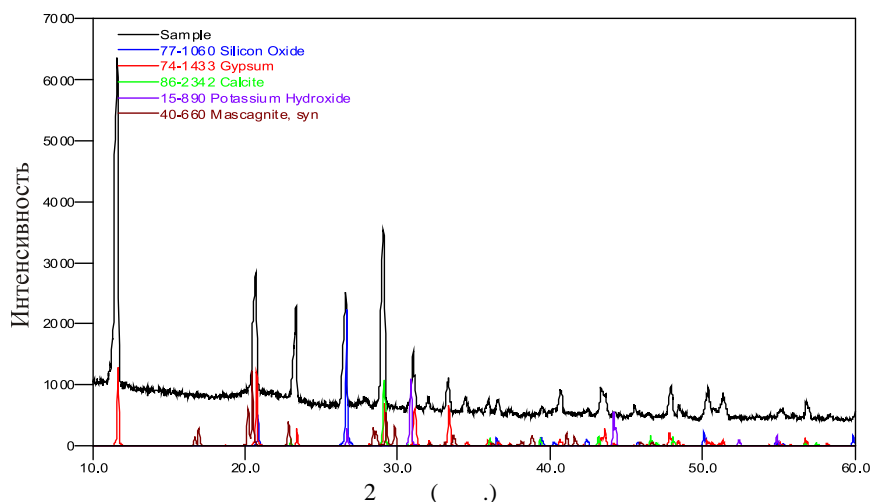


Рисунок 4 - Спектр минеральной составляющей сброженных ОСВ (основная составляющая)

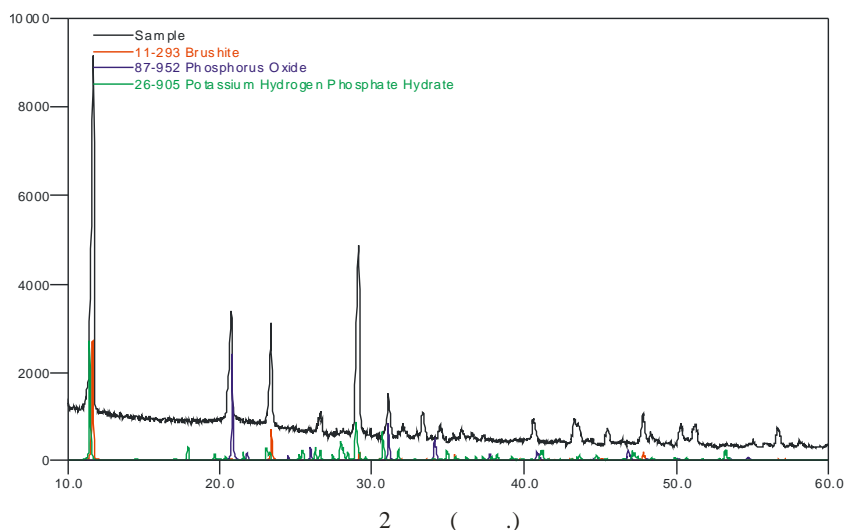


Рисунок 5 - Спектр минеральной составляющей сброженных ОСВ (соединения фосфора)

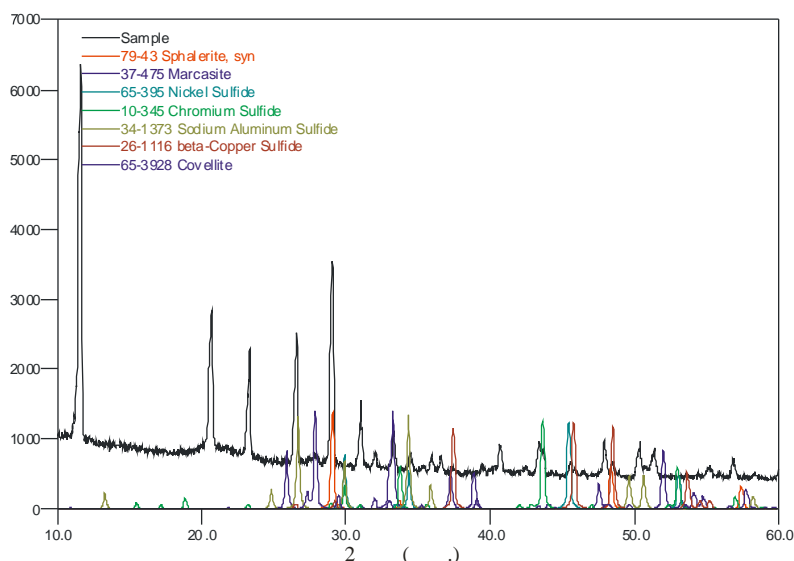
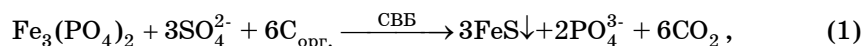


