

УДК 504.064.4

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОБЕНТОНИТА

© 2016 В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова

Саратовский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 06.06.2016

В работе представлена технология получения модифицированного органобентонита с дезинфицирующими свойствами. Проведены результаты исследования эффективности сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов модифицированным органобентонитом. Доказаны его высокая сорбционная емкость и антимикробное действие. Показана эффективность использования полученного сорбента для комплексной очистки сточных вод.

Ключевые слова: *сточные воды, сорбционная очистка, органобентонит, поверхностно-активные вещества*

Одной из актуальных проблем современной прикладной экологии является разработка технологий качественной очистки хозяйственно бытовых и промышленных сточных вод [1]. Известно, что сточные воды предприятий содержат нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, множество различных химических соединений, представленных в основном солями аммония, фосфатами, хлоридами, гидрокарбонатами и т.д. [2-4]. Все эти поллютанты в составе сточных вод поступают в водные объекты, вызывая их комплексное техногенное загрязнение. Особой формой загрязнения бытовых сточных вод являются микроорганизмы, в том числе и патогенные, которые также попадают на поверхностные воды [5]. Это обуславливает актуальность совершенствования методов и технологий комплексной очистки сточных вод. Решить эту проблему можно совершенствованием методов очистки сточных вод при использовании современных экологичных, высокоэффективных фильтрующих систем на основе природных наноструктурированных и модифицированных сорбентов, позволяющих осуществлять комплексную очистку вод от химических загрязнений с одновременной нейтрализацией микроорганизмов [6, 7].

**Цель работы:** разработка технологии комплексной очистки сточных вод с использованием модифицированного органобентонита (МО) в гранулированной форме и оценка ее эффективности при использовании на малогабаритных станциях очистки сточных вод «ЛИССКОН-301».

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Установлены характеристики эффективности адсорбции ионов тяжелых металлов на МО; исследованы механизмы адсорбции ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  в статических и динамических условиях. Разработана технология получения гранулированных форм МО для использования его в типовых установках очистки сточных вод в качестве фильтрующей загрузки систем на станциях очистки сточных вод, позволяющих снизить концентрации ионов  $Cd^{2+}$  на 18%, ионов  $Cu^{2+}$  – на 30%, ионов  $Pb^{2+}$  – на 58%, ионов  $NO_3^-$  – на 85% и полную дезинфекцию воды (ОМЧ = 0).

*Заматырина Валентина Алексеевна, кандидат технических наук, ассистент кафедры экологии. E-mail: zamvalentina@yandex.ru*

*Тихомирова Елена Ивановна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой экологии. E-mail: tichomirova\_ei@mail.ru*

Разработанный инновационный сорбент внедрен на предприятии ООО НПП «ЛИССКОН» г. Саратова, производящем локальные станции очистки воды, а также в качестве фильтрующей загрузки станции очистки сточных вод «ЛИССКОН-301» на предприятиях ФГУП СО «Облводоресурс» – «Красноармейский» (Саратовская область) и «Кирсановское ЛПУ» (Тамбовская область).

**Методика исследования.** Объектами исследования были: исходный органобентонит с удельной поверхностью 122,0 м<sup>2</sup>/г, общей пористостью 0,321 см<sup>3</sup>/г производства фирмы «Консит-А» и его гранулированные формы; поверхностно-активные вещества (ПАВ): алкапав, септапав, катапав и их иодированные формы; адсорбент на основе органобентонита и иодированного ПАВ; сточные воды предприятия ОАО «Кирсановское ЛПУ». Для создания модифицированного сорбента была предложена технология, состоящая из четырех стадий: приготовление бактерицидного компонента, активация исходного органобентонита, гомогенизация, до образования однородной массы, формообразование и рассев по фракциям (от 2 до 0,5 мм). В качестве бактерицидного компонента использовались различные соединения, обладающие высокими антимикробными свойствами: 1%-ый раствор йода; препарат вантоцил; ПАВ; иодированные формы ПАВ.

