

Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов

© 2025. И. В. Зыкова¹, д. х. н., профессор,
В. А. Исаков², к. х. н., доцент,

¹Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна,

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18,

²Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,

173003, Россия, г. Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41,
e-mail: zykova-irina@yandex.ru

Одним из методов детоксикации аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов может стать химический метод, основанный на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно-стабилизированного осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. Установлено, что около 35% меди (II), свинца (II), кобальта (II) и никеля (II) взаимодействуют с органическими веществами, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, по механизму комплексообразования, 25% соосаждаются на Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 и около 25% соосаждаются по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах. Около 55% хрома (III) соосаждается с Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 по механизмам адсорбции и окклюзии, порядка 28% соосаждается с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения и около 8% связывается с органическими веществами по механизму комплексообразования. Максимальное извлечение металлов из аэробно-стабилизированных осадков (50–65%) достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в массовых концентрациях 25 г/дм³. При введении малорастворимых кальциевых соединений извлекаются металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная доля металлов, соосаждённых с оксидами железа (III) и марганца (IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования. Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения, не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы. После детоксикации осадка показатели по меди, свинцу, никелю и хрому в мг/кг сухого вещества не превышают установленные нормативы для осадков (ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011), разрешённых к использованию в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, аэробно-стабилизированный осадок, биологические очистные сооружения, аккумуляция, извлечение.

The effect of reagent nature on detoxification of aerobically stabilized sludge of biological treatment plants from heavy metals

© 2025. I. V. Zykova¹ ORCID: 0000-0002-1914-7761, V. A. Isakov² ORCID: 0000-0001-5669-7079

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
18, Bolshaya Morskaya St., Saint Petersburg, Russia, 191186,

²Yaroslav-the-Wise Novgorod State University,
41, B. St. Petersburgskaya St., Veliky Novgorod, Russia, 173003,
e-mail: zykova-irina@yandex.ru

One of the methods of detoxification of aerobically stabilized sludge of biological treatment plants from heavy metals is a chemical method based on shifting the equilibrium of reversible metal binding processes by compounds of aerobically stabilized sludge with the introduction of poorly soluble calcium compounds. It was found that about 35% of copper (II), lead (II), cobalt (II), and nickel (II) interact with organic substances that make up the aerobically stabilized sludge by the

complexation mechanism, 25% are co-precipitate on Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , and about 25% is co-precipitated by the mechanism of isomorphic substitution on silicates and aluminosilicates. About 55% of chromium(III) is co-precipitated with Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 by adsorption and occlusion mechanisms, about 28% is co-precipitated with silicates and aluminosilicates by isomorphous substitution mechanism, and about 8% is bound with organic substances by the complexation mechanism. The maximum recovery of metals from aerobically stabilized sludge (50–65%) is achieved by using poorly soluble calcium compounds in doses of 25 g/dm³. At introduction of insufficiently soluble calcium compounds the metals bound to compounds of aerobically stabilized sludge by mechanisms of physical and ion exchange adsorption are extracted, a significant proportion of metals co-precipitated with iron(III) and manganese(IV) oxides, with calcium and magnesium carbonates by the mechanisms of adsorption and occlusion, and bound to organic compounds by complexation mechanism. Metals forming chelated complexes with aromatic compounds and metals coprecipitated on silicates and aluminosilicates by the mechanism of isomorphic substitution are not extracted in contact with the injected materials, regardless of their nature. After detoxification of the sludge, the indicators for copper, lead, nickel and chromium (mg/kg of dry matter) do not exceed the established standards for sludge (GOST R 54534-2011 and GOST R 54651-2011), allowed for use as fertilizers and soils for biological remediation of disturbed lands.

Keywords: heavy metals, aerobically stabilized sludge, biological treatment plants, accumulation, extraction.

Одна из актуальных экологических проблем в России и за рубежом – загрязнение гидро- и литосферы тяжёлыми металлами (ТМ). С промышленными, ливневыми и хозяйственно-бытовыми сточными водами ТМ поступают на биологические очистные сооружения (БОС) [1, 2].

При биологической очистке сточных вод живые организмы концентрируют ТМ в сотни и тысячи раз, вследствие чего в осадок сточных вод переходит 50–80% ТМ, поступающих в составе стоков на БОС. Практически 90% образующихся в России осадков захоранивается на иловых площадках (полигонах), площадь которых превышает 100 000 га [3–6].

