

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОКСУСКИМ КАРБОНАТНО-СЛАНЦЕВЫМ (КАЗАХСТАН) И ЗАЖОГИНСКИМ (РОССИЯ) ШУНГИТАМИ ПО ХИМИКО-МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Мусина У.Ш.

*Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан (050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22), e.mail: 07061960@mail.ru*

В статье показаны результаты по изменению визуальных, химических и микробиологических показателей сточной воды различного техногенного происхождения при их очистке с использованием карбонатно-сланцевого коксуского (Казахстан) и зажогинского (Россия) шунгитов. Во всех опытах прозрачность воды была достигнута, за исключением опыта с промливневой сточной водой при использовании коксуского шунгита. Результаты химического анализа показали, что для нефтезагрязненной и шахтной сточной воды испытываемые шунгиты обладают хорошим эффектом очистки по меди и свинцу, а от цинка и сульфатов применение зажогинского шунгита будет неэффективным. Для промливневой сточной воды положительный эффект очистки наблюдаем по магнию и титану, тогда как для ионов хлора и сульфатов применение исследуемых шунгитов будет неэффективным. При использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита высокая обсемененность отмечена по ОМЧ в промливневой сточной воде, по актиномицетам в промливневой и нефтезагрязненной воде и по микромицетам в нефтезагрязненной воде, низкая – в шахтной воде по ОМЧ, актиномицетам и микромицетам. При использовании зажогинского шунгита высокая обсемененность обнаружена по ОМЧ в нефтезагрязненной и шахтной сточной воде, по актиномицетам и микромицетам в нефтезагрязненной воде, низкая обсемененность по исследуемым таксонам отмечена в промливневой сточной воде.

Ключевые слова: сточная вода, шунгит, тяжелые металлы, сорбционно-микробиологический метод очистки, колониеобразующая единица

## STUDY OF WASTEWATER TREATMENT KOKSU CARBONATE-SHALE (KAZAKHSTAN) AND ZAZHOGINSKY (RUSSIA) SHUNGITES ON CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL INDICATORS

Mussina U.S.

*Kazakh National research Technical University after K.I. Satpayev, Kazakhstan (050013 Almaty, Satpayev str., 22), e.mail: 07061960@mail.ru*

The article shows the results of changes of visual, chemical and microbiological parameters of the waste water of various man-made origin at their purification using of Koksus carbonate-shale (Kazakhstan) and Zazhoginsky (Russia) shungites. In all of experiments, the transparency of the water has been reached, except of the experiment with industrial storm wastewater using Koksusky shungit. Chemical analysis showed that for oil-polluted and the mine wastewater test shungites have a good effect of clearing from copper and lead, and from zinc, sulphate application of Zazhoginsky shungite be ineffective for industrial storm wastewater, a positive effect of clearing have from magnesium and titanium, while for ions of chloride and sulfate application of shungites will be ineffective. When using Koksus carbonate-shale shungit high contamination is marked by TBC in the industrial wastewater, by actinomycetes in the industrial and oil-polluted water, micromycetes in oil-polluted water, low - in the mine water for TBC, actinomycetes and micromycetes. When using Zazhoginsky shungit highest contamination was found on the TBC in the mine and oil-polluted wastewater, by actinomycetes and micromycetes in oil-polluted water, low contamination of the studied taxa recorded in industrial storm wastewater.

Keywords: waste water, shungit, heavy metals, sorption and microbiological method of cleaning, colony forming unit

В последние годы проблемы создания и сохранения стабильных геотехнических экосистем путем использования экологически чистого сырья и экологизации технологий являются особенно актуальными. Благодаря использованию экологически чистого сырья обеспечивается создание мало(без)отходных экотехнологий с небольшим количеством

технологических процедур, а при экологизации технологий обеспечивается внедрение, с одной стороны, инновационных решений по инженерной защите окружающей среды, с другой – управления отходами производства. Одним из решений данного вопроса является использование в технологических процессах коксуских шунгитов [2, 3].

