

**ПЕРСПЕКТИВЫ РЕФОРМИНГА СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ОСАДКОВ  
ИЛОВЫХ КАРТ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ В СТРУКТУРЫ  
БЕЗОПАСНЫХ ГЛИН ИЛИ СУГЛИНКОВ**

***Цивадзе Аслан Юсупович***

*академик, д-р хим. наук, директор ФГБУН «Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4  
E-mail: [tsiv@phych.ac.ru](mailto:tsiv@phych.ac.ru)*

***Фридман Александр Яковлевич***

*ведущий научный сотрудник, д-р хим. наук, ФГБУН «Институт физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4  
E-mail: [fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru)*

***Морозова Елена Михайловна***

*ведущий научный сотрудник, д-р хим. наук, ФГБУН «Институт физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4*

***Соколова Наталия Павловна***

*главный научный сотрудник, д-р хим. наук, ФГБУН «Институт физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4  
E-mail: [socolova@phych.ac.ru](mailto:socolova@phych.ac.ru)*

***Бардышев Иван Иванович***

*ведущий научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, ФГБУН «Институт  
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4  
E-mail: [bardyshev@phych.ac.ru](mailto:bardyshev@phych.ac.ru)*

**Новиков Александр Константинович**

канд. хим. наук, ФГБУН «Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4

**Полякова Ирина Яковлевна**

старший научный сотрудник, канд. хим. наук, ФГБУН «Институт физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4

**Шемякина Вероника Александровна**

канд. архитектуры, старший преподаватель кафедры градостроительства,  
ФГБОУ ВПО «Московский архитектурный институт  
(государственная академия)»,  
107031, РФ, г. Москва, ул. Рождественка, д.11/4, корп.1, стр.4  
E-mail: [shemyakina.v@gmail.com](mailto:shemyakina.v@gmail.com)

**Баринов Руслан Александрович**

заместитель ген. директора ООО «РусЭкоТех»,  
111402, РФ, г. Москва, ул. Аллея Жемчужовой, д.5, стр.2  
E-mail: [barinov.ra@rusecotech.ru](mailto:barinov.ra@rusecotech.ru)

**Макаров Сергей Алексеевич**

заместитель ген. директора ООО «РусЭкоТех»,  
111402, РФ, г. Москва, ул. Аллея Жемчужовой, д.5, стр.2  
E-mail: [makarov.sa@rusecotech.ru](mailto:makarov.sa@rusecotech.ru)

**Коцюба Василий Евгеньевич**

научный сотрудник ООО «РусЭкоТех»,  
111402, РФ, г. Москва, ул. Аллея Жемчужовой, д.5, стр.2  
E-mail: [vasilyk@yandex.ru](mailto:vasilyk@yandex.ru)

**REFORMING PERSPECTIVES OF THE SEDIMENT PARTICLE  
STRUCTURE OF SILT DETENTION POND OF THE TREATMENT PLANT  
IN STRUCTURES OF SAFETY CLAY OR CLAY LOAM**

***Aslan Tsivadze***

*Academician, Doctor of Chemical Sciences, Director of FSBIS “A.N. Frumkin  
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of  
Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Aleksandr Fridman***

*Leading Researcher, Doctor of Chemical Sciences, FSBIS “A.N. Frumkin Institute of  
Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Elena Morozova***

*Leading Researcher, Doctor of Chemical Sciences, FSBIS “A.N. Frumkin Institute of  
Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Natalia Sokolova***

*Chief Researcher, Doctor of Chemical Sciences, FSBIS “A.N. Frumkin Institute of  
Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Ivan Bardyshev***

*Leading Researcher, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, FSBIS “A.N.  
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of  
Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Aleksandr Novikov***

*Candidate of Chemical Sciences, FSBIS “A.N. Frumkin Institute of Physical  
Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Irina Polyakova***

*Senior Researcher, Candidate of Chemical Sciences, FSBIS “A.N. Frumkin Institute  
of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences”,  
119071, Russia, Moscow, Leninsky Prospect St., 31, b.4*

***Veronika Shemyakina***

*Candidate of Architecture, Senior Lecturer of Urban Construction Chair, FSBEI  
HPE “Moscow Architectural Institution (State Academy)”,  
107031, Russia, Moscow, Rozhdestvenka Street, 11/4, building 1, construc. 4*

***Ruslan Barinov***

*Deputy General Manager, LLC “RusEkoTech”,  
111402, Russia, Moscow, Alleya Zhemchugovoy St., 5, b. 2*

***Sergey Makarov***

*Deputy General Manager, LLC “RusEkoTech”,  
111402, Russia, Moscow, Alleya Zhemchugovoy St., 5, b. 2*

***Vasily Kotsuba***

*Researcher of LLC “RusEkoTech”,  
111402, Russia, Moscow, Alleya Zhemchugovoy St., 5, b. 2*