Рисунок 6 - Спектр минеральной составляющей сброженных ОСВ (соединения тяжелых металлов)

Таким образом, вследствие биосульфидной обработки в сброженных отходах произошли существенные биохимические трансформации минерально-органической составляющей. Рассмотрим их более детально.

В процессе биохимической сульфатредукции произошло биологическое восстановление фосфатов. Упрощенно реакцию, которая описывает механизм микробиологической редукции, осуществляемой СВБ, можно описать следующим образом [6]:



где $\text{C}_{\text{орг}}$ - органический субстрат.

Вследствие биосульфидной обработки ОСВ фосфаты железа разрушаются, и происходит образование нерастворимого сульфида железа, который не доступен для растений (рис. 6). Освободившиеся фосфат-ионы химически связываются с кальцием, а также образовывается P_2O_5 . ОСВ обогащаются легко усвояемой растениями формой фосфора. Следовательно, улучшаются удобрительные свойства готового продукта, и происходит его детоксикация.

ТМ, образующие соли с соединениями органической составляющей ОСВ по механизму ионного обмена на поверхности кальцийсодержащего материала, например, фосфогипса, обменивались на ионы кальция.

Следовательно, это ведет к образованию соединений кальция с органическими и минеральными структурами ОСВ, а ионы ТМ освобождаются в иловый раствор, где взаимодействуют с биогенным сероводородом.

Также протекает реакция с образованием карбоната кальция

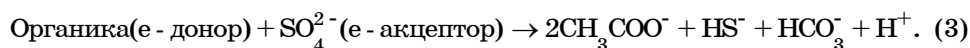


Карбонат кальция применяется в сельском хозяйстве для устранения избыточной кислотности почв (на почвах с рН ниже оптимального). Под влиянием известкования ускоряется минерализация органических удобрений, и повышается коэффициент использования питательных веществ растениями. Следовательно, улучшаются органоминеральные характеристики готового продукта.

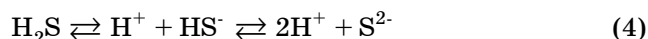
В процессе биосульфидной обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются, и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов (рис. 6): сульфиды железа (марказит), цинка (сфалерит), меди (ковеллит), никеля, хрома и т.д. Таким образом, происходит связывание ТМ в недоступную для растений форму, так как перенос по корневой системе характерен для водорастворимой и обменной форм металлов. Происходит не физическое удаление ТМ, а их биохимическое связывание.

Рассмотрим химизм процесса биохимического осаждения ТМ.

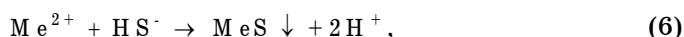
В течение определенного времени в биореакторе происходит взаимодействие СВБ и субстрата (смеси ОСВ и фосфогипса), что сопровождается образованием сероводорода:



Сероводород в водной среде диссоциирует на ионы водорода и серы в две ступени:



со следующим взаимодействием с ионами металлов. Химические реакции, происходящие в осадках схематично можно записать в виде



где Me – общее обозначение ионов ТМ; MeS – общее обозначение сульфидов ТМ.

Сероводород легко реагирует с растворенными металлами с образованием нерастворимых сульфидных минералов (ковеллит, сфалерит, пирит и т. д.).

Следует отметить, что произведение растворимости (ПР) MeS значительно ниже, чем ПР других форм нахождения металлов, таких, как гидроксиды, карбонаты, фосфаты или гуматы (рис. 7) [7]. Следовательно, осаждение ионов ТМ в форме сульфидов наиболее эффективный способ обезвреживания ОСВ.

