

ПРО МОЖЛИВОСТІ ВТОРИННОГО ВИКОРИСТАННЯ СТІЧНОЇ ВОДИ БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ

Першина К. Д.¹, Бистрик О. В.¹, Бойчук О. В.¹, Гайдай О. Г.¹, Ляшевський О. І.¹, Перинська Н. І.¹, Коваль Л. Б.¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, 03142, пр-т акад. Палладіна 32/34, Київ, Україна

*e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Проведено аналіз загальних фізико-хімічних показників та вмісту важких металів стічних вод біоенергетичного комплексу. Встановлено, що швидкість осідання завислих часток у стічній воді залежить від розташування полів фільтрації зі стічною водою від джерела забруднення. Біля джерела спостерігається максимальне перевищення кількості зважених часток із мінімальною швидкістю осадження.

У всіх пробах стічної води показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів. Таким чином, цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, бо вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Також для цієї води застосування біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів є мало-ефективним. Наявність комплексу макро- та мікроелементів у стічних водах у поєднанні з високим вмістом органічних речовин (гумусу та сульфокислот) може бути підставою для їхнього використання як сировини для виробництва добрив.

Ключові слова: біоенергетичний комплекс, стічна вода, важкі метали, гумус, добрива.

ВСТУП. Використання біоенергетичних комплексів є сучасним напрямком розвитку світового агробізнесу. В Україні тільки за рахунок використання відходів сільськогосподарства можна замінити 9 млрд кубометрів газу щорічно. За середньої врожайності енергетичних культур 11,5 млн тонн на рік на 1 млн га можна замінити до 5,5 млрд кубометрів газу [1]. Але експлуатація біоенергетичних комплексів (БЕК) призводить до високого рівня виробництва відходів, що значно погіршує рівень життя

населення в районах його розташування. Це насамперед пов'язано з наявністю неприємного запаху, шкідливих речовин у повітрі та забрудненням підземних водних горизонтів, що є наслідком накопичення стічних вод та мулових відходів, особливо при використанні полів фільтрації. З другого боку, в стічних водах фіксують велику кількість натрію та калію, що може бути дуже ефективним при використанні їх у рослинництві [2]. Також наявність металів, таких як кальцій, магній у супроводі

великої кількості органічних сполук та мікродомішок деяких важких металів (мідь, кобальт, цинк, манган та нікель) можна розглядати як основу для виробництва добрив для деяких сільськогосподарських культур [3]. Але використання стічних вод як добрив обмежується наявністю інших токсичних металів, насамперед кадмію, свинцю та стронцію, а також миш'яку, які часто присутні в продуктах спалювання рослинної сировини [4, 5]. Тому встановлення можливості вторинного використання стічних вод біоенергетичного комплексу як добрив першою чергою зосереджено на встановленні вмісту металів та їхнього співвідношення з органічними залишками. Це сформулювало загальну мету роботи: дослідження зразків води БЕК на вміст заліза, міді, калію, натрію, кальцію, магнію, стронцію та інших важких металів, оцінка їхньої органічної складової та аналіз можливості вторинного використання води для поливу сільськогосподарських культур.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження зразків стічної води (Рис. 1. Карта-схема стоків на ТОВ «Глобинський біоенергетичний комплекс») проводили з використанням наступних методів аналізу: вміст важких металів оцінювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії згідно міжнародного стандарту ISO 8288 «Визначення кобальту, нікелю, міді, цинку, кадмію і свинцю» [6] та методики «Визначення елементів атомно-абсорбційним спектрометричним (ААС) методом» [7], рН – потенціометрично, згідно ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Хімічне споживання кисню дихроматне, мг $O_2/дм^3$ згідно з міжнародним стандартом ISO 6060:2003 [8]. Сухий залишок, мг/дм³ – гравіметрично, натрій та

калій – з використанням полуменевої спектрометрії, сумарний солевміст розраховували за загальним вмістом металів.



Рис. 1. Карта – схема відбору проб для аналітичного контролю

Проби для аналітичного контролю відбирали згідно карти-схеми (рис. 1). Результати вимірювань надано за даними аналізу середньої проби (кількість зразків у середній пробі – 12). Нумерацію зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Нумерація зразків стічної води	
Нумерація за картою відбору проб	Порядковий номер зразка
стоки карта № 1	1
стоки карта № 2	2
стоки карта № 11	3
ТОВ «Глобинський біоенергетичний комплекс»	4

За органолептичними показниками всі стічні води мали дуже сильний запах сірководню, 4 бали за шкалою оцінювання запаху (максимальний бал 5), наявність кольору – брудно-сірий. У пробі № 4 колір був ближчим до чорного. При визначенні прозорості води приладом Снеллена встановлено, що у пробах 1–3 прозорість складу – 20 см (допустима), а у зразку № 4 – менша за 20 см, тобто вода потребує подальшого освітлення.