Существующие методы обработки осадков сточных вод (ОСВ) с целью извлечения из них ТМ (термический, ионообменный, химический, гидродинамическая кавитация, электрокинетический и др.) требуют больших количеств реагентов, в том числе на нейтрализацию вторичных сточных вод, длительны во времени и требуют больших энергозатрат [7–10].

Одним из методов детоксикации аэробно-стабилизированных осадков от ТМ может стать химический метод, основанный на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно-стабилизированного осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. Данный метод детоксикации квазитвёрдых техногенных образований от ТМ позволит отказаться от их захоронения на полигонах и получить из них полезные продукты. Это приведёт к снижению нагрузки на окружающую среду.

Применение данного метода обработки ОСВ с целью извлечения из них ТМ позволит использовать образующиеся продукты в качестве удобрений в сельском хозяйстве и почвогрунтов для рекультивации земель.

Внедрение предлагаемого метода может проводиться на площадях БОС с максимальным использованием существующего оборудования, не требует больших капиталовложений, но расширяет функции очистных сооружений.

Целью исследования явилось изучение влияния природы реагентов, вводимых в аэробно-стабилизированный осадок БОС, на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков от ТМ для предотвращения экологического ущерба экосистемам.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования явился аэробно-стабилизированный осадок БОС г. Великий Новгород.

Для понимания физико-химических основ детоксикации аэробно-стабилизированных осадков от ТМ при введении различных по природе реагентов необходимы знания о механизмах связывания ТМ с соединениями, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, и их количестве. С этой целью использовали схемы рационального анализа, предложенные Г.М. Варшал и У. Миллером [11, 12].

Последовательная экстракция по схеме, предложенной Г.М. Варшал, позволяет определить массовые доли металлов, связанные по механизмам ионного обмена, комплексообразования и соосаждения (табл. 1).

Последовательная экстракция по схеме, предложенной У. Миллером, позволяет определить доли металлов, связанные по механизмам физической адсорбции и ионного обмена, соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфное замещение) и комплексообразования (табл. 2) [11, 12].

Концентрацию ТМ в жидкой и твёрдой фазах после экстракций по схемам, предложенным Г.М. Варшал и У. Миллером, опреде-

Таблица 1 / Table 1

Схема рационального анализа, предложенная Г.М. Варшал
G.M. Warshal's scheme of rational analysis

Металлы, связанные по механизму ионного обмена Metals bound by ion exchange mechanism	Металлы, связанные с органическими и органоминеральными компонентами по механизму комплексообразования Metals bound to organic and organomineral components by the mechanism of complexation	Металлы, соосаждённые с оксидами марганца и железа Metals co-precipitated with manganese and iron oxides	Металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями осадков, включая образование устойчивых и хелатных комплексных соединений Metals bound with organic and organomineral compounds in sediments, including the formation of stable and chelate complex compounds	Металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения Metals co-precipitated on silicates and aluminosilicates by the isomorphous substitution mechanism
1% HCl	0,1M NaOH	10% HCl	HNO ₃ +HCl	HF

ляли атомно-абсорбционным методом [13, 14]. Все эксперименты проводили в трёхкратной повторности, статистическую обработку выполняли с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010.

Результаты и обсуждение

Данные о содержании ТМ в условно твёрдых фазах аэробно-стабилизированного осадка представлены в таблице 3.

Анализ полученных результатов показывает, что содержание Cu(II), Pb(II) и Ni(II) в условно твёрдых фазах аэробно-стабилизированного осадка превышает показатели, установленные в ГОСТ Р 54561-2011, разрешающие их использование в качестве органических удобрений I и II группы.

Экспериментальные данные, характеризующие содержание металлов, связанных по разным механизмам с соединениями аэробно-стабилизированного осадка (последовательная экстракция по схемам Г.М. Варшал и У. Миллера), представлены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что около 35% меди(II), свинца(II), кобальта(II) и никеля(II) взаимодействуют с органическими веществами, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, по механизму комплексообразования; около 25% соосаждаются на Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ и порядка 25% соосаждается по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах. Около 55% хрома(III) соосаждается с Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ по механизму адсорбции и окклюзии

и порядка 28% соосаждается с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения.

На основании проведённого исследования, можно предположить следующие механизмы связывания ТМ с соединениями, входящими в состав аэробно-стабилизированных осадков БОС:

1. Физическая адсорбция;
2. Ионообменная сорбция;
3. Химическое взаимодействие по механизму комплексообразования;
4. Соосаждение с Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ по механизмам адсорбции, окклюзии;
5. Соосаждение с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения.