Физические, механические и химические свойства исходного органобентонита и модифицированных форм сорбента на его основе (плотность гранул, пористость, дисперсность, пластичность и др.) исследовали методами: рентгенофазовым, рентгенофлуоресцентным, низкотемпературной адсорбции азота, с применением современного оборудования: дифрактометра ДРОН-4, анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e, автоматизированной системы АСОД-300. Определение сорбционной емкости гранул проводили с применением модельных растворов  $K_2HAsO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ , гуматов разных концентраций. При анализе эффективности очистки сточных вод определяли органолептические (прозрачность воды, запах, цветность, мутность) и гидрохимические показатели (рН, щелочность и жесткость воды, перманганатная окисляемость, содержание растворённого кислорода, БПК<sub>общ.</sub>, БПК); содержание анионов и катионов ( $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe_{общ.}$ ); присутствие фенолов, ПАВ, нефтепродуктов, сухого остатка по соответствующим аттестованным гостированным методикам в аккредитованной испытательной лаборатории «Эко-ОС» СГТУ.

В пробах сточных вод и их фильтрах определяли также общее микробное число (ОМЧ), содержание общих колиформных бактерий (ОКБ) в соответствии с МУК 4.2671-97. Антимикробную активность ПАВ и МО оценивали по числу колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий, выросших на чашках Петри с питательной средой при посеве исходных проб воды и их фильтратов. Сравнительный анализ проводили по значениям КОЕ на 1 мл воды. В работе были использованы современные методы обработки исходной информации с помощью пакета программ Statistica for Windows 6.0 и оценки достоверности по t-критерию Стьюдента и с применением дисперсионного анализа. Статистические результаты считались достоверными при  $p < 0,05$ .

**Результаты и их анализ.** В ходе исследований проведен выбор варианта ПАВ в качестве перспективного компонента сорбента с комплексными свойствами. Установлено, что алкапав обладает высокой антимикробной активностью по сравнению с другими вариантами ПАВ. При обработке взвеси микроорганизмов раствором с концентрацией 0,1% ПАВ значение КОЕ на 1 мл снижалось до 10 КОЕ, по сравнению с контролем (438 КОЕ/мл). Для усиления антимикробных свойств исследуемых ПАВ в них, по специально разработанной методике, добавляли йод. Изучение антимикробных свойств йодированных форм ПАВ показало, что только йодированный алкапав обладает высокой антимикробной активностью (табл. 1).

Были изучены основные физические (плотность, пористость, дисперсность) и механические (пластичность, прочность) свойства органобентонита и его композиций (табл. 2). Исследования показали, что при добавлении раствора йода и вантоцила к суспензии органобентонита, происходит снижение их антимикробных свойств. Кроме того гранулы, где в качестве бактерицидного компонента использовались растворы йода и вантоцила, характеризовались низкими значениями прочности (табл. 3).

**Таблица 1.** Учет роста микроорганизмов, обработанных разными вариантами ПАВ

Концентрация ПАВ, %	Бактерии ( <i>E. coli</i> ), КОЕ в 1 л.	
	нейодированные формы	йодированные формы
септапав		
1	19 ± 6	5 ± 3
0,5	24 ± 4	9 ± 3
0,1	31 ± 5	11 ± 3
катапав		
1	219 ± 27	213 ± 27
0,5	232 ± 31	221 ± 31
0,1	264 ± 32	252 ± 32
алкапав		
1	5 ± 2	0
0,5	7 ± 3	0
0,1	10 ± 3	1
Контроль	438 ± 24	438 ± 24

**Таблица 2.** Показатели физико-химических и структурно-механических свойств органобентонита и его композиций

Органобентонит	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Пластичность, %	Дисперсность, %	Прочность*	
					измельчаемость, %	стираемость, %
исходный органобентонит	2,68±0,02	43,6±0,1	38,6±0,3	60,1±2,5	2,12±0,2	0,23±0,1
органобентонит и алкапав	3,95±0,02	35,7±0,1	36,4±0,3	57,5±2,5	1,3±0,2	0,22±0,1
органобентонит и йодированный алкапав	4,07±0,02	32,4±0,1	37,6±0,3	58,3±2,5	2,0±0,2	0,21±0,1

Примечание: \* – по ГОСТу не более 4% (измельчаемость) и не более 0,5% (стираемость).