Всі зразки стічної води були непрозорими, тобто висококаламутними, мали велику кількість зважених часток, яку встановлювали при фільтрації точно вимірюваного об'єму води з наступним зважуванням сухого осаду (табл. 2) [7–10]. Швидкість осідання оцінювали за результатами седиментаційного аналізу [11]. Проведені випробування встановили, що зразки 1–3 мають не дуже велике перевищення за зваженими частками та швидкістю осідання, але зразок № 4 має дуже велике перевищення норм за зваженими частками та швидкістю їхнього осадження.

Оцінка вмісту важких металів у стічній воді встановила наявність таких металів, як Cd, Mn, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Hg. Такі метали, як Cd, Co, Ni, Pb, Hg, а також

Таблиця 3.

Середній вміст важких металів у стічних водах згідно таблиці 1

№	Результати визначення, мг/л										
	Cd	Mn	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn	As	Hg
1	<0.1	1.2	<0.9	<0.35	6.9	<0.2	<1.0	<1.0	0.65	<0.5	<0,2
2	<0.1	2.5	<0.9	0.95	9.6	<0.2	<1.0	<1.0	0.65	<0.5	<0,2
3	<0.1	0.9	<0.9	0.45	5.75	<0.2	<1.0	1.0	0.35	<0.5	<0,2
4	<0.1	6.7	<0.9	0.95	50	<0.2	<1.0	5.0	1.35	<0.5	<0,2

Позначка < – вказує на межу кількісної оцінки цих металів застосованим методом, тобто встановлену присутність цих металів, а відзначення кількісного вмісту має велику похибку, в цьому випадку вміст визначають як слідову кількість.

As у всіх пробах стічної води знаходяться на рівні слідової кількості (табл. 3.). І згідно екологічних нормативів якості підземних вод порівняно з їхнім максимальним природним вмістом може бути віднесено до I категорії [6, 8].

Таблиця 2.

Зважені частки та швидкість осідання осаду в пробах стічної води

№ зразка	Зважені частки, мг/дм ³	Швидкість осідання, г/добу
1	104.0±0.1	45±1.0
2	79,1±0.1	40±1.0
3	105.0±0.1	45±1.0
4	964.0±0.1	230±1.0

Аналіз вмісту йонів калію, натрію, кальцію та магнію в пробах стічної води встановив співвідношення K:Na в зразках 1, 2 приблизно 1:1, у зразку 3 спостерігали перевищення рівня натрію приблизно в 7 разів, а в зразку № 4 концентрація калію була вищою концентрації натрію в 2 рази. У всіх пробах концентрація кальцію перевищувала концентрацію магнію в 1,5–2 рази (табл. 4). За сумарним вмістом кальцію та магнію всю воду можна класифікувати як жорстку [12].

Таблиця 4.

Концентрація калію, натрію, кальцію та магнію в стічній воді

№	Результати визначення, мг/дм ³			
	K	Na	Ca	Mg
1	28,0±0.2	29.0±0.1	172.5±0.5	116.0±0.5
2	31.2±0.2	29.0±0.1	267.5±0.5	116.0±0.5
3	7.8±0.2	58.0±0.1	100.0±0.5	50.0±0.5
4	106.0±0.2	50.0±0.1	568.0±0.5	405.0±0.5

Таблиця 5.

Показники ХСК, БСК, сухого залишку та мінералізації

№ зразка	ХСК, г/л	БСК, г/л	pH	Сухий залишок (C ₃), г/дм ³	Мінеральний залишок (M ₃), г/дм ³	Різниця C ₃ - M ₃ , г/дм ³
1	868±1.0	578,7±0.3	7,6±0.1	21,32±0.02	0,49±0.02	20,83±0.02
2	840±1.0	560.0±0.3	7,8±0.1	20,80±0.02	0,50±0.02	20,3±0.02
3	868±1.0	578,7±0.3	6,8±0.1	21,80±0.02	0,28±0.02	21,52±0.02
4	952±1.0	634,7±0.3	8,6±0.1	23,04±0.02	1,29±0.02	21,75±0.02

У всіх досліджених пробах показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів (30 мг/л). Таким чином, цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Більш того, для цієї води застосування біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів може бути малоефективним [13–15]. До того ж результати за сухим залишком, який є загальною кількістю розчинених солей кальцію, магнію, калію та натрію, бікарбонатів, хлоридів, сульфатів та органічних речовин є достатньо високими, а різниця між мінералізацією та сухим залишком додатково свідчить про дуже високий рівень органічного забруднення (табл. 5), яке може бути викликане високим