## **АННОТАЦИЯ**

Показана возможность реформинга структуры осадков сточных вод городских очистных сооружений, депонированных на иловых картах, в безопасную массу типа связного органо-минерального грунта. Процесс проводится с помощью разработанного реагента, получаемого из отходов, содержащих углеводы и белки. Он состоит из структурообразующих флокулянтов – полисахаридов и аминокислотных производных полисахаридов, бактерицидно–консервирующих агентов, комплексов цинка с аминокислотами и моноэтаноламином, и маскирующего агента – гидроокиси алюминия. Исследование реформинга, проведенное на образцах осадков сточных вод в иловых картах очистных сооружений городов Владимира, Пскова и Смоленска (Россия) показало, что после введения расчетной дозы реагента исчезает фекальный запах, происходит разрушение оболочек клеток микроорганизмов и яиц гельминтов. Содержание воды в частицах на воздухе уменьшается с 70–80 % до 8–12 %. Соединения тяжелых металлов в вытяжках не определяются. Продукт реформинга по составу, строению и свойствам аналогичен органо-минеральным связным грунтам. Обоснована перспективность применения реформинга осадков сточных вод в иловых картах без их извлечения в искусственные грунты, используемые для реабилитации пораженных участков городских территорий в аспекте градостроительных решений.

## ABSTRACT

The possibility of reforming the structure of municipal wastewater treatment plants sewage sludge, silt deposited on the silt detention ponds in a safe array of connected organic-mineral soil is shown. The process is carried out using a designed reagent derived from waste comprising proteins and carbohydrates.

It consists of a structure-flocculants - amino acid derivatives of polysaccharides, bactericidal agents, preservatives, zinc complexes with monoethanolamine and amino acids, and the masking agent - aluminum hydroxide. Reforming research conducted on samples of sewage sludge in sludge treatment facilities maps of Vladimir, Pskov and Smolensk (Russia) has showed that after administration of the calculated dose of the reagent disappears fecal odor, and the destruction of the cell membranes of microorganisms and helminth eggs occurs.

The water content in particles in the air is reduced from 70–80% to 8–12%. The compounds of heavy metals in the extracts are not defined. Reforming product according to composition, structure and properties is similar to organic and mineral cohesive soils. The usefulness of reforming sewage sludge in silt detention ponds without their extraction in artificial soil used for the rehabilitation of affected areas of urban areas in the aspect of urban planning decisions.

**Ключевые слова:** реформинг, частицы, осадок очистных сооружений, полисахариды, аминокислотные производные полисахаридов, бактерицидные металлокомплексы, связной грунт.

**Keywords:** reforming; particles; treatment plant sediment; polysaccharides; amino-acid derivatives of polysaccharides; bactericidal metal complexes; cohesive soil.

### Введение

Обезвреживание и активация естественной сушки осадка очистных сооружений, депонированных на иловых картах с перспективой получения полезной продукции, до настоящего времени остается актуальной. Известно, что осадок в течение многих десятилетий превращается в суглинки

или в глины, постепенно снижая токсичность. В этом аспекте реформинг структуры частиц осадка в стабильные структуры суглинков или глин с одновременным разрушением оболочек клеток микроорганизмов, включая цисты, споры и яйца гельминтов и подобные, представляет значительный интерес. Можно ожидать, что в продуктах реформинга содержание воды, связанной с компонентами структур, будет существенно меньше, чем в исходных. Это приведет к уменьшению объема твердых веществ в иловых картах. Наиболее вероятно, что соединения тяжелых металлов, а также стекшие и пораженные клетки погибшей микрофлоры будут прочно связаны в структурах новых частиц, что обеспечит их химическую и биологическую инертность стабильность. В таком случае открываются перспективы вторичного заполнения бывших иловых карт суглинками или глинами, получаемыми с помощью реформинга, в аспекте реабилитации пораженных участков для решения градостроительных задач.

Вместе с тем в литературе реформингу структуры частиц в стабильные структуры связных грунтов с одновременным разрушением микрофлоры не уделено должного внимания. В литературе также не описаны реагенты для указанного реформинга. Известные флокулянты, применяемые для механического обезвоживания осадков, не обеспечивают образование частиц со структурой глин. Существующие реагенты для разрушения микрофлоры, как правило, токсичны и изменяют химический состав компонентов осадка либо несовместимы с традиционными флокулянтами.

Цель настоящей статьи – обоснование и разработка доступного реагента для реформинга структуры частиц осадка в стабильные структуры связных грунтов с одновременным разрушением микрофлоры оболочек клеток микроорганизмов, исследование процесса реформинга и оценка перспективы его применения.

Исследования проводили на образцах осадков, депонированных в иловых картах очистных сооружений российских городов Псков, Владимир и Смоленск. Образцы были предоставлены ООО «РусЭкоТех».