Для изучения обратимости процесса в системе аэробно-стабилизированный осадок – металлы вводили малорастворимые кальциевые реагенты и растворимые реагенты, содержащие тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения в различных массовых концентрациях (табл. 6).

Установлено, что максимальное извлечение ТМ достигается при использовании малорастворимых кальциевых реагентов в массовой концентрации 25 г/дм³.

Массовые доли металлов (% от валового содержания), связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по разным механизмам, оставшиеся после введения малорастворимых кальциевых реагентов и растворимых реагентов, представлены на рисунке (см. цв. вкладку VII).

При введении в аэробно-стабилизированный осадок растворимых соединений,

Таблица 2 / Table 2

Сущность рационального анализа, предложенная У. Миллер
The essence of rational analysis, proposed by W. Miller

Экстракция Extraction		Механизмы связывания металлов / Mechanisms of metal binding					Соосаждение (изоморфное заменение) с силикатами и алюмо- силикатами Coprecipitation (isomorphic substitution) with silicates and aluminosilicates	Комплексообразование с органическими соединениями (в т. ч. образующими устойчивые хелатные комплексы) Complexation with organic compounds (including those forming stable chelate complexes)
		Физическая адсорбция Physical adsorption	Ионо- обменная сорбция ion exchange sorption	с карбонатами with carbonates	Соосаждение (адсорбция, окклюзия) Coprecipitation (adsorption, occlusion)	с аморфными оксидами Fe(III) with amorphous Fe(III) oxides		
H ₂ O	0,5M Ca(NO ₃) ₂ pH 7,0	0,44M CH ₃ COOH + 0,1M Ca(NO ₃) ₂ pH 2,5	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ (ультрафиолет) (ultraviolet)	0,1M NH ₄ OH·HCl + 0,01M HNO ₃	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ (ультрафиолет) (ultraviolet)	0,1M NH ₄ OH·HCl + 0,01M HNO ₃	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇	HF + HClO ₄ затем HNO ₃ (конц.) HF + HClO ₄ then HNO ₃ (conc.)

Таблица 3 / Table 3

Содержание тяжёлых металлов в условно твёрдых фазах осадков
Heavy metal content in conditionally solid sludge phases

Объект Object	Содержание, мг/кг сухого вещества Content, mg/kg of dry matter				
	Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Аэробно-стабилизированный осадок Aerobically stabilized sludge	1280 ±73	460 ±21	352 ±11	391 ±16	123 ±5
ГОСТ Р 54534-2011 (для биологической рекультивации) GOST R 54534-2011 (for biological remediation) [6]	750	500	–	400	1000
ГОСТ Р 54651-2011 (для I группы удобрений) GOST R 54651-2011 (for fertilizer group I) [7]	132	130	–	80	90
ГОСТ Р 54651-2011 (для II группы удобрений) GOST R 54651-2011 (for fertilizer group II) [8]	750	250	–	200	500

Примечание: прочерк означает, что содержание не нормируется.
Note: a dash means that the content is not standardized.

Таблица 4 / Table 4

Массовые доли металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам ионного обмена, комплексообразования и соосаждения
Mass fractions of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by ion exchange, complexation, and coprecipitation mechanisms