**Таблица 3.** Показатели прочности и антимикробной активности композиций органобентонита

Показатель	1%-й раствор йода	Вантоцил	Септапав	Алкапав	Катапав	Йодированный септапав	Йодированный алкапав	Йодированный катапав
измельчаемость, %	6,6±0,2	8,1±0,2	2,6±0,2	1,3±0,2	3,0±0,2	1,7±0,2	2,0±0,2	2,5±0,2
стираемость, %	0,76±0,1	0,84±0,1	0,30±0,1	0,22±0,1	0,33±0,1	0,22±0,1	0,21±0,1	0,27±0,1
<i>E. coli</i> , КОЕ	128	97	13	9	67	0	0	15

Технология приготовления модифицированного варианта сорбента представлена на рис. 1. Активация исходного порошка органобентонита происходила в присутствии раствора NaOH с pH=9–10 на стандартном ленточно-шнековом прессе. На стадии гомогенизации активированная суспензия органобентонита и бактерицидный компонент направлялись в смеситель марки «ТЛ – 020», где хорошо перемешивались в течение 20±5 минут. На стадии формования полученной массе придавались требуемые форма и размер. Форма образования проводилась методом экструзии с помощью шнекового гранулятора «ФШ – 015». Технология формования заключалась в продавливании обрабатываемой массы через фильеру с расположенными на ней отверстиями диаметром 0,5 и 2 мм. Исследования показали, что наиболее оптимальными условиями сушки

готовых гранул является температура 85±5°C. Полученные гранулы в качестве сорбента использовали при проведении лабораторных и производственных испытаний.

Следующим этапом работы было исследование кинетики и механизма процессов адсорбции ионов тяжелых металлов на МО в гранулированной форме. Была проведена оценка адсорбционной эффективности полученного сорбента по отношению к ионам кадмия, свинца и меди, включающая определение статической (СОЕ) и динамической (ДОЕ) обменных емкостей, коэффициента межфазного распределения  $K_d$  адсорбтива между водной фазой и фазой адсорбента, а также величины степени сорбции  $S$  (табл. 4). Эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов на полученный сорбент снижалась в ряду  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ . Это

можно объяснить возрастанием стерических и энергетических факторов активности адсорбционных

центров сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов в данном ряду [8].

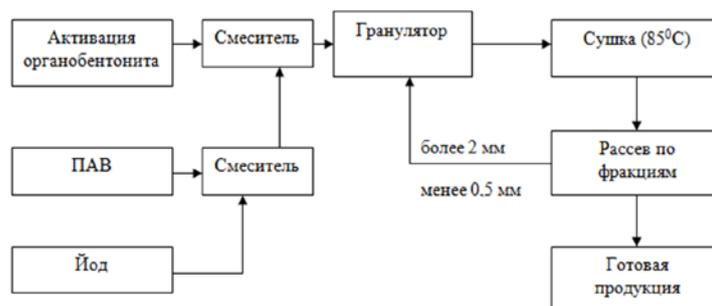


Рис. 1. Общая технологическая схема изготовления гранулированного сорбента на основе МО

Таблица 4. Оценка адсорбционной эффективности полученного сорбента по отношению к ионам  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$

Ион	В статических условиях			В динамических условиях		
	СОЕ, мг/г	$K_d$ , мг/л	S, %	ДООЕ, мг/г	$K_d$ , мг/л	S, %
$Cd^{2+}$	$811,34 \pm 60,22$	$0,081 \pm 0,007$	$85,83 \pm 1,03$	$0,138 \pm 0,0110$	$372,65 \pm 26,09$	$97,05 \pm 1,80$
$Pb^{2+}$	$1765,272 \pm 31,814$	$0,134 \pm 0,010$	$90,93 \pm 0,69$	$0,114 \pm 0,008$	$317,87 \pm 22,25$	$95,9 \pm 2,1$
$Cu^{2+}$	$512,107 \pm 317,465$	$0,126 \pm 0,036$	$90,00 \pm 2,38$	$0,087 \pm 0,007$	$62,03 \pm 4,34$	$86,2 \pm 3,9$

В дальнейшем были проведены лабораторные и производственные испытания разработанного сорбента в отношении модельных растворов загрязнителей и очистки сточных вод предприятия. Для оценки эффективности очистки загрязненных вод с использованием сорбента на основе органобентонита, модифицированного ПАВ, в лабораторных условиях проводили фильтрацию всех исследуемых проб растворов и сточных вод через фильтрующие загрузки с гранулами сорбента. В фильтрах определяли содержание ионов тяжелых металлов, ОМЧ. Полученные данные позволили сделать заключение, что все исследуемые показатели, а именно ОМЧ, содержание тяжелых металлов, снизились по сравнению с данными для исходных проб [9]. Установлено, что в сточных водах предприятия ОАО «Кирсановское ЛПУ» по 8-ми показателям было превышено значение норматива ПДК, а именно:

