

Д.В. ДЗЕЦІНА

Національний авіаційний університет

О.М. КОЦАР, кандидат технічних наук

ТОВ «Юнілос-Україна»

ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИЩЕННЯ ГОСПОДАРСЬКО-ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ

Розглянуто природні мінеральні сорбенти, які ефективно використовуються для очищення стічних вод, в тому числі господарсько-побутових. Виконані експериментальні дослідження ефективності очищення господарсько-побутових стічних вод цеолітом та шунгітом. Встановлено, що при комплексному використанні цих мінеральних сорбентів спостерігається синергетичний ефект їх водоочисної дії.

Ключові слова: природні мінеральні сорбенти, природні фуллерени, шунгіт, цеоліт, господарсько-побутові стічні води, очищення стічних вод

Рассмотрены природные минеральные сорбенты, которые эффективно используются для очистки сточных вод, в том числе хозяйственно-бытовых. Выполнены экспериментальные исследования эффективности очистки хозяйственно-бытовых сточных вод цеолитом и шунгитом. Установлено, что при комплексном использовании этих минеральных сорбентов наблюдается синергетический эффект их водоочистного действия.

Ключевые слова: природные минеральные сорбенты, природные фуллерены, шунгит, цеолит, хозяйственно-бытовые сточные воды, очистка сточных вод

Considered natural mineral sorbents that are effectively used in sewage treatment, including household. Experimental study of the effectiveness of previous treatment of domestic sewage zeolite and shungite. Found that the integrated use of mineral sorbents observed synergistic effect of the water treatment steps.

Key words: natural mineral sorbents, natural fullerenes, shungit, zeolite, household and domestic waste water, sewage treatment.

Постановка та актуальність проблеми. Більше мільярда людей використовують не придатну для пиття воду. Через це щорічно вмирають три з половиною мільйони дітей. Більшість українців споживають воду з поверхневих джерел – озер, ставків, рік. Зокрема, з Дніпра п'ють воду близько 30 млн. людей [1, 124].

Велика кількість небезпечних забруднюючих речовин потрапляє в природні водойми з господарсько-побутовими стічними водами. Такі води забруднені великою кількістю органічних та неорганічних домішок, бактеріальними компонентами, у них постійно присутні патогенні бактерії. За складом господарсько-побутові стічні води порівняно однорідні. Вони містять органічні та мінеральні домішки, велику кількість мікроорганізмів, забруднені яйцями гельмінтів.

Найбільше у господарсько-побутових стоках містяться сполук азоту (амоній, нітриту і нітрати), фосфору та калію. Потрапляючи у поверхневі водойми, вони спричиняють бурхливий розвиток сапрофітних мікроорганізмів, водяних рослин та зоопланктону. Як наслідок, відбувається евтрофікація водойми, різко знижується кількість кисню та прозорість води, що погіршує її екологічний стан та придатність як джерела господарсько-побутового та питного водопостачання.

В загальному господарсько-побутові стічні води характеризуються таким хімічним складом: вміст сухої речовини – 550 мг/л, загальний азот – 35 мг/л, P_2O_5 – 6 мг/л, K_2O – 20 мг/л [2, 16]. Проведений авторами [4, 104] аналіз хімічного складу стічних вод готельно-ресторанних комплексів свідчить про те, що в їх складі присутні токсичні для гідробіонтів аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) – їх додають до синтетичних миючих засобів (СМЗ) для видалення жирів, розчинні форми азоту та фосфору (зокрема, поліфосфати), які додають до СМЗ для зв'язування іонів, що обумовлюють жорсткість води, органічні речовини.

Синтетичні миючі засоби є надзвичайно активними і дезоксигенаторами, які активно руйнують розчинений у воді кисень. Вони небезпечні для всього живого у водоймах, навіть у дуже малих концентраціях. Забруднення вод миючими засобами ускладнюється ще й тим, що навіть їх біологічне руйнування не є вирішенням проблеми, оскільки самі продукти такого руйнування в деяких випадках є токсичними. Утворена миючими засобами піна погіршує освітлення нижніх шарів води, порушуючи умови фотосинтезу. Потрапляючи у воду, АПАР знижують силу поверхневого натягу, роблячи неможливими нормальне пересування, видобуток їжі, комунікацію і розмноження нейстонних організмів. Компоненти СМЗ впливають на всі форми гідробіонтів, особливо чутливі до забруднення детергентами мікроорганізми – початкова ланка харчових ланцюгів [4, 105].