**Цель исследования** – сравнительный анализ химико-микробиологических изменений в процессе очистки сточных вод с применением коксуского карбонатно-сланцевого шунгита Казахстана и зажогинского шунгита России.

#### **Объект и методика исследований**

Объектом исследования являются сточные воды, сформированные в различных условиях на предприятиях Казахстана: месторождении «Кумколь» Кызылординской области, Тишинского Рудника РГОК и АО «Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат» Восточно-Казахстанской области.

Трехвариантный опыт (200 мл сточной воды + 10 г стерильного шунгита) длительностью 14 дней, имел три повторности.

Тестирование результатов опыта проводили методами визуального, химического [5], микробиологического [4] и статистического [1] анализа.

#### **Результаты и обсуждение**

Изучение химико-микробиологических показателей, характеризующих экологические свойства коксуского карбонатно-сланцевого шунгита Казахстана и зажогинского шунгита России при очистке сточных вод в сравнительном аспекте, осуществляли как в зависимости от техногенного происхождения сточных вод, так и в зависимости от используемого типа шунгита.

Визуальное наблюдение по истечении опыта дало следующие результаты:

1) при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита сточная вода была прозрачной для опыта, где очистке подвергались пробы нефтезагрязненной сточной воды и шахтной воды, мутной – в пробах промливневой сточной воды;

2) при использовании зажогинского шунгита испытываемые пробы сточной воды были прозрачными; дополнительно следует отметить, что для проб нефтезагрязненных стоков оттенок желтого цвета в толще воды сохранился.

На содержание примесей в сточной воде указывает наличие мутности и цветности. Если при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита 14 дней опыта можно считать было достаточными для процесса осветления, то при использовании зажогинского шунгита для удаления желтого цвета в нефтезагрязненной сточной воде вследствие присутствия органических примесей этот период оказался недостаточным.

Как видно из рисунка 1, общая минерализация при использовании коксуского карбонатно-сланцевого и зажогинского шунгитов для всех вариантов опыта повысилась на 18% и 87% (нефтезагрязненная сточная вода), 20,3% и 49,7% (шахтная вода), 6,9% и 36,4% (промливневая сточная вода) соответственно. Как видим, больший процент увеличения общей минерализации наблюдается во всех опытах при использовании зажогинского шунгита.

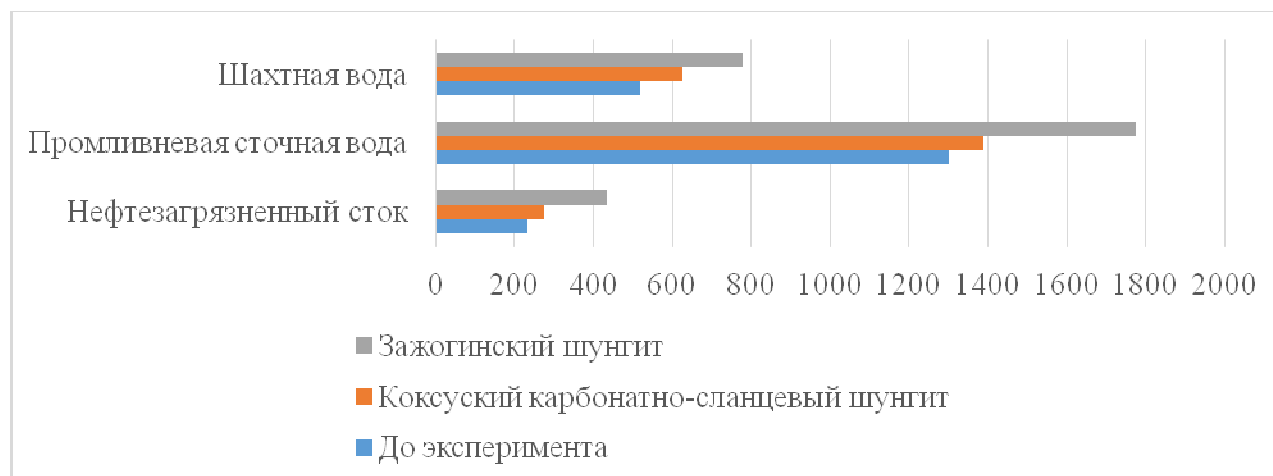


Рис. 1. Изменение общей минерализации сточных вод при использовании шунгитов, мг/л

В таблице 1 показаны результаты химического анализа сточных вод различной техногенной природы.