вмістом гумінових речовин, тобто розчинених фульвокислот у воді, що має кислий чи нейтральний показник pH (це зразок 3) та гумусу, що утворюється в лужному середовищі (зразки 1, 2, 4). Гумусові кислоти витягують із твердих горючих копалин і ґрунтів розчинами лугів або солей лужних металів у вигляді дійсних темно-фарбованих розчинів – гуматів металів. Із розчинів гумусові кислоти легко осідають кислотами у вигляді аморфного пластівчастого осаду. Саме таку поведінку спостерігали за кислотного оброблення проб стічної води. А вода з великим значенням лужності (№ 3) має найвище значення ХСК, БСК та сухий залишок на фоні не дуже високих значень загальної мінералізації (табл. 5). Це пов'язано з тим, що гумати лужних металів (калію та натрію) розчинні у воді, а гумати лужноземельних металів (кальцію та магнію) – нерозчинні.

Оцінка вмісту важких металів у стічній воді встановило наявність таких металів, як Cd, Mn, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Hg. Такі метали, як Cd, Co, Ni, Pb, Hg, а також As у всіх пробах стічної води знаходяться на рівні слідової кількості. І згідно екологічних нормативів якості підземних вод порівняно з їхнім максимальним природним вмістом може бути віднесено до I-ї безпечної категорії. У всіх пробах стічної води концентрація кальцію перевищувала концентрацію магнію в 1,5–2 рази. За сумарним вмістом кальцію та магнію всю воду можна класифікувати як жорстку. У всіх пробах стічної води показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів (ГДК 30 мг/л). Тому за цими показниками цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, тому що вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Такі значення ХСК та БСК доводять, що для цих стічних вод застосування тільки біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів може бути малоефективним [16].

ВИСНОВКИ. Проведений фізико-хімічний та компонентний аналіз стічної води біоенергетичного комплексу встановив залежність токсичних показників води від відстані джерела забруднення. Наявність комплексу макро- та мікроелементів у стічних водах біоенергетичного комплексу, які розташовані на зовнішніх ділянках полів фільтрації, у поєднанні з високим вмістом органічних речовин (гумусу та сульфокислот) може бути підставою для їхнього використання як сировини для виробництва

добрив. Використання стічної води із джерела забруднення потребує додаткового розведення для отримання більш низьких концентрацій йонів важких металів.

ПОДЯКА. Автори висловлюють подяку агропромислового комплексу «Астарта» за фінансову та технічну підтримку досліджень.

ABOUT POSSIBILITIES OF THE SECONDARY WASTEWATER USING OF THE BIOENERGETIC COMPLEX

Pershina K. D.¹, Bustryk O. V.¹, Boychuk O. V.¹, Gayday O. G.¹, Lyashevsky O. I.¹, Perynska N. I.¹, Koval L. B.¹

¹*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine Akad. Palladin Avenue, 32/34, Kyiv, Ukraine, 03142.*

**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

The analysis of the general physical and chemical indicators and the maintenance of heavy metals of sewage of a bioenergy complex is carried out. It is established that the sedimentation rate of suspended particles in wastewater depends on the location of filtration fields with wastewater from the source of contamination. At the source, there is a maximum excess of the number of suspended particles with a minimum deposition rate. In all wastewater samples, the indicators of chemical and biological oxygen consumption exceeded the permissible standards by three orders of magnitude for reservoirs for recreational water use and those located within the settlements.

Thus, this water cannot be discharged into any natural water basin and requires additional purification from organic matter. Also for this water, the use of biological treatment methods without additional chemicals is ineffective. The presence of a complex of macro- and microelements in wastewater in combination with a high content of organic matter (humus and sulfonic acids) may be the basis for their use as raw material for fertilizer production.

Key words: bioenergy complex, wastewater, heavy metals, humus, fertilizers.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Першина Е. Д.¹, Бистрик О. В.¹, Бойчук О. В.¹, Гайдай О. Г.¹, Ляшевский О. И.¹, Перинская Н. И.¹, Коваль Л. Б.¹

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 03142, пр-т акад. Палладина 32/34, Киев, Украина

**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

Проведен анализ общих физико-химических показателей и содержания тяжелых металлов в сточных водах биоэнергетического комплекса. Установлено, что скорость оседания взвешенных частиц в сточных водах зависит от расположения полей фильтрации со сточными водами от источника загрязнения. В источнике имеется максимальное превышение количества взвешенных частиц с минимальной скоростью осаждения. Во всех про-

бах сточных вод показатели химического и биологического потребления кислорода на три порядка превышали допустимые нормы для водоемов рекреационного водопользования и расположенных в населенных пунктах. Таким образом, эта вода не может быть сброшена ни в один природный водоем и требует дополнительной очистки от органических веществ. Также для этой воды неэффективно применение методов биологической очистки без дополнительных химикатов. Наличие в сточных водах комплекса макро- и микроэлементов в сочетании с высоким содержанием органических веществ (гумуса и сульфоновых кислот) может быть основанием для их использования в качестве сырья для производства удобрений.