Вода – активний розчинник. В природі абсолютно чистої води не існує. Та й організм людини «звик» до певної концентрації різних речовин, розчинених в ній. Протікаючи через гірські породи, вона розчиняє їх і насичується відповідними компонентами – іонами кальцію, магнію, калію, заліза, молібдену, алюмінію, берилію, марганцю, міді, миш'яку, цинку. Останні шість елементів особливо шкідливі для людини, якщо їх концентрації перевищують гранично допустимі. Тому нормативні документи багатьох країн, у тому числі України, Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), вимагають обов'язкового контролю їх вмісту в питній воді [1, 124].

До мінералів, які ефективно використовуються для корегування властивостей води, відносяться: шунгіт, цеоліт, кремій, граніт, кварц.

Вони використовуються в процесах фізико-хімічного очищення природних та стічних вод фільтруючий матеріал, сорбент або інертний субстрат для іммобілізації прикріплених форм мікроорганізмів-біодеструкторів забруднюючих домішок води. Основною задачею природних мінеральних сорбентів в процесах підготовки питної води є її наближення до природно сформованої якості, завдяки процесам впливу мінералів на структуру водних розбавлених розчинів, завдяки процесів сорбції, іонного обміну і фільтрації [1, 124].

Для очищення води адсорбцією все більше застосування знаходять неуглецеві сорбенти природного і штучного походження. Використання цих сорбентів зумовлено достатньо високою їх адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю [3, 230].

Одними з найважливіших представників природних сорбентів є шунгіти та цеоліти, які проявляють себе як високоефективні очисники стічних вод.

Залежно від особливостей будови природні цеоліти поділяються на сім груп. Теоретична ємність обміну природних цеолітів коливається в межах 2,6...5,8 мг-екв/г. Природні цеоліти добре зарекомендували себе як іонообмінники та сорбенти для очищення природних та стічних вод. З природних цеолітів найбільше практичне значення мають клиноптилоліт та морденіт [3, 231].

Природні цеоліти – це кристали (рис. 1, а), структура яких утворена тетраедрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та $[\text{AlO}_4]^{5-}$, що з'єднані спільними кутами в тривимірний каркас, який пронизаний порожнинами і каналами [2, 40].

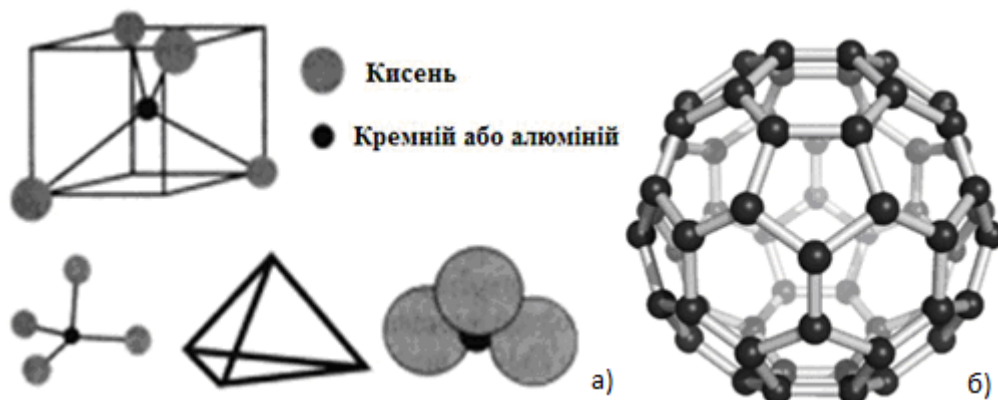


Рис. 1. Структура природних сорбентів:
а) кристал клиноптилоліту; б) молекула фулерену

Матеріали і методи дослідження. Для дослідження ефективності очищення господарсько-побутових стічних вод використовувалися природний цеоліт (клиноптилоліт) Сокирницького родовища (Хустський район, Закарпатської області), та природний фулерен (шунгіт) Зажогінського родовища, Карелія, РФ.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60...90%, кварцом та польовим шпатом 6...7%, глинистими мінералами – 2...6%, плагіоклазом – до 2%.

Хімічний склад відповідає формулі для цеоліту клиноптилоліту: $0,2\text{Na}_2\text{O} \times 0,26\text{K}_2\text{O} \times 0,43\text{CaO} \times 0,2\text{MgO} \times 9,57\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,09\text{Fe}_2\text{O}$ [2, 411].