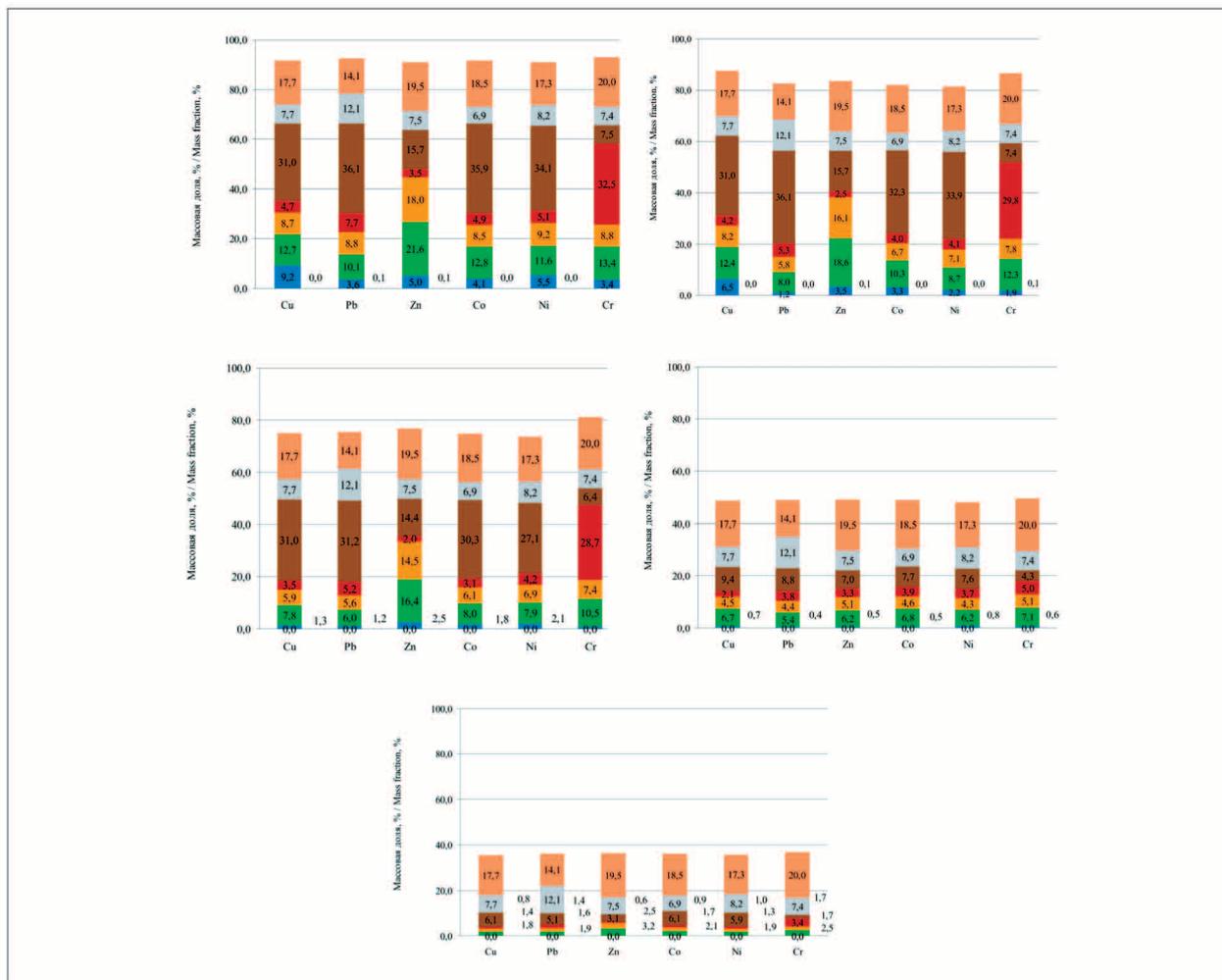
Металл Metal	Массовая доля, % / Mass fraction, %				
	1% HCl	0,1M NaOH	10% HCl	3HCl+HNO ₃	HF+HClO ₄
Cu	12,8±0,3	22,7±0,4	39,6±1,2	7,4±0,2	17,5±0,3
Pb	11,0±0,5	37,1±1,2	25,8±0,9	12,5±0,6	13,6±0,8
Co	12,0±0,3	23,4±0,5	40,3±1,3	7,2±0,2	17,4±0,3
Ni	13,5±0,3	22,1±0,3	38,9±1,3	7,9±0,2	17,6±0,4
Cr	9,7±0,1	9,5±0,1	55,0±0,9	7,6±0,1	18,2±0,2

Таблица 5 / Table 5

Массовые доли металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической адсорбции и ионного обмена, соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфное замещение) и комплексообразования
Mass fractions of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by the mechanisms of physical adsorption and ion exchange, coprecipitation (adsorption, occlusion, isomorphous substitution) and complexation