**Таблица 1**

Химический анализ сточных вод до и после эксперимента

Техногенное происхождение сточных вод	Этап эксперимента	Массовая доля определяемых элементов, мг/л						
		Cu	Zn	Pb	Mg	Ti	Cl	SO <sub>4</sub>
Нефтезагрязненный сток	до	0,047	0,006	0,008	-	-	-	-
	КСКШ	0,007	0,003	0,001	-	-	-	-
	РШ	0,012	0,208	0,003				
Шахтная вода	до	0,013	0,353	0,150	-	-	-	420,0
	КСКШ	0,007	0,009	0,002	-	-	-	481,57
	РШ	0,012	0,761	0,014	-	-	-	563,89
Промливневая сточная вода	до	-	-	-	307,53	0,49	674	100,0
	КСКШ	-	-	-	28,94	0,032	690	105,37
	РШ	-	-	-	34,97	0,035	700	173,69
ПДК <sub>рыб-хоз</sub>	-	0,001	0,01	0,006	40	0,06	300	100

Примечание. КСКШ – карбонатно-сланцевый казахстанский шунгит; РШ – российский шунгит

Как видно из таблицы 1, химический анализ сточной воды по исследуемым элементам выявил следующие изменения:

1) для нефтезагрязненной сточной воды:

а) содержание меди при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита уменьшилось на 85%, тогда как при использовании зажогинского шунгита – на 74,5%;

б) содержание цинка при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита уменьшилось на 50%, а при использовании зажогинского шунгита содержание цинка, наоборот, увеличилось на 337%;

в) содержание свинца уменьшилось на 87,5% и 62,5% соответственно;

2) для шахтной воды:

а) содержание меди уменьшилось на 38,5% при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита, тогда как при использовании зажогинского шунгита – уменьшилось всего на 8%;

б) содержание цинка при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита уменьшилось на 97,5%, а при использовании зажогинского шунгита, наоборот, увеличилось на 115,6%;

в) содержание свинца уменьшилось на 98,7% и 90,7% соответственно;

г) содержание сульфатов увеличилось соответственно на 14,7% и 34,3%;

3) для промливневой сточной воды воздействие испытываемых шунгитов на степень очистки примерно был одинаковым:

а) содержание магния сократилось на 90,6% при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита и на 88,6% при использовании зажогинского шунгита, титана – на 93,5% и 92,9 % соответственно;

б) увеличилось содержание хлора на 2,4% и 3,9% и сульфатов на 5,37% и 73,7% соответственно.

Результаты микробиологического анализа по исследуемым сточным водам до и после опыта показаны в таблице 2 и на рисунках 2–4.

Как видно из таблицы 2, микробиологическая обсемененность в пробах сточных вод высоковариабельна, как в зависимости от используемого типа шунгита, так и в зависимости от техногенного происхождения сточных вод.

По микробиологической обсемененности мы видим следующее.