З 1991 р. для очищення води стали виготовляти фільтри на основі природного мінералу шунгіту. Це щільні, міцні породи, шаруваті або монолітні, відрізняються високою хімічною стійкістю, досить високим опором стиранню і морозостійкістю, колір в залежності від хімічного складу може бути чорний, матово-сірий, попелястий, а також інших відтінків, з вкрапленнями піриту (золотистий колір), кварцу (білий колір). Твердість близько 4, щільність 1,9...2,4 г/см³. Злам раковистий або дрібнозернистий. У звичайних умовах не горить. Існує блискучий різновид. Матово-сірий шунгіт утворює пласти до 2 м потужністю [5, 202].

Склад породи Зажогінського родовища (масова частка): вуглець – 28...32%, кварц – 45...30%, складні силікати (слюди, хлорити) – 17...20%, сульфіді – 1,8...2,2%. Хімічний склад: вуглець – 28%, кремній – 58%, алюміній – 4%, залізо – 2,5% і далі по спаданню – К, Mg, Ca, Na, Ti – від 1,5 до 0,2%. Зажогінські шунгітні породи є складними наноструктурними природними композитами.

Фулерени – порожні симетричні кулясті молекули, що представляють собою замкнуті опуклі багатогранники, складені з парного числа трьохкоординованих атомів вуглецю. Самий вивчений із сімейства фулеренів – фулерен C₆₀, в якому 60 вуглецевих атомів утворюють багатогранник, який складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників. Молекула фулерену C₆₀ характеризується високою симетрією і стабільністю (рис. 1, б) [1, 126].

Методика проведення дослідження. Дослідження проводилося на основі експерименту – господарсько-побутових стічних вод з трьох проб сорбентів: проба №1 – шунгіт; проба №2 – цеоліт; проба №3 – шунгіт + цеоліт (1:1). Для проведення експерименту були взяті природні мінерали з однаковим розміром фракцій – 3...5 мм. Перед початком експерименту природні мінерали добре промили проточною водою й дали відстоятися 1 добу.

При проведенні експерименту були визначені такі показники забруднення стічних вод: ХСК, вміст амонію, нітратів, нітритів, ортофосфатів та загальний вміст заліза.

Для дослідження процесу очищення господарсько-побутових стічних вод, відібраних з контрольного колодязя на випуску з ресторанно-готельного комплексу, мінеральними природними сорбентами, була змонтована лабораторна експериментальна установка. Вона складалася з конічних реакційних ємкостей об'ємом 1,5 л, куди вносили по 100 г природного мінералу (для проби №3 – 50 г шунгіту та 50 г цеоліту) та 1 л стічної води з накопичувача. Суміш стічних вод і сорбенту періодично – 1 раз в 12 годин – збовтували на протязі 1 хвилини та залишали відстоюватись. Перед

експериментом та після закінчення всього циклу експерименту (через 48 год) було зроблено повний хімічний аналіз даних проб.

Результати дослідження та їх обговорення. Ефективність очищення стічних вод ресторанного комплексу на лабораторній моделі за допомогою природних мінералів: фізико-хімічні показники стічних вод після контакту з природними мінералами наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники стічних вод та природних сорбентів

Показники	Шунгіт	Цеоліт	Шунгіт + цеоліт	Контрольний зразок стічної води на початку експерименту	Контрольний зразок стічної води в кінці експерименту (48 год)
Амоній NH_4^+ , мг/дм ³	4,1	4,6	3,7	6,8	6,1
Нітрати NO_3^- , мг/дм ³	11,2	12,9	10,8	18,4	19,1
Нітрити NO_2^- , мг/дм ³	<0,01	<0,01	<0,01	0,1	0,04
Ортофосфати PO_4^{3-} , мг/дм ³	4,7	4,8	4,5	5,1	5,0
Залізо заг., мг/дм ³	0,7	0,8	0,6	1,3	1,1
ХСК, $\text{mgO}_2/\text{дм}^3$	80,0	70,0	60,0	115,0	110,0

Повний хімічний аналіз стічних вод ресторанного комплексу після їх очистки природними мінералами дав змогу отримати такі результати:

1) вміст амонію в досліджуваному зразку стічної води при спільній взаємодії шунгіту з цеолітом зменшився найбільше – у 1,8 разів (до 3,7 мг/дм³), при взаємодії з шунгітом – у 1,7 рази (до 4,1 мг/дм³), з цеолітом – у 1,5 разів (до 4,6 мг/дм³) (рис. 2);