## Экспериментальная часть

Выбор базовых компонентов для проведения реформинга проводили, принимая во внимание следующее. Известно, что структурообразование частиц суглинков и глин происходило с помощью органических продуктов, образующихся при разложении углеводов и белков. Вполне вероятно, что среди таких продуктов могли быть комплексы полисахаридов с аминокислотами и аминокислотные производные полисахаридов. Макромолекулы этих веществ, как многофункциональные полиэлектролиты и ПАВ, способны пространственно координировать вокруг себя микрочастицы глиноземов вместе с другими белковыми и углеводными компонентами и жирами. При образовании таких агломератов и высвобождается значительное количество воды. Казалось целесообразным провести реформинг структуры частиц осадка, используя в качестве базовых реагентов комплексы полисахаридов крахмала с солями аминокислот (I) и аминокислотные производные полисахаридов (II). Они синтезируются при переработке отходов, содержащих белки и углеводы, из массовых возобновляемых отходов производства сублимированных продуктов питания и кормов для животных, в частности ООО «РусЭкоТех» использовались отходы производства кормов.

Разработку рецептуры для реформинга на основе I и II проводили исходя из следующих соображений.

Для разрушения клеток микроорганизмов и яиц гельминтов, не влияющего на химический состав основных компонентов осадка, перспективны смешанно лигандные соединения  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  с аминокислотами (L) и монодентатными аминами (A) состава  $MLA_n$  [ $n+1 - n+4$ ]. Они известны как бактерициды и консерванты белковых тканей за счет взаимодействия с белками *in vivo* и *in vitro* по реакциям  $MLA_n + HY = MLY + HA^+ + (n-1)A$ , где HY – аминокарбоксильная группировка белков и [ $n+5 - n+8$ ]. Нами были выбраны комплексы  $ZnLA_n$ , где A – моноэтаноламин, при этом мы учитывали, что для их синтеза могут быть использованы соли аминокислот и аминокислотные радикалы из I и II, моноэтаноламин – это широко

распространенное вещество, а нормы содержания цинка в грунтах могут достигать до 4000 мг/кг.

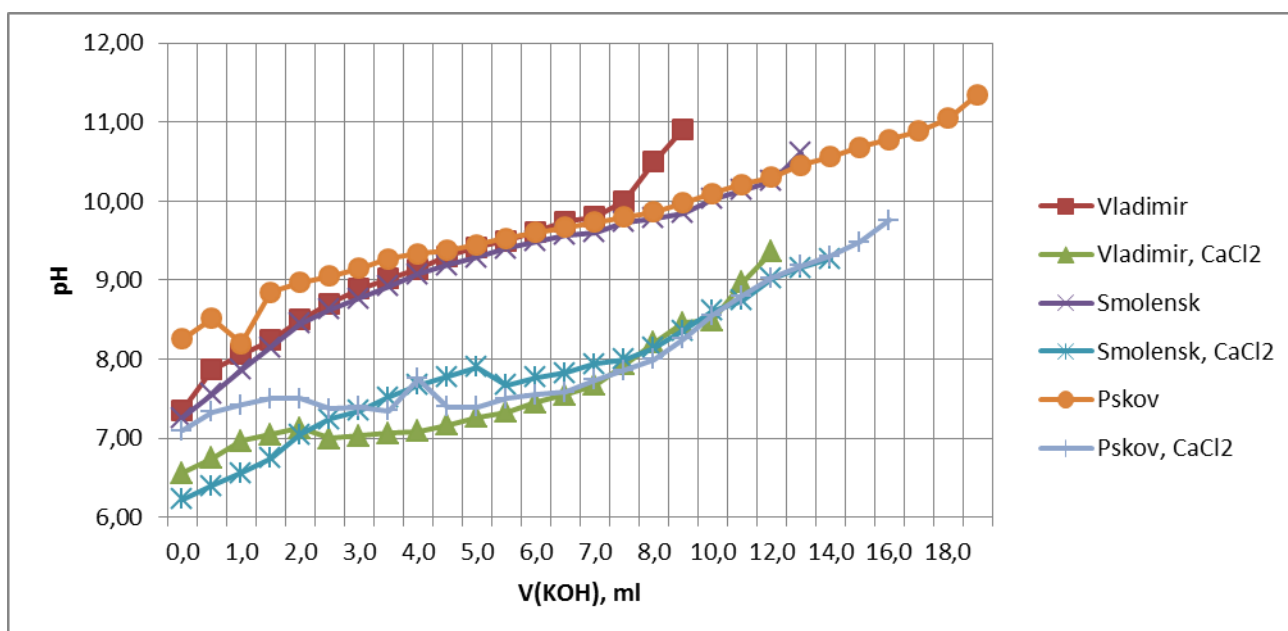
В осадке имеется определенное количество протонированных лигандов  $H_nX$  типа оксикислот, гуминовых кислот и т. п., которые будут взаимодействовать с  $MLA_n$ , по реакциям  $MLA_n + H_nX = MLX + nHA^+$ . Они, как правило, образуют с ионами  $Al^{3+}$  достаточно устойчивые комплексы  $[n+8 - n+9]$ . В этом плане в рецептуру реагента для реформинга целесообразно ввести  $Al(OH)_3$ .