Механизмы связывания Binding mechanisms	Массовая доля, % / Mass fraction, %				
	Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Физическая адсорбция Physical adsorption	2,0±0,2	1,5±0,2	1,9±0,1	2,5±0,2	1,9±0,1
Ионообменная сорбция Ion exchange sorption	11,2±0,3	9,6±0,5	10,5±0,3	11,9±0,4	8,1±0,2
Комплексообразование Complexation	35,3±0,9	36,1±0,9	35,9±1,0	34,1±0,9	7,5±0,1
Соосаждения с CaCO ₃ и MgCO ₃ Co-deposited with CaCO ₃ and MgCO ₃	12,8±0,3	10,1±0,5	12,9±0,4	11,7±0,3	13,5±0,4
Соосаждения с MnO ₂ Coprecipitation with MnO ₂	8,6±0,4	8,8±0,5	8,5±0,3	9,2±0,4	8,9±0,4
Соосаждения с Fe ₂ O ₃ Co-deposited with Fe ₂ O ₃	4,7±0,2	7,7±0,4	4,9±0,2	5,1±0,2	32,7±1,0
Соосаждения с силикатами и алюмосиликатами (изоморфное замещение) Coprecipitation with silicates and aluminosilicates (isomorphous substitution)	25,4±0,6	26,2±0,8	25,4±0,9	25,5±0,5	27,4±0,9

И. В. Зыкова, В. А. Исаков «Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов». С. 159.



■ – массовая доля металлов, связанных по механизму физической адсорбции; ■ – массовая доля металлов, связанных по ионообменному механизму; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с карбонатами Ca и Mg; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с оксидами Mn(IV); ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с оксидами Fe(III); ■ – массовая доля металлов, связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – массовая доля металлов, образующих устойчивые хелатные комплексы; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения

■ – mass fraction of metals bound by the mechanism of physical adsorption; ■ – mass fraction of metals bound by ion-exchange mechanism; ■ – mass fraction of metals coprecipitated with CaCO₃ and MgCO₃; ■ – mass fraction of metals coprecipitated with oxides of Mn (IV); ■ – mass fraction of metals coprecipitated with oxides of Fe (III); ■ – mass fraction of metals bound with organic compounds by complexation mechanism; ■ – mass fraction of metals forming stable chelate complexes; ■ – mass fraction of metals coprecipitated on silicates and aluminosilicates by isomorphic substitution mechanism

Рис. Массовые доли (% от валового содержания) металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по разным механизмам, оставшиеся после введения CaCl₂ (a), Na₂CO₃ (b), Na₂HPO₄ (c), CaCO₃ (d) и Ca₃(PO₄)₂ (e)

Fig. Mass fractions (% of the gross content) of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by various mechanisms remaining after CaCl₂ (a), Na₂CO₃ (b), Na₂HPO₄ (c), CaCO₃ (d) and Ca₃(PO₄)₂ (e) injection

Таблица 6 / Table 6

Степень извлечения тяжёлых металлов из аэробно-стабилизированного осадка при введении реагентов в разных массовых концентрациях (С, г/дм³)
The degree of extraction of heavy metals from aerobic sludge stabilized with the introduction of the reagents at different mass concentrations

Реагент Reagent	С, г/дм ³ C, g/dm ³	Степень извлечения металлов, % / Extent of metal recovery, %				
		Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Na ₂ CO ₃	7,5	5,1	8,9	9,1	9,3	6,9
	12,5	9,2	17,5	17,9	18,6	13,4
	25,0	9,3	17,6	18,0	18,7	13,4
	50,0	9,4	17,7	18,0	18,8	13,5
Na ₂ HPO ₄	7,5	13,2	12,9	13,0	13,7	10,3
	12,5	25,1	24,6	25,3	26,3	18,8
	25,0	25,3	24,6	25,3	26,4	18,9
	50,0	25,3	24,7	25,4	26,4	19,0
CaCl ₂	7,5	4,8	3,7	4,6	4,9	3,7
	12,5	8,3	7,4	8,4	9,0	6,9
	25,0	8,4	7,5	8,5	9,1	7,0
	50,0	8,6	7,6	8,6	9,2	7,1
CaCO ₃	7,5	12,9	12,8	13,1	13,2	12,9
	12,5	25,8	25,4	25,7	26,0	25,6
	25,0	51,3	50,9	51,2	51,7	50,7
	50,0	51,4	51,0	51,3	51,8	50,8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	7,5	15,6	16,4	16,1	15,9	15,9
	12,5	32,3	32,9	32,0	32,1	31,8
	25,0	64,1	63,6	63,7	64,0	63,2
	50,0	64,2	63,7	63,8	64,1	63,2

содержащих тот же катион, что и малорастворимые кальциевые соединения, и механическом перемешивании с поверхностной аэрацией в течении двух часов извлекаются преимущественно металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам ионного обмена и физической адсорбции.