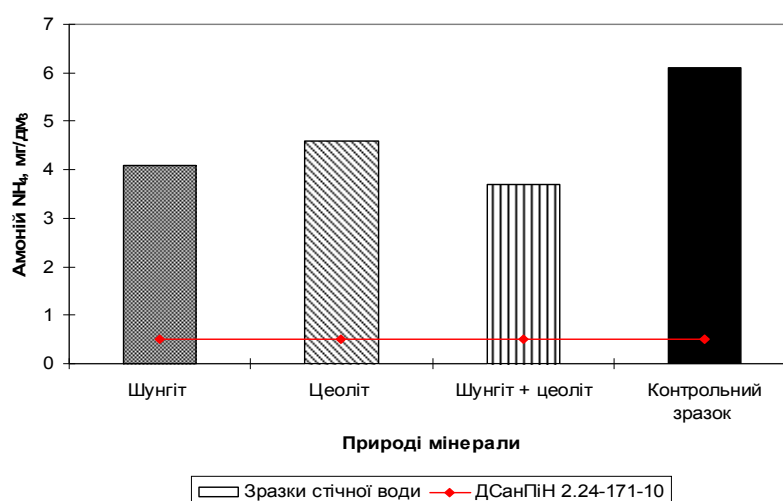


Рис. 2. Вміст амонію в зразках стічної води після контакту з різними природними мінералами

2) вміст нітратів при спільній взаємодії шунгіту з цеолітом зменшився у 1,7 разів (до 10,8 мг/дм³), при взаємодії з шунгітом – у 1,6 рази (до 11,2 мг/дм³), з цеолітом – у 1,4 разів (до 12,9 мг/дм³);

3) вміст нітритів зменшився при взаємодії з усіма мінералами однаково: в 10 разів (до 0,01 мг/дм³) (рис. 3);

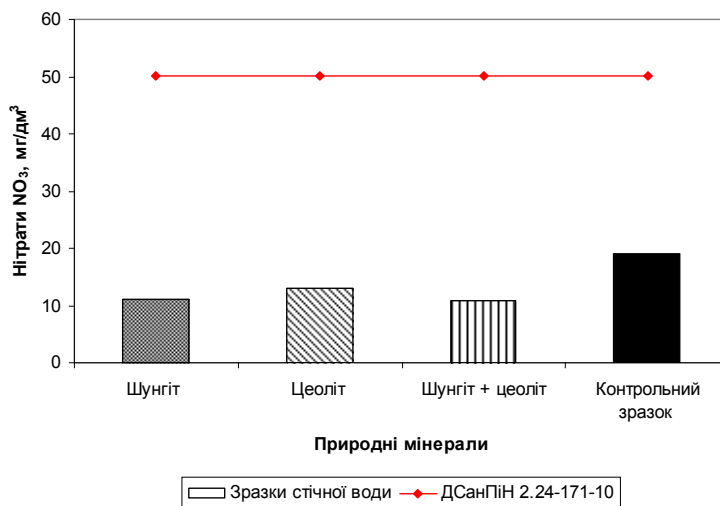


Рис. 3. Вміст нітратів в зразках стічної води після контакту з різними природними мінералами

4) вміст ортофосфатів зменшився при взаємодії з усіма мінералами майже однаково: у 1,1 рази (при спільній взаємодії шунгіту з цеолітом – до 4,5 мг/дм³, при взаємодії з шунгітом – до 4,7 мг/дм³, з цеолітом – до 4,8 мг/дм³);

5) загальний вміст заліза при спільній взаємодії шунгіту з цеолітом зменшився у 2,1 рази (до 0,6 мг/дм³), при взаємодії з шунгітом – у 1,9 разів (до 0,7 мг/дм³), з цеолітом – у 1,6 разів (до 0,8 мг/дм³) (рис. 4);

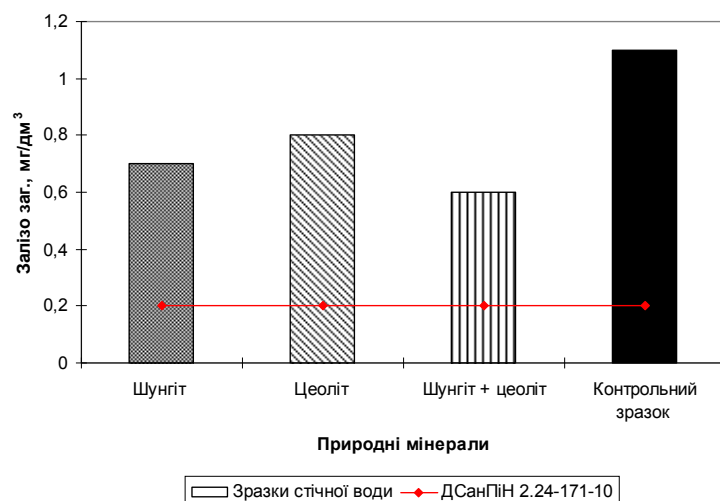


Рис. 4. Загальний вміст заліза в зразках стічної води після контакту з різними природними мінералами

б) показник ХСК змінився таким чином: після взаємодії з шунгіт + цеоліт зменшився у 1,9 рази (до $60,0 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), з цеолітом – у 1,6 разів (до $70,0 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), з шунгітом – у 1,4 рази (до $80,0 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) (рис. 5).