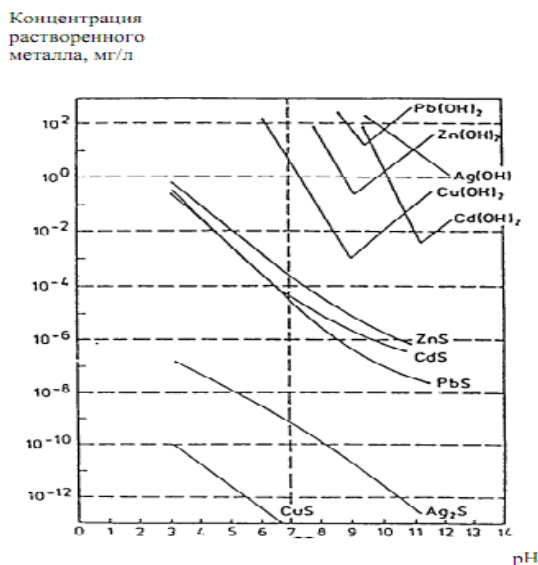


Рисунок 7 - Растворимость сульфидов и гидроксидов металлов

Анализ результатов исследований pH системы и длительности периода брожения

Сбраживание смеси ОСВ проводилось до полного прекращения выхода газовой фазы из биореактора. В лабораторной установке первоначально анаэробные условия не создавались. Гетеротрофные аэробные микроорганизмы использовали кислород в среде биореактора, что привело к естественному формированию анаэробноа, в котором СВБ начинали развиваться. СВБ, как известно [4], склонны к лаг-фазе или периоду адаптации при переводе на новые условия роста. Поэтому не является неожиданным, что мало сульфида образовывалось в системе в течение первой недели роста, что подтверждается визуальным наблюдением за осаждением сероводорода в ацетатной ловушке. Период сбраживания составил 21 сутки.

По данным [7], СВБ культивируются в широком интервале pH (4,1–9,9). Следует отметить, что большинство авторов [4, 8–14] исследовали процесс сульфидогенеза при значениях pH не менее 7, обозначив в своих работах оптимальные значения pH для роста СВБ в интервале от 7 до 8.

Развитие СВБ в щелочных условиях обусловлено наличием на поверхности мембраны фермента – периплазматической гидрогеназы (H_2 :цитохром-с₃-оксидоредуктаза), который обеспечивает работу протонной помпы. При этом ион водорода выбрасывается наружу, а внутри клетки среда становится щелочной до pH 9 [15].

В анаэробный биореактор подавалась смесь ОСВ со значением pH=8,00.

Исходя из динамики pH, можно сделать ряд допущений.

После полного окисления органических веществ микробным сообществом происходит активное выделение углекислого газа [8]. Углекислый газ растворяется с образованием угольной кислоты, и pH системы снижается [8], что наблюдалось на 9-е сутки, pH снизилось до 6,50. Происходит это в соответствии с принципом Ле Шателье в результате смещения равновесия при поглощении растворенного углекислого газа



Как только произошло это снижение, pH сульфид становится менее растворим и большая его часть выходит из системы в виде сероводорода, что подтверждается увеличением интенсивности осаждения H_2S в ацетатной ловушке в форме сульфида цинка (белые хлопья) (рис. 8). Каждый моль сероводорода, который оставляет жидкую фазу, соответственно удаляет два моль ионов водорода из системы и стимулирует увеличение pH. Удаление ионов водорода из раствора и соответствующее повышение pH до 7,00 происходили медленно (рис. 9).



Рисунок 8 - Ацетатная ловушка с осажденным в виде сульфида цинка (белый осадок) сероводородом

Со временем снижение pH становится все медленнее и переходит в область со стабильным уровнем pH (рис. 9). Уровень pH составлял 6,65 на 21-е сутки, выделение газовой фазы прекратилось.

Выделение сероводорода наблюдалось при значениях pH=6,50, что свидетельствует об адаптации СВБ к условиям среды и эффективному

использованию малорастворимого минерального субстрата (добавки фосфогипса).