по нефтепродуктам – в 60 раз, по азоту аммонийному – в 45 раз, по фосфатам – в 40 раз (табл. 5). При использовании на станции локальной очистки сточных вод «ЛИССКОН-301» разработанного гранулированного сорбента на основе органобентонита, модифицированного алкапавом, в исследуемых сточных водах после очистки происходило снижение концентрации загрязняющих веществ, в том числе нефтепродуктов – на 95%, общего железа – на 57%, азотистых соединений – на 55%, фосфатов – на 52%, с одновременной полной дезинфекцией воды (табл. 6). Следовательно, внедрение разработанного сорбента позволит более эффективно проводить очистку сточных вод предприятий от нефтепродуктов, тяжелых металлов, других соединений и микроорганизмов. Это позволит обеспечить минимизацию антропогенного воздействия промышленного предприятия на водные объекты.

Таблица 5. Анализ сточных вод ОАО «Кирсановское ЛПУ»

Показатель	Сезон 2013 года				ПДК, мг/л
	зима	весна	лето	осень	
взвешенные вещества	$844,17 \pm 67,60$	$672,67 \pm 53,81$	$863,33 \pm 69,07$	$980,49 \pm 78,44$	667,8
минеральный состав	$75,17 \pm 6,01$	$31,33 \pm 2,51$	$50,17 \pm 4,01$	$70,00 \pm 5,6$	70,9
азот аммонийный	$27,83 \pm 2,23$	$13,90 \pm 1,11$	$34,87 \pm 2,79$	$38,35 \pm 3,07$	0,4
азот нитритный	$1,33 \pm 0,11$	$8,44 \pm 0,68$	$1,28 \pm 0,10$	$4,82 \pm 0,39$	0,02
азот нитратный	$2,30 \pm 0,18$	$5,09 \pm 0,41$	$20,25 \pm 1,62$	$1,31 \pm 0,10$	9,10
сульфаты	$45,00 \pm 3,6$	$44,67 \pm 3,57$	$105,63 \pm 8,45$	$78,79 \pm 6,30$	100,0
фосфаты	$121,03 \pm 9,68$	$113,80 \pm 9,10$	$84,0 \pm 6,72$	$88,53 \pm 7,08$	0,15
железо общее	$1,86 \pm 0,15$	$1,85 \pm 0,15$	$2,76 \pm 0,22$	$2,54 \pm 0,20$	0,1
нефтепродукты	$0,43 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,03$	0,05
БПК <sub>5</sub>	$1,04 \pm 0,08$	$0,29 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,08$	$0,65 \pm 0,05$	2,0
ОКБ	$17,6 \cdot 10^7$	$20,7 \cdot 10^7$	$69,1 \cdot 10^7$	$54,2 \cdot 10^7$	не более 100 КОЕ /100 мл
ОМЧ	$32,8 \cdot 10^7$	$34,1 \cdot 10^7$	$71,3 \cdot 10^7$	$68,7 \cdot 10^7$	$< 10^4$

**Выводы и рекомендации:** в работе охарактеризованы свойства исходного наноструктурированного органобентонита. Отобран по антимикробным свойствам и структурным характеристикам из изученных ПАВ с дезинфицирующими свойствами – иодированный алкапав для модификации органобентонита. Разработана технология получения комплексного сорбента

с дезинфицирующими свойствами для очистки сточных вод и проведены его лабораторные и производственные испытания, которые подтвердили целесообразность его использования для очистки сточных вод предприятий, что позволяет существенно снизить уровень антропогенного воздействия на гидросферу.