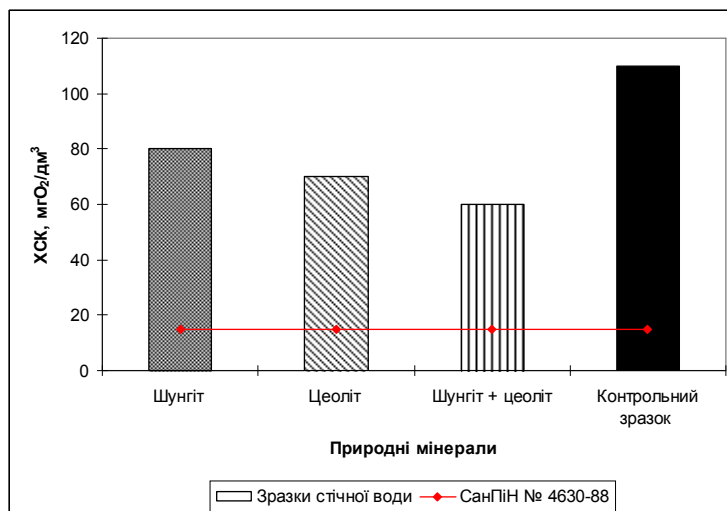


Рис. 5. ХСК в зразках стічної води після контакту з різними природними мінералами

Експерименти підтвердили, що цеоліт – один із природних мінералів, що використовується для очищення стічних вод, володіє молекулярно-ситовими та іонообмінними властивостями, що робить його здатним вбирати різні шкідливі речовини і виділяти при цьому корисні елементи, ефективно очищає господарсько-побутові стічні води від органічних забруднень, що контролюються ХСК. Проте в ході експерименту було визначено, що сам цеоліт не може впоратися з усіма забрудненнями, адже порожнечі в структурі цеоліту різні і відповідають абсолютно різним речовинам. Тому цеоліти досить доречно застосовувати для очищення стічних вод з комплексним використанням інших природних мінералів, при цьому мінерали будуть підсилювати дію один одного. В нашому випадку такими мінералами виступають шунгітові породи, які за своїми фізико-хімічними властивостями є потужнішими сорбентами, ніж цеоліти. Цеолітові породи, при сумісній дії з молекулою фулерену (а саме - шунгіту), на порядок підсилюють її дію, що підтверджено експериментально в результаті даного дослідження.

Висновки

1. Шунгіт та цеоліт є вискоєфективними природними мінералами, які використовуються для очищення стічних вод, в тому числі господарсько-побутових.

2. Найбільш ефективно очищення стічних вод відбувається за допомогою спільної взаємодії шунгіту з цеолітом (вміст амонію, нітратів в стічних водах ресторанного комплексу зменшився майже в 2 рази, загальний вміст заліза – в 2,1 рази, показник ХСК – в 1,9 разів), окремо шунгіт й цеоліт в дослідженнях проявили себе менш ефективно.

Список літератури

1. *Заграй Я. М.* Використання природних мінералів (шунгіту) як етапів комплексної технології корегування складу водних розбавлених розчинів до природно сформованої якості // *Екологічна безпека та природокористування*, 2014 № 15. С. 124-129.
2. *Шандрович В. Т.* Підвищення рівня екологічної безпеки шляхом удосконалення роботи міських очисних споруд: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук: 21.06.01 – екологічна безпека // *Національний університет «Львівська політехніка»*. Львів, 2015. 178 с.
3. *Петрушка І. М.* Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 2003. № 488: Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 230-233.
4. *Шевцова Л. В.* Стічні води підприємств готельно-ресторанного комплексу як потенційна загроза біорізноманіттю водних екосистем // *Вісник Дніпропетровського державного аграрного університету*, 2014. № 1. С. 102-105.
5. *Ткач Г. М.* Використання шунгітів у сучасних технологіях // *Матеріали ХІХ наукової конференції ТНТУ ім. Ів. Пулюя, 18-19 травня 2016 року* — Т.: ТНТУ, 2016. С. 202-204.

Надійшло до редакції 22.11.2016