Введение растворимых фосфат-ионов нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосаждённых с карбонатами кальция и магния, оксидами железа(III) и марганца(IV), и металлы переходят в водную фазу аэробно-стабилизированного осадка в виде коллоидов фосфатов металлов [15].

Введение малорастворимых соединений кальция (карбонат кальция, фосфат кальция) в аэробно-стабилизированный осадок приводит к тому, что адсорбированные на поверхности кальциевого материала органические вещества и другие соединения осадка попадают в условия высокой концентрации ионов кальция вследствие частичного растворения минерального вещества под действием органических кислот и воздействия микроорганизмов. В результате на поверхности кальциевого материала происходит осаждение

металлов из соединений, связанных по различным механизмам в виде аквагидрокомплексов металлов, учитывая рН осадков (7,2). Осаждённые аквагидрокомплексы металлов, обладая отличной от фосфата и карбоната кальция кристаллической решеткой, не могут удерживаться прочно на их поверхности и при интенсивном перемешивании переходят в водную фазу осадков в коллоидном состоянии.

Фосфат кальция, кроме того, в значительной степени нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосаждённых с карбонатами кальция и магния, оксидами железа(III) и марганца(IV). Вследствие этого в водную фазу осадка переходят металлы, связанные по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная часть соосаждённых металлов с оксидами железа(III) и марганца(IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанные с органическими веществами по механизму комплексообразования.

Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения,

не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы.

Заключение

Исходя из проведённого исследования, можно сделать заключение, что для осуществления обратимости аккумуляции необходима поверхность. Первой стадией процесса является адсорбция соединений аэробно-стабилизированного осадка на поверхности малорастворимых кальциевых материалов, второй стадией – ионный обмен и замещение.

Максимальное извлечение металлов из аэробно-стабилизированных осадков (50–65%) достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в массовых концентрациях 25 г/дм³. При введении малорастворимых кальциевых соединений извлекаются металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная доля металлов, соосаждённых с оксидами железа (III) и марганца (IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования. Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения, не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы.

Результаты исследования показали эффективность предложенного химического метода детоксикации аэробно-стабилизированного осадка от ТМ, основанного на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. После детоксикации осадка показатели по меди, свинцу, никелю и хрому в мг/кг сухого вещества не превышают установленные нормативы для осадков (ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011), разрешённых к использованию в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Литература

1. Головина Е.А. Экология в России: современное состояние и актуальные проблемы // *Agrarian History*. 2021. № 8. С. 3–16. doi: 10.52270/27132447_2021_8_3
2. Ikanina E. Industrial pollution of the hydrosphere and problems of water treatment in Russia // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 177. Article No. 012011. doi: 10.1088/1755-1315/177/1/012011
3. Виноградов Д.В., Макарова М.П., Зубкова Т.В. Применение удобрительных смесей на основе осадков сточных вод и цеолита в агроценозах масличных культур // *Теоретическая и прикладная экология*. 2023. № 1. С. 93–100. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-093-100
4. Ilyinsky A.V., Selmen V.N., Selmen E.V., Karyakina S.D., Matyukhin M.S., Grebennikova V.V. The use of soil based on sewage sludge from urban wastewater treatment plants in greening of urban areas // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 2. P. 191–197. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-191-197
5. Зобков М.Б., Зобкова М.В., Сабылина А.В., Ефремова Т.А. Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твёрдых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны // *Теоретическая и прикладная экология*. 2021. № 4. С. 119–126. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126
6. Дрегуло А.М., Кулибаба В.В., Гильдеева И.М. Иловые площадки как специфические объекты прошлого экологического ущерба (в частном бассейне Финского залива) // *Общество. Среда. Развитие*. 2016. № 3. С. 115–119.
7. Семёнов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А. Обзор современных методов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжёлых металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34. № 4. С. 83–85.
8. Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.Y., Wu T.Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2016. V. 55. No. 16. P. 4363–4389. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703
9. Ghorpade A., Ahammed M.M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater // *Environ. Eng. Res*. 2018. V. 23. No. 1. P. 92–98. doi: 10.4491/eer.2017.065
10. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhemc K., Qtaishat M.R., Alkasrawid M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance // *Chem. Eng. J*. 2015. No. 260. P. 749–756. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.035
11. Бурачевская М.В., Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Манджиева С.С., Бакоев С.Ю. Сравнительный анализ методов последовательного фракционирования при загрязнении почвы тяжёлыми металлами // *Плодородие*. 2011. № 6. С. 43–45.
12. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжёлых металлов в почвах и их сравнительная оценка // *Почвоведение*. 2010. № 9. С. 1081–1088.