Синтез I был проведен путем щелочного гидролиза указанных выше отходов. Влажность около 61,4 %, содержание белка около 8,2 % и содержание углеводов около 23,2 %. Количество NaOH было взято из расчета, чтобы на один аминокислотный радикал белка приходилось около 3,5 молей NaOH. В I массовая доля полисахаридов 20,8 %, мольное содержание солей аминокислот  $C_{AC} = 0,74$  моль/кг, содержание гидроксида натрия  $C_{NaOH(I)} = 2,55$  моль/кг. Синтез II был проведен из I по реакции Манниха. Количество формалина взято из расчета, чтобы на один аминокислотный анион приходилось около 2,5  $CH_2O$ . В II массовая доля аминокислотных производных полисахаридов 32,8 %, мольное содержание аминокислотных радикалов  $C_{AC(R)} = 0,42$  моль/кг, содержание гидроксида натрия  $C_{NaOH(II)} = 1,3$  моль/кг. Компоненты I и II смешивали в равных весовых частях. В смесь при перемешивании дозировали  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  в количестве 0,43 весовых частей,  $(NH_4)_2SO_4$  в количестве 0,04 весовых частей, моноэтаноламин в количестве 0,09 весовых частей и  $ZnCl_2$  в количестве 0,08 весовых частей. В реагенте массовая доля полисахаридов – 6,3 %, массовая доля аминокислотных производных полисахаридов – 10 %, мольное содержание  $ZnLA_n - 0,38$  моль/кг, мольное содержание  $Al(OH)_3 - 0,39$  моль/кг.

Доза реагента (Д, к/кг) для реформинга была выбрана исходя из условия, чтобы количество молей  $Al(OH)_3$ , вводимое в реагент виде в 1 л осадка, было равно количеству молей  $CH^+$ , находящихся в  $H_nX$ . Определение  $CH^+$  проводили методом pH метрического титрования водных суспензий осадка, исходя



из следующих соображений. В водных системах, в которых количество молей металла больше количества молей  $H_nX$ , происходит образование комплексов  $M_iX$  (заряд опущен) по реакции  $iM_i + H_nX \leftrightarrow M_iX + nH^+$ . Для корректного определения количества  $H^+$  необходимы ионы металлов-комплексобразователей, растворимость гидроокисей достаточно велика. Оптимальным для этих целей являются ионы щелочноземельных металлов. Нами был выбран  $Ca^{2+}$ . На рис. 1 приведены кривые рН метрического титрования водных суспензий осадков, не содержащих и содержащих  $CaCl_2$  в количестве 2 моль/л. Видно, что на кривых титрования суспензий с  $CaCl_2$  имеется буферная область. Ее протяженность отвечает количеству молей  $H^+$  в  $H_nX$ .

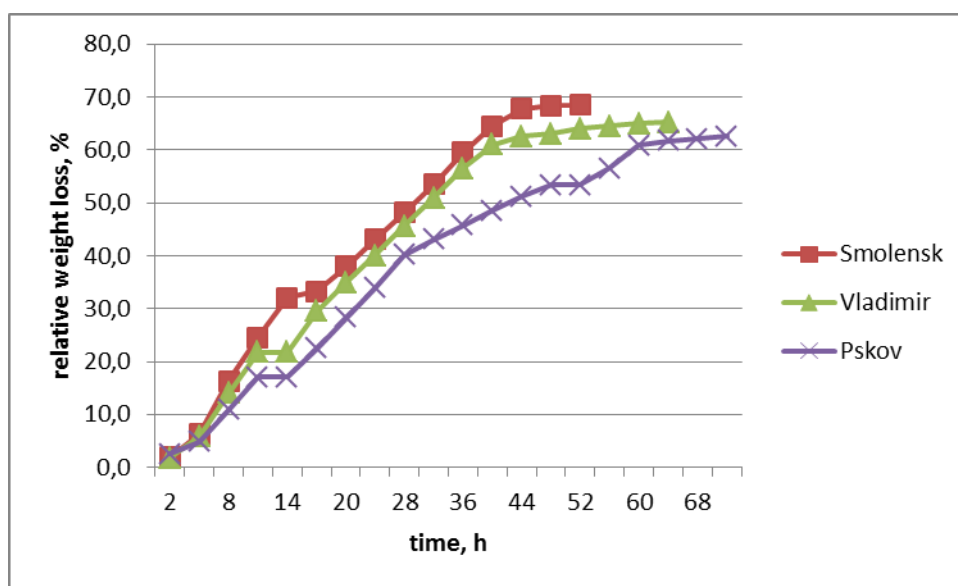


**Рисунок 1. Кривые рН-метрического титрования суспензий осадков сточных вод в отсутствии и в присутствии избытка  $CaCl_2$**

Установлено, что  $C_{H^+} = 75,0$  (Псков),  $49,0$  (Владимир),  $43,1$  (Смоленск). Исходя из этих величин была рассчитана проектная доза реагента  $D = 3C_{H^+}/0,39$ .