Ключевые слова: биоэнергетический комплекс, сточная вода, тяжелые металлы, гумус, удобрения.

ЛІТЕРАТУРА

1. <https://biz.liga.net/agritech/all/article/energetika-othodov-ili-kogda-agrosector-stanet-energenezavisimym>.
2. Food and Agriculture Organization of United Nations: Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015).
3. Guidi, C.: Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge, pp. 530–544. Springer Netherlands (1981).
4. Малиш Н. Важкі метали у ґрунтах: стаття / Н. Малиш. – Вісник НАУ, 2009.

5. Cieřlik, M. B., Namieřnik, J., Konieczka, P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* **90**, 1–15 (2015).
6. ISO 8288. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца, 1987. – 18 с.
7. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов [под ред. А. П. Шицковой] / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина. – М., 1990. – 400 с.
8. ДСТУ ISO 6060:2003. Якість води. Визначення хімічної потреби у кисні. (ISO 6060:1989, IDT).
9. ГОСТ 2761-84 “Джерела централізованого господарсько-питного водопостачання. Гігієнічні, технічні вимоги і правила вибору”, 1986.
10. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения СанПиН 4630-88. – М., 1989.
11. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 300 с.
12. Водне господарство України; за ред. А. В. Яцика, В. М. Хорева. – К.: Генеза, 2000. – 456 с.
13. Uyonbisere, E. O., and G. Lombim. 1991. “Efficient fertilizer use for increased crop production: The sub-humid Nigeria experience.” *Fertilizer research* 29:81–94.
14. Sarkar A. N., Wynjones R. G. 1982. “Effect of rhizosphere pH on the availability and uptake of Fe, Mn and Zn.” *Plant and Soil* 66: 361–372.
15. Aguilera E., Lassaletta L., Cobena A. S., Garnier J., Vallejo A. The potential of organic fertilizers and water management to reduce N₂O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review // *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Vol. 164 (1). – 2013. – P. – 32–52.
16. Pershina E. D., Kazdubin K. A. On the transformation of trichloroacetic acid in aqueous media // *Journal of Water Chemistry and Technology*, № 36. – 2014. – P. 211–216.

REFERENCES

1. <https://biz.liga.net/agritech/all/article/energetika-othodov-ili-kogda-agrosetor-stanet-energonezavisimym>
2. Food and Agriculture Organization of United Nations: *Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018*. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015)
3. Guidi, C.: Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), *Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge*, pp. 530–544. Springer Netherlands (1981).
4. Малиш Н. Важкі метали у ґрунтах: стаття / Н. Малиш. – Вісник НАУ, 2009.
5. Cieřlik, M. B., Namieřnik, J., Konieczka, P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* **90**, 1–15 (2015).
6. ISO 8288. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. – 1987, 18 с.
7. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов [под ред. А. П. Шицковой] / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина. – М., 1990. – 400 с.
8. ДСТУ ISO 6060:2003. Якість води. Визначення хімічної потреби у кисні. (ISO 6060:1989, IDT)
9. ГОСТ 2761-84 “Джерела централізова-

- ного господарсько-питного водопостачання. Гігієнічні, технічні вимоги і правила вибору”, 1986.
10. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения Сан-ПиН 4630-88. – М., 1989.
 11. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 300 с.
 12. Водне господарство України; за ред. А. В. Яцика, В. М. Хорева. – К.: Генеза, 2000. – 456 с.
 13. Uyovbisere E. O., Lombim G. 1991. “Efficient fertilizer use for increased crop production: The sub-humid Nigeria experience.” *Fertilizer research* 29:81–94.
 14. Sarkar A. N., Wynjones R. G. 1982. “Effect of rhizosphere pH on the availability and uptake of Fe, Mn and Zn.” *Plant and Soil* 66:361–372.
 15. Aguilera E, Lassaletta L., Cobena A. S., Garnier J., Vallejo A. The potential of organic fertilizers and water management to reduce N₂O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review// *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Vol. 164 (1). – 2013. – P. 32–52.
 16. Pershina E. D., Kazdubin K. A. On the transformation of trichloroacetic acid in aqueous media // *Journal of Water Chemistry and Technology*, № 36. – 2014. – P. 211–216.

Надійшла 03.08.2020