1. При использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита (табл. 2; рис. 2, а; 3, а; 4, а):

1) по ОМЧ гетеротрофных микроорганизмов:

а) высокий уровень разведения ( $1,4 \pm 0,4 \times 10^6$ ) наблюдается для промливневой сточной воды, далее по уровню разведения следует нефтезагрязненный сток ( $1,0 \pm 0,5 \times 10^5$ ), после – шахтная вода ( $3,3 \pm 0,4 \times 10^4$ );

б) по показателям изменчивости ( $C_v$ , %): при учете повторности опыта наиболее высока вариация для нефтезагрязненных стоков (71%), а наименьшая (18%) – для шахтной воды, тогда как для промливневой сточной воды коэффициент вариации имел промежуточную позицию (41%);

в) при сравнении с показателями, которые были получены до эксперимента, можно заключить, что коксуский карбонатно-сланцевый шунгит оказал положительный эффект на ОМЧ в случае с опытами, когда использовались пробы нефтезагрязненной сточной воды (обсемененность повышается с четвертого до пятого уровня разведения) и промливневой сточной воды (обсемененность повышается с пятого до шестого уровня разведения), а в случае с опытом, когда испытания были проведены с шахтной водой, карбонатно-сланцевый шунгит на обсемененность оказал отрицательный эффект – снизил уровень разведения с пятого на четвертый;

2) по актиномицетам:

а) обсемененность для нефтезагрязненной и промливневой сточной воды находилась на третьем уровне разведения, тогда как в пробах шахтной воды – на втором уровне разведения;

б) изменчивость по показателям обсемененности при учете повторности опыта имела схожую с общей обсемененностью позицию, т.е. высокая вариация наблюдается в случае с нефтезагрязненным и промливневым стоком (53%) и низкая – с шахтным стоком (22%);

в) при сравнении с показателями, что были получены до эксперимента, можно заключить, что коксуский карбонатно-сланцевый шунгит оказал положительный эффект на обсемененность актиномицетов только в случае, когда использовались пробы нефтезагрязненной сточной воды (обсемененность повышается с первого до третьего уровня разведения), а в двух других опытах, наоборот, эффект был отрицательным: в пробах шахтной воды обсемененность снижается с четвертого на второй уровень разведения, а в пробах промливневой сточной воды обсемененность опускается с четвертого на третий уровень разведения;

3) по микромицетам:

а) наиболее высокую позицию по обсемененности в зависимости от техногенного происхождения сточных вод занимает проба с нефтезагрязненным стоком (четвертый уровень разведения), а наиболее низкую – опыт, где использовалась шахтная вода (второй

уровень разведения), тогда как проба с промливневой сточной водой заняла по сравнению с двумя другими опытами промежуточную позицию (третий уровень разведения);

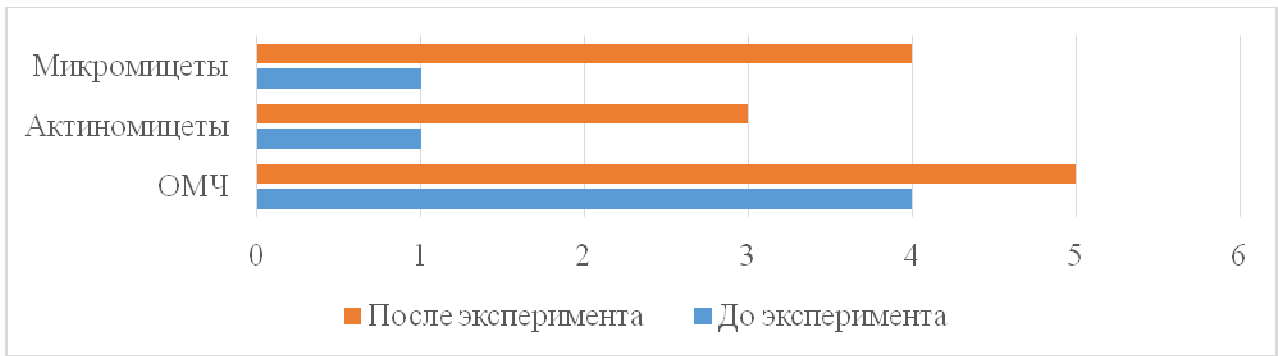
б) изменчивость по обсемененности наиболее высока в опытах с шахтной водой (69%) и низкая в опытах с промливневой сточной водой (36%), тогда как в опытах с нефтезагрязненной водой наблюдается средняя между двумя другими опытами изменчивость (45%);