13. Zykova I., Maksimuk N., Rebezov M., Kuznetsova E., Derkho M., Sereda T., Kazhibayeva G., Somova Y., Zaitseva T. Interaction between heavy metals and microorganisms during wastewater treatment by activated sludge // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. V. 14. No. 11. P. 2139–2145.

14. Tibebe D., Hussen M., Mulugeta M, Yenealem D., Moges Z., Gedefaw M., Kassa Y. Assessment of selected heavy metals in honey samples using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), Ethiopia // *BMC Chem.* 2022. V. 16. Article No. 87. doi: 10.1186/s13065-022-00878-y

15. Зыкова И.В., Панов В.П. Проблемы утилизации избыточных илов, осадков БОС, донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга в глобализирующемся мире // *Региональная экология*. 2010. № 1-2(28). С. 49–56.

References

1. Golovina E.A. Ecology in Russia: current state and current problems // *Agrarian History*. 2021. No. 8. P. 3–16. doi: 10.52270/27132447_2021_8_3

2. Ikanina E. Industrial pollution of the hydrosphere and problems of water treatment in Russia // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 177. Article No. 012011. doi: 10.1088/1755-1315/177/1/012011

3. Vinogradov D.V., Makarova M.P., Zubkova T.V. The use of fertilizer mixtures based on sewage sludge and zeolite in oilseed agrocenoses // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 1. P. 93–100 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-093-100

4. Ilyinsky A.V., Selmen V.N., Selmen E.V., Karyakina S.D., Matyukhin M.S., Grebennikova V.V. The use of soil based on sewage sludge from urban wastewater treatment plants in greening of urban areas // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 2. P. 191–197. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-191-197

5. Zobkov M.B., Zobkova M.V., Sabylina A.V., Efremova T.A. Assessment of the impact of seepage waters in landfills for solid waste and activated sludge on the water quality of small rivers in the humid zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 119–126 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126

6. Dregulo A.M., Kulibaba V.V., Gildeeva I.M. The sludge landfill as specifically object past environmental

damage (in the private basin of the Gulf of Finland) // *Society. Environment. Development*. 2016. No. 3. P. 115–119 (in Russian).

7. Semenov A.F., Lieberman E.Yu., Kolesnikov V.A. Review of modern methods of wastewater treatment of electroplating plants from heavy metal ions // *Advances in chemistry and chemical technology*. 2020. V. 34. No. 4. P. 83–85 (in Russian).

8. Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.Y., Wu T.Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. No. 16. P. 4363–4389. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703

9. Ghorpade A., Ahammed M.M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater // *Environ. Eng. Res.* 2018. V. 23. No. 1. P. 92–98. doi: 10.4491/eer.2017.065

10. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhemc K., Qtaishat M.R., Alkasrawid M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance // *Chem. Eng. J.* 2015. No. 260. P. 749–756. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.035

11. Burachevskaya M.V., Minkina T.M., Nazarenko O.G., Mandzhieva S.S., Bakoev S.Y. Comparative study of sequential extraction methods for soil contamination with heavy metals // *Plodorodie*. 2011. No. 6. P. 43–45 (in Russian).

12. Plekhanova I.O., Bambusheva V.A. Extraction methods for studying the fractional composition of heavy metals in soils and their comparative assessment // *Pochvovedenie*. 2010. No. 9. P. 1081–1088 (in Russian).

13. Zykova I., Maksimuk N., Rebezov M., Kuznetsova E., Derkho M., Sereda T., Kazhibayeva G., Somova Y., Zaitseva T. Interaction between heavy metals and microorganisms during wastewater treatment by activated sludge // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. V. 14. No. 11. P. 2139–2145.

14. Tibebe D., Hussen M., Mulugeta M, Yenealem D., Moges Z., Gedefaw M., Kassa Y. Assessment of selected heavy metals in honey samples using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), Ethiopia // *BMC Chem.* 2022. V. 16. Article No. 87. doi: 10.1186/s13065-022-00878-y

15. Zykova I.V., Panov V.P. Problems of utilization of excess sludge, sediments of BWOs, bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg in a globalizing world // *Regional ecology*. 2010. No. 1-2. P. 49–56 (in Russian).