**Таблица 6.** Анализ качества сточных вод на выходе с установки «ЛИССКОН-301» (ОАО «Кирсановское ЛПУ»)

Показатель	Сезон 2014 года				ПДК, мг/л
	зима	весна	лето	осень	
взвешенные вещества	405,17±32,41	456,00±36,48	563,08±45,05	552,99±44,24	667,8
минеральный состав	48,83±3,91	32,67±2,61	23,33±1,87	34,00±2,72	70,9
азот аммонийный	0,28±0,02	0,21±0,02	0,39±0,03	0,40±0,03	0,4
азот нитритный	6,62±0,53	7,64±0,61	8,93±0,71	6,77±0,54	0,02
азот нитратный	0,01±0,001	0,01±0,001	0,02±0,001	0,01±0,001	9,1
сульфаты	1,77±0,14	1,53±0,12	1,74±0,14	1,96±0,16	100,0
фосфаты	89,29±7,14	88,78±7,14	94,0±7,52	85,60±6,85	0,15
железо общее	0,12±0,01	0,14±0,02	0,15±0,02	0,14±0,02	0,1
нефтепродукты	0,02±0,002	0,03±0,002	0,03±0,002	0,03±0,002	0,05
БПК <sub>5</sub>	0,10±0,01	0,10±0,01	0,10±0,01	0,10±0,01	2,0
ОКБ	0	1	1	0	не более 100 КОЕ/100 мл
ОМЧ	0	0	2	0	< 10 <sup>4</sup>

Предложенные рекомендации реализованы на малогабаритных станциях очистки сточных вод «ЛИССКОН-301» (рис. 2). Разработанная технология отмечена дипломами 7 и 8 Саратовских салонов изобретений, инноваций и инвестиций (Саратов, 2012, 2013); Фестиваля науки (Саратов, 2013, 2014), серебряной медалью на X Международном форуме «Крым Hi-tech» (Севастополь, 2014).

Работа выполнена в рамках персонального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» (2012-2013) на выполнение НИР «Технология получения биологически активного органобентонита и перспективы его использования».



**Рис. 2.** Малогабаритная станция очистки сточных вод «ЛИССКОН-301»

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. *Онищенко, Г.Г.* Системный бенчмаркинг канализования, комплексная оценка и обеспечение безопасности водных источников в: 2 т / *Г.Г. Онищенко, Ф.В. Кармазинов, В.В. Кириллов* и др.. 2 Т. – СПб.: Новый журнал, 2012. 464 с.
2. *Ветошкин, А.Г.* Процессы инженерной защиты окружающей среды: учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. технол. ин-та, 2004. 325 с.
3. *Красовский, Г.Н.* Система критериев комплексной оценки опасности химических веществ, загрязняющих окружающую среду / *Г.Н. Красовский, С.Л. Авалиани* // Гигиена и санитария. 1992. №9-10. С. 15-17.
4. *Собайда, Н.А.* Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та. 2011. № 52. С. 120–124.
5. *Жуков, А.И.* Канализация / *А.И. Жуков, Я.А. Карелин* и др.. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1975. 302 с.
6. *Заматырина, В.А.* Экологическое обоснование получения и применения биологически активных органобентонитов / *В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова* и др. // Фундаментальные исследования. 2013. № 4. С. 660-683.
7. *Заматырина, В.А.* Сравнение эффективности иодированных и неиодированных ПАВ как перспективных компонентов наноструктурированного сорбента / *В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова* // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2014. №05(21). С. 149-152.
8. *Косарев, А.В.* Математическая модель адсорбции тяжелых металлов на органобентоните / *А.В. Косарев, В.А. Заматырина* и др. // Вавиловские чтения-2014: Сб. статей межд. науч.-практ. конф., посвященной 127-й годовщине со дня рождения академика Н.И. Вавилова. – Саратов: Буква, 2014. С. 290-291.
9. *Веденева, Н.В.* Инновационные методы очистки поверхностных и сточных вод с использованием наноструктурированных сорбентов / *Н.В. Веденева, В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова* и др. // Инновационная деятельность. 2014. № 4. С. 27-31.

**DEVELOPMENT OF SEWAGE TREATMENT TECHNOLOGY FROM HEAVY METALS AND PETROLEUM PRODUCTS WITH USE THE MODIFIED ORGANIC BENTONIT**

© 2016 V.A. Zamatyryna, E.I. Tikhomirova  
Saratov State Technical University

In work the technology of receipt the modified organic bentonit with disinfecting properties is provided. Results researches of efficiency of sorption the heavy metals and oil products modified with organic are conducted. Its high sorption reservoir and antimicrobial action are proved. Efficiency of use the received sorbent for complex sewage treatment is shown.

Key words: *sewage, sorption cleaning, organic bentonit, surface-active substances*

*Valentina Zamatyryna, Candidate of Technical Sciences, Assistant at the Ecology Department. E-mail: zam-valentina@yandex.ru; Elena Tikhomirova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Ecology Department. E-mail: tikhomirova\_ei@mail.ru*