Осадки помещали в лотки и трамбовали. Толщина слоя была около 20 см. На поверхность слоя в центр дозировали 20 % раствор реагента, содержащего рассчитанную дозу, и выдерживали в течение часа. За это время исчез характерный фекальный запах и появился запах, характерный для почвы. Продукт стал выглядеть, как густая однородная паста. Были отобраны пробы на

различном расстоянии от поверхности и измерено рН 10 % водных вытяжек. Во всех случаях значение рН достигло примерно одной и той же величины в пределах 8–8,4 независимо от глубины. Продукты после пропитки поместили в кювету ровным слоем толщиной 2,5 см и выдерживали на воздухе (влажность 85 %) при комнатной температуре. За время выдержки почвенный запах существенно уменьшился. Зависимости изменения массы продуктов от времени выдержки приведены на рис. 2.



**Рисунок 2. Зависимость потери массы обработанных осадков сточных вод от времени**

Исследование состава продуктов реформинга включало поэтапное определение массовых долей воды при обработке в ацетоне и веществ, экстрагируемых в ацетон, массовой доли веществ, экстрагируемых в хлороформ после обработки образца ацетоном и его сушка, массовой доли оставшихся органических веществ, разлагаемых в смеси азотной и хлорной кислот, и массовой доли минеральных веществ, оставшихся после разложения органических веществ. Для сопоставления были проведены такие же определения для исходных осадков. Кроме этого, было установлено валовое содержание ионов металлов-комплексобразователей (марганец, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий и подобные), определяемое с помощью ди Na Edta в вытяжках. Данные определений приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав исходных осадков и продуктов реформинга

осадок	Массовая доля, %										Металлы Ммоль/кг	
	вода		Силикаты и алюмо- силикаты, сух. В-во		Экстрагируемые в ацетон, сух в-во		Экстраги- руемые в хлороформ, сух в-во		Вещества, разлагаемые в окислителях, сух в-во			
	исх	После реф	исх	После реф	исх	После реф	исх	После реф	исх	После реф	исх	После реф
Псков	75	9,3	40,8	40,7	5,6	> 0,05	4,8	3,9	48,8	54,6	1,9	отс
Владимир	79	13,8	88,9	89,0	2,85	> 0,05	0,47	0,4	7,78	10,7	17,4	отс
Смоленск	76	7,0	84	84	0,7	> 0,05	3,4	3,1	11,9	12,9	0,9	отс

Характер распределения частиц по размерам в продуктах реформинга был исследован по кривым седиментации частиц из 5 % суспензии продуктов реформинга осадка Пскова и Владимира, диспергированных в воде. Они приведены на рис. 3.