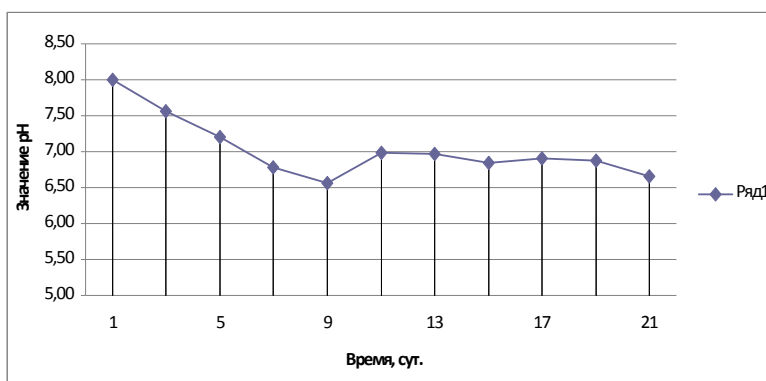


Рисунок 9 – Изменение pH в системе

Следует отметить, что, исходя из ПР MeS при разных значениях pH (рис. 9), процесс биосульфидной обработки в промышленных масштабах целесообразно осуществлять при pH = 7,00-7,50 для обеспечения наиболее глубокого и полного биохимического удаления ТМ.

ВЫВОДЫ

При исследовании процесса биогенного осаждения ионов ТМ в качестве органического субстрата для развития СВБ были взяты осадки городских сточных вод. В качестве акцепторов электронов для проведения процесса сульфатредукции в осадки вносили малорастворимые сульфурсодержащие отходы - фосфогипс.

Экспериментальная установка состояла из анаэробного биореактора, который термостатировался в инкубатор. Выделение сероводорода наблюдалось при значениях pH=6,50, что свидетельствует об адаптации СВБ к условиям среды и эффективному использованию малорастворимого минерального субстрата (добавки фосфогипса).

При проведении процесса биосульфидной обработки pH системы целесообразно поддерживать в диапазоне от 7,00 -7,50 для обеспечения наиболее глубокого и полного биохимического удаления ТМ.

В процессе биосульфидной обработки органические хелатокомплексы с ТМ разрушаются, и образуются устойчивые соединения сульфидов металлов: сульфиды железа (марказиты), никеля, хрома и т.д. Таким образом, происходит связывание ТМ в недоступную для растений форму, так как перенос по корневой системе характерен для водорастворимой и обменной форм металлов. Происходит не физическое или механическое удаление ТМ, а их биохимическое связывание. Понижается миграционная способность металлов. Было отмечено биохимическое восстановление фосфатов. Освободившиеся фосфат-ионы химически связываются с кальцием, а также образовывался P_2O_5 . Следовательно, улучшаются удобрительные свойства готового продукта.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОСУЛЬФІДНОЇ ОБРОБКИ ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД

Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук,
Сумський державний університет, м. Суми

Для дослідження процесу біогенного осадження іонів важких металів (ВМ) як органічний субстрат для розвитку сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) були взяті осади міських стічних вод. Як мінеральну добавку для проведення біосульфідної обробки в осади вносили малорозчинні сульфуремісні відходи - фосфогіпс. Фосфогіпс є джерелом

сульфатів, необхідних для росту СББ і кальцію для більш ефективного вилучення ВМ з їх органомінеральних комплексів з подальшим осадженням біогенним сірководнем. Встановлено закономірності росту СББ на малорозчинних сульфатах. Після обробки органічні хелатокомплекси з ВМ руйнуються та утворюються стійкі сполуки сульфідів металів: сульфід титану, заліза (марказиту), нікелю і т.д. Таким чином, відбувається зв'язування ВМ у недоступну для рослин форму. Отримані дані свідчать про ефективність вилучення ВМ із осадів запропонованим методом.

Ключові слова: біосульфідна обробка, важкі метали, осади стічних вод, фосфогіпс, результати досліджень

RESEARCH EFFICIENCY OF SEWAGE SLUDGE BIOSULPHIDOGENIC TREATMENT

E. Chernish, L. Plyatsuk, DSc., Prof.

Sumy State University

Rymskiy-Korsakov St., 2, 40007, Sumy, Ukraine.