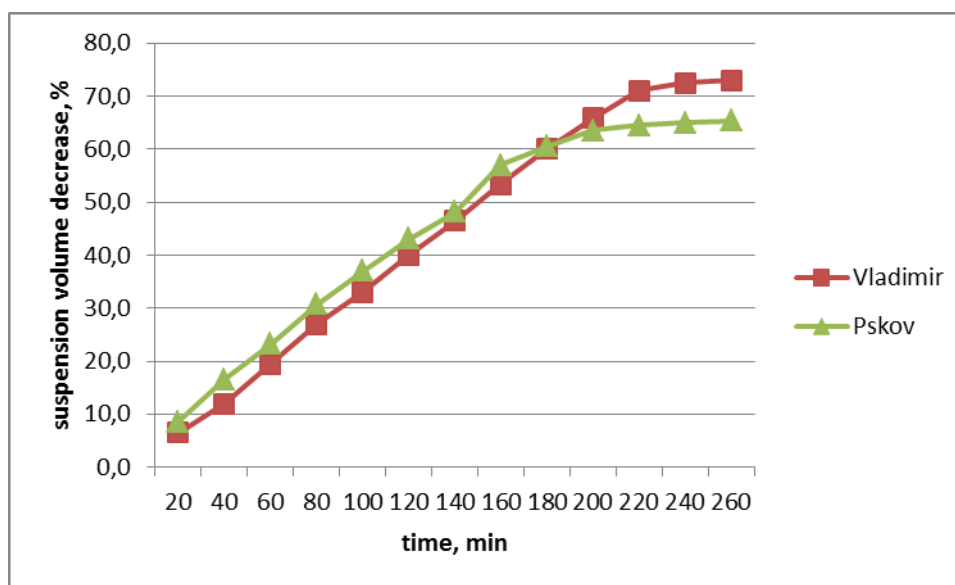
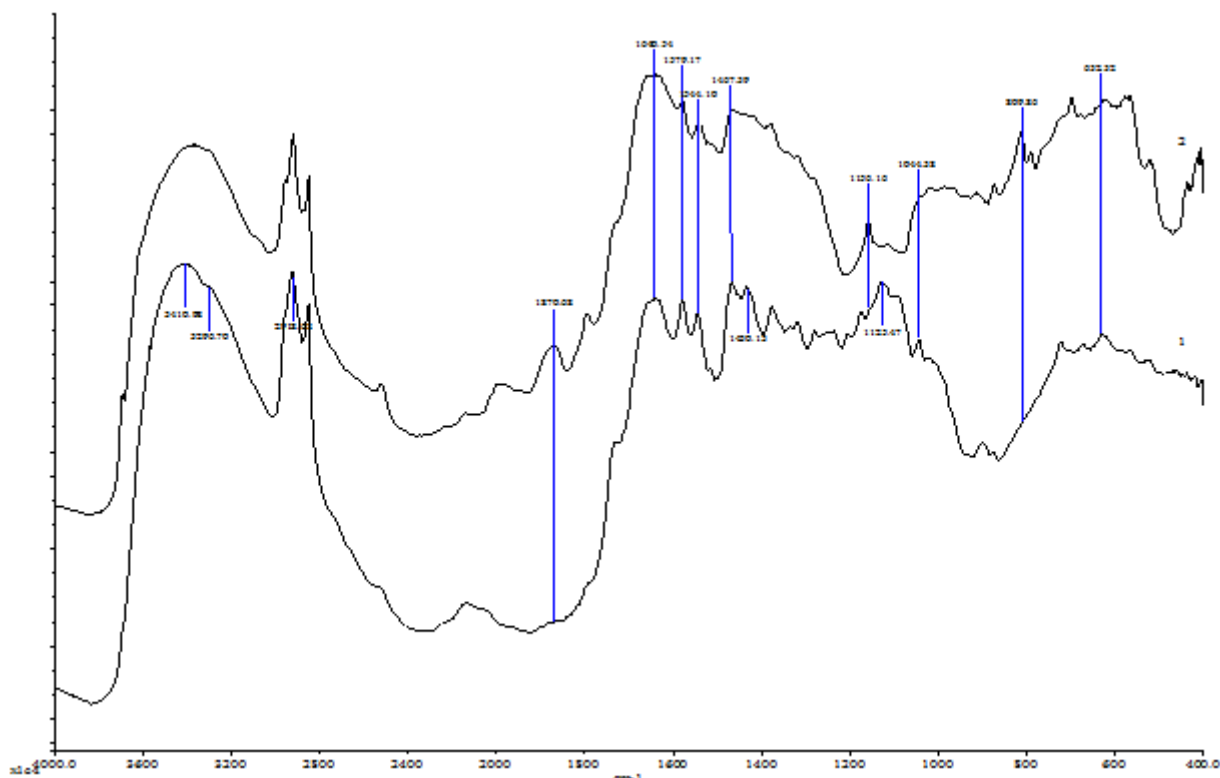


Рисунок 3. Седиментационные кривые 5 % водных суспензий осадков сточных вод

Исследование молекулярной структуры продуктов проводили методом ИК – фурье спектроскопии на примере продуктов реформинга осадков Пскова и Смоленска. Спектры были записаны на спектрометре 2000 FT-IR фирмы Perkin Elmer. Они приведены на рис. 4. Данные образцы были выбраны потому, что в первом преобладают органические компоненты, а во втором – минеральные.



**Рисунок 4. ИК-фурье спектры обработанных и высушенных осадков сточных вод. 1– Псков, 2 – Смоленск**

Исследование адсорбционных характеристик частиц, полученных реформингом, было проведено адсорбционными методами путем измерения удельной поверхности по ВЕТ и определения статической емкости паров этанола, бензола и гексана. Данные приведены в табл. 2.

**Таблица 2.**

**Адсорбционные характеристики продуктов реформинга**

Продукт реформинга осадка	S <sub>ВЕТ</sub> м <sup>2</sup> /кг	Адсорбционная емкость, моль/г		
		этанол	бензол	гексан
Псков	120	2,96	3,82	3,66
Владимир	85	2,42	2,46	1,07
Смоленск	96	2,57	2,60	1,60

Исследование состояния микрофлоры в продуктах реформинга было проведено методом сканирующей микроскопии при разном увеличении. Навески пастообразных продуктов растирали в дистиллированной воде, центрифугировали. Съемку вытяжек проводили с помощью микроскопа и исследовали состояние микрофлоры в маточном растворе. Исследования проводили на микроскопе.

Острая токсичность продуктов была исследована методом биотестирования с использованием спермы крупного рогатого скота в качестве клеточного тест-объекта.

Для определения пригодности продуктов реформинга для вторичной засыпки были определены их некоторые физико-механические показатели. Испытания проводили для продуктов реформинга осадков Пскова и Владимира, поскольку в первом преобладают органические компоненты, а во втором – минеральные. Результаты приведены в табл. 3.