E-mail: liza_chernish@mail.ru

This study was conducted to investigate the anaerobic digestion with the sedimentation of heavy metals (HM) by biogenic hydrogen sulfide. The organic substrate for the cultivation of sulphate-reducing bacteria (SRB) was sewage sludge. The sulphur content insoluble waste - phosphogypsum was taken as the mineral supplements. Phosphogypsum is a source of sulphate is required for SRB growth and calcium for more efficient biochemical removing of HM from organic complexes during biosulphidogenic treatment. The specific of SRB growth on the insoluble sulphate was studied. After treatment with organic helatocomplexes with HM were destroyed and form stable compounds of metal sulphides: sulphides iron (marcasites), nickel, chrome and etc. Thus, HM were transformations to the unavailable form for plants. The experimental date was confirmed the efficiency proposed method of HM removing from the fermented sewage sludge mixture.

Key words: biosulphidogenic treatment, heavy metals, sewage sludge, phosphogypsum, research

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зыкова И. В. Обеззараживание избыточных активных илов и осадков от тяжелых металлов: автореф. ... д-ра. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2008. – 32с.
2. Глушанкова И. С. Детоксикация осадков сточных вод биологических очистных сооружений // Чистый город. – 2009. – № 1 (45). – С. 37-41.
3. Котюк, Ф. О. Зниження рівня екологічно небезпечного впливу осадів міських стічних вод на навколишнє середовище: автореф. ... канд. техн. наук. – Харків, 2006. – 26 с.
4. Карначук О. В. Образование и растворение серосодержащих минералов сульфатредуцирующими бактериями : дис.... д-ра биол. наук : 03.00.07 “Микробиология”. – Томск, 2006. – 200с.
5. Лиопо В. А. Рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие / В. А. Лиопо, В. В. Война.– Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.
6. J. Suschka, A. Machnicka, S. Poplawski. Phosphates recovery from iron phosphates sludge. Environ. Technol., 22 (2001) 1295–1301.
7. Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем = Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water – Suspended Substance – River Ecosystems Sludge: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с. – (Сер. Экология. Вып. 62).
8. Gerardi, Michael H. The microbiology of anaerobic digesters. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Printed in United States of America. 2003. – 188 pp.
9. Хусаинов М. А., Хебникова Т. Д., Смирнов Ю. Ю., Хлебникова И. В., Шевченко А. М. Биологическая очистка сульфатсодержащих стоков. Оптимизация состава питательных сред для культивирования сульфатовосстанавливающих бактерий // Материалы конференции. Фундаментальные исследования, № 2, 2008. – С. 100.
10. Смирнов Ю. Ю., Хебникова Т. Д., Хлебникова И. В., Кирсанова Т. В. Очистка модельных растворов сточных вод сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ) и выбор условий их культивирования // Химия и химическая технология. – 2009. – Том 52, Вып. 7, – С. 115-118.
11. N. E. Ristow, S. W. S temann, M. C. Wentzel, G. A. Ekama and R. E. Loewenthal. Considerations for the use of primary sewage sludge and sulfate-reducing bacteria for the treatment of sulfate-rich wastes // Proceedings of the 2004 Water Institute of Southern Africa (WISA) Biennial Conference 2. 26 May 2004 Produced by: Document Transformation Technologies. Organised by Event Dynamics. Pp. 1533-1540.

10. Casimir Harerimana, Amira Ouali, Hugues Jupsin, Jean-Luc Vassel. Modelling of bacterial sulfate reduction in anaerobic ponds: kinetic investigations//Australian Water Association, 2011. Электронная версия: <http://hdl.handle.net/2268/100019>
11. Alper Bayraktar, Erkan Sahinkaya, Murat Gungor, Sinan Uyanik, A. Dilek Atasoy. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater// Bioresource Technology 100 (2009) 4354–4360.
12. Sulaiman Al-Zuhair, Muftah H El-Naas, Huda Al-Hassani. Sulfate inhibition effect on sulfate reducing bacteria// J Biochem Tech (2008) 1(2):39–44.
13. , 1987. – 283 .

Поступила в редакцию 8 октября 2012 г.