**Таблица 3.**

**Физико-механические показатели продуктов реформинга**

Показатель	Продукт реформинга осадка	
	Псков	Владимир
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,77	1,94
Показатель текучести,	Менее 0	Менее 0
Сопротивление, кг/см <sup>2</sup>	2,7	2,9
Относительная деформация просадочности	Менее 0,01	Менее 0,01
Предел прочности при одноосном сжатии, Мпа	97	125

**Обсуждение результатов**

Осадок сточных вод – это отход, образующийся из обводненных смесей твердых отходов, белков, углеводов, жиров, СПАВ, мыл, силикатов и алюмосиликатов, солей тяжелых металлов и других веществ, попадающих в канализацию, и в результате активной жизнедеятельности микроорганизмов. Продукты жизнедеятельности, в первую очередь газообразные, препятствуют структурообразованию и удалению влаги. Признаком такой деятельности микроорганизмов является специфический фекальный запах, который усиливается при обводнении. Исследования показали, что при распространении реагента по объему осадка этот запах исчезает. В вытяжках продуктов реформинга не обнаружены жизнеспособные микроорганизмы. Редко попадаются дефектные клетки. Следовательно, действие комплексов ZnLA<sub>n</sub> и маскирование H<sub>n</sub>X с помощью Al(OH)<sub>3</sub> исключил факторы, препятствующие структурообразованию.

Из таблицы 1 следует, что содержание воды в продуктах реформинга существенно меньше, чем в исходном осадке. Количество минеральных веществ при реформинге практически не изменилось. Также не изменилась сумма массовых долей органических веществ. Однако в продукте реформинга практически отсутствуют вещества, экстрагируемые в ацетон. Это означает, что различные органические кислоты связались в комплексы с  $Al^{3+}$  и в этом виде вошли как составные элементы структуры новообразованных частиц. В вытяжках продуктов отсутствуют ионы металлов, которые определяются ди Na Edta в осадках, а также ионы  $Zn^{2+}$  из комплексов реагента. Это указывает на то, что они вошли как структурообразующие элементы при реформинге.

Кривые, приведенные на рис. 2, по форме монотонны. Они характерны для седиментации водных суспензий, состоящих из частиц близкого химического состава с Гауссовым распределением по размеру или по плотности. Следует отметить, что при выдержке водных суспензий исходного осадка происходит его распределение на всплывающие и оседающие фракции.

В ИК-спектрах (рис. 2) продуктов реформинга осадков Пскова (спектр 1) и Смоленска (спектр 2) в области  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  имеются близкие по структуре с максимумом  $3411\text{ см}^{-1}$  и плечом  $3300\text{ см}^{-1}$ , сложные полосы, относящиеся к колебаниям водородных связей, в которых участвуют ОН-группы углеводов, ОН-группы силикатов и алюмосиликатов и молекулы воды. Это означает, что в продуктах реформинга эти компоненты связаны между собой. Различие в отношении интенсивностей полосы и плеча отражает различие в соотношении органических и минеральных компонентов. В области  $1800-1200\text{ см}^{-1}$  имеется группа полос, отвечающая колебаниям карбоксильных групп, окси-групп и С-С групп в органических компонентах. В спектрах продуктов реформинга осадков Пскова и Смоленска в этой области принципиальных отличий не видно. В области  $1100-800\text{ см}^{-1}$  в спектре продукта реформинга осадка Смоленска имеются четкие полосы при  $1044$ ,  $1010$  и  $860\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям силикатов. В спектре продукта реформинга осадка Пскова

эти полосы размыты из-за наложения полос скелетных колебаний органических соединений, связанных с силикатами.

Данные химического анализа, кривых седиментации и ИК-спектров указывают на то, что в результате реформинга из неоднородных частиц разного размера сформировался весьма однородный продукт, в котором компоненты разной природы достаточно прочно связаны в объединенные структуры.

Для выявления вероятного механизма реформинга были рассмотрены зависимости, приведенные на рис. 1. На них имеются по две точки перегиба. Первый, начальный участок описывается линейным уравнением  $(m_0 - m)/m_0 = K_1\tau$ . После первой точки перегиба зависимость отвечает также линейному уравнению  $(m_0 - m)/m_0 = K_2\tau$ , где  $K_1 > K_2$ . После второй точки перегиба зависимость монотонно достигает предельного значения. По-видимому, после пропитки и прекращения жизнедеятельности микроорганизмов, обводненные частички минеральных и органических веществ координируются вокруг макромолекул полисахаридов и их аминокислотных производных. Группы ОН из этих реагентов замещают молекулы воды, входящие в координируемые частички. Эти молекулы воды переходят в область поверхности вновь образованных частиц. Образованные частицы в свою очередь окружены сольватными оболочками из молекул воды. Эти частицы объединяются в агрегаты. Процесс сопровождается высвобождением определенного количества молекул воды. В таком случае можно предположить, что первый участок зависимости рис. 1 отражает испарение воды, выделяющейся в процессе координации, а второй – испарение воды при формировании агрегатов. Тогда время, соответствующее первой точке перегиба, отвечает времени стадии координации, а между второй и первой точками перегиба – времени стадии агрегации. Из рис. 1 видно, что для осадков (Смоленск, Владимир), в которых преобладают минеральные компоненты примерно в равном количестве, координация протекает за 15–16 часов, а агрегация – за 25–28 часов. Для осадка с преобладанием органических компонентов (Псков)

время координации возрастает до 29–30 часов, а время агрегации – до 32–33 часов.

Продукты реформинга, как видно из табл. 2, являются адсорбентами. Значения их удельной поверхности близки к удельной поверхности сорбентов на основе глин. Адсорбционная емкость продукта с преобладанием органических компонентов (Псков) больше, чем у продуктов с преобладанием минеральных компонентов, в особенности к неполярным и донорным растворителям.

Установлено, что все продукты – это малоопасные вещества. Их уровень токсичности соответствует значению LD (50) в пределах 12,5–15 г/кг.

Основой минеральных компонентов в продуктах реформинга являются силикаты и алюмосиликаты, которые в строительных материалах обозначаются как глинистые вещества. Согласно действующей классификации, продукты реформинга осадков Владимира и Смоленска по массовой доле минеральных компонентов (табл. 1), плотности и пределу прочности при одноосном сжатии (табл. 3) можно отнести к глинам, а Пскова – к суглинкам. Согласно показателям текучести (табл. 3) консистенция продуктов «твердая», а по показателям относительной деформации просадочности продукты близки к непросадочным. Глины и суглинки с такими показателями пригодны для вторичной засыпки выемок.

В настоящее время в разных странах для депонирования осадка в картах и котлованах задействованы большие площади. Реабилитация таких участков и их подготовка для решения градостроительных задач является актуальной проблемой, которая решается медленно по экономическим и экологическим причинам. В этом аспекте использование реформинга структуры осадка в структуры глин или суглинков открывает перспективы обратной засыпки выемок непосредственно в выемках. Это существенно удешевит и ускорит возвращение пораженных участков для первоначального использования под открытые пространства, а в дальнейшем под дороги и под застройку.



## Список литературы:

1. Шемякина Е.В. Изучение комплексообразования фибрилл белков коллагенового типа с медно-аммиачными комплексами // Журнал координационной химии. – 1988. – № 14 (7). – С. 920–925.
2. Шемякина Е.В. Изучение образования медно-аминокислотных комплексов и их взаимодействия с фибриллярными белками // Проблемы ветеринарной биологии: сборник трудов Московской ветеринарной академии. – 1988. – С. 46–54.
3. Шемякина Е.В. Образование и устойчивость комплексов меди с анионами  $\alpha$ -аминокислот и аминокарбоксильными группами нативных фибрилл коллагена // Журнал координационной химии. – 1990. – № 16 (3). – С. 374–379.
4. Шемякина Е.В., Фридман А.Я., Полякова И.Я. и др. Перспективы использования бактерицидно-консервирующих реагентов в технологии обработки сточных вод и осадков сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1995. – № 9. – С. 125–136.
5. Aline da Silva Oliveira et al. Heavy Metals in Untreated/Treated Urban Effluent and Sludge from a Biological Wastewater Treatment Plant. // *Env. Sci Pollut. Res.* – 2007. – № 14 (7). – P. 483–489.
6. Clapp C. E., Stark S. A., Clay D. E. et al. Sewage sludge organic matter and soil properties // *The Role of Organic Matter in Modern Agriculture, Developments in Plant and Soil Sciences* / In: Y. Chen, Y. Avnimelech (eds.). Springer Netherlands – 1986. – Vol. 25. – P. 209–253.
7. Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Consolidated version, 2009-04-20 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1986L0278:20090420:EN:PDF> (дата обращения: 10.12.2013).

8. Formation and Properties of Clay-Polymer complexes, 2-nd edition. B. Theng (ed.), Elsevier Science. – 2012. – 528 p.
9. Kelessidis A., Stasinakis A. S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Manage. – 2012. – № 32. – P. 1186–1195.
10. Martell E., Smith R.M. Critical Stability Constants, vol. 1-6, Plenum, New York – 1974–1988.
11. O’Kelly B.C. Geotechnical properties of municipal sewage sludge. Geotechnical and Geological Engineering. – 2006. – № 24. – P. 833–850.
12. Spiegel S.J., Farmer J.K., Garver S.R Heavy Metal Concentrations in Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge // Environ. Contam. Tox. – 1985. – № 35. – P. 38–43.
13. Straub T.M., Pepper I.L., Gerba C.P. Hazards from Pathogenic Microorganisms in Land-disposed Sewage sludge // Rev. Environ. Contam. – 1993. – Vol. 132. – P. 55–91.