в) изучая влияние используемого типа шунгита на обсемененность микромицетов в исследуемых сточных водах, видим, что коксуский карбонатно-сланцевый шунгит оказал положительный эффект в опытах, когда использовались пробы нефтезагрязненной воды (уровень разведения повышается с первого до четвертого), отрицательный – в опытах, где использовалась шахтная вода (уровень разведения снизился с третьего до второго), нейтральный эффект обнаружен в опытах с промливневой сточной водой (уровень разведения остался на третьем).

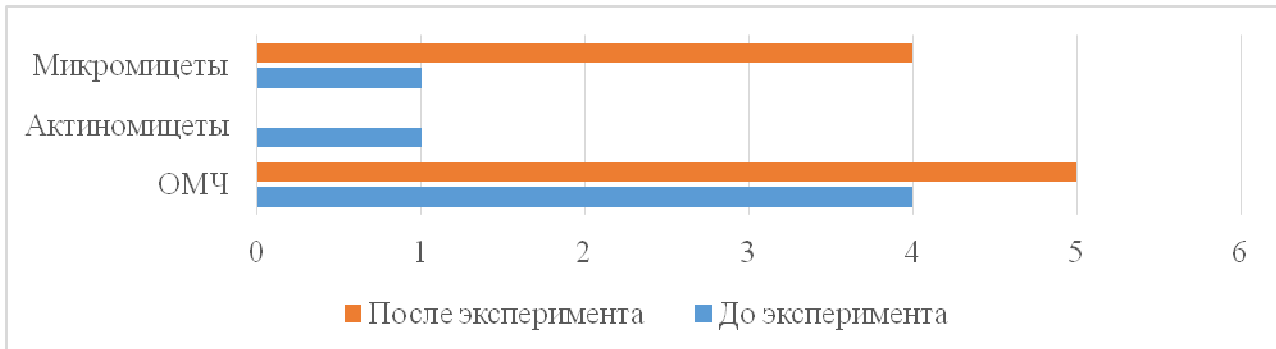
**Таблица 2**

Количественный учет микроорганизмов в пробах сточной воды различной техногенной природы

Тип шунгита	Обсемененность, КОЕ/мл	Техногенная природа проб сточной воды					
		Нефтезагрязненный сток		Шахтная вода		Промливневая сточная вода	
		$\bar{X} \pm m_{\bar{x}}$	$C_v, \%$	$\bar{X} \pm m_{\bar{x}}$	$C_v, \%$	$\bar{X} \pm m_{\bar{x}}$	$C_v, \%$
Карбонатно-сланцевый	ОМЧ гетеротрофных микроорганизмов	$1,0 \pm 0,5 \times 10^5$	71	$3,3 \pm 0,4 \times 10^4$	18	$1,4 \pm 0,4 \times 10^6$	41
	Актиномицеты	$5,0 \pm 1,9 \times 10^3$	53	$8 \pm 1,2 \times 10^2$	22	$5,0 \pm 1,9 \times 10^3$	53
	Микромицеты	$4,6 \pm 1,5 \times 10^4$	45	$5 \pm 2,5 \times 10^2$	69	$1,6 \pm 0,4 \times 10^3$	36
Российский	ОМЧ гетеротрофных микроорганизмов	$4,3 \pm 2,2 \times 10^5$	71	$1,7 \pm 0,4 \times 10^5$	34	$3,3 \pm 0,4 \times 10^4$	20
	Актиномицеты	Не обнаружено	-	$1,3 \pm 0,4 \times 10^3$	45	$1,6 \pm 0,4 \times 10^2$	36
	Микромицеты	$2,3 \pm 0,4 \times 10^4$	25	$3,0 \pm 0,7 \times 10^3$	33	$1,6 \pm 0,4 \times 10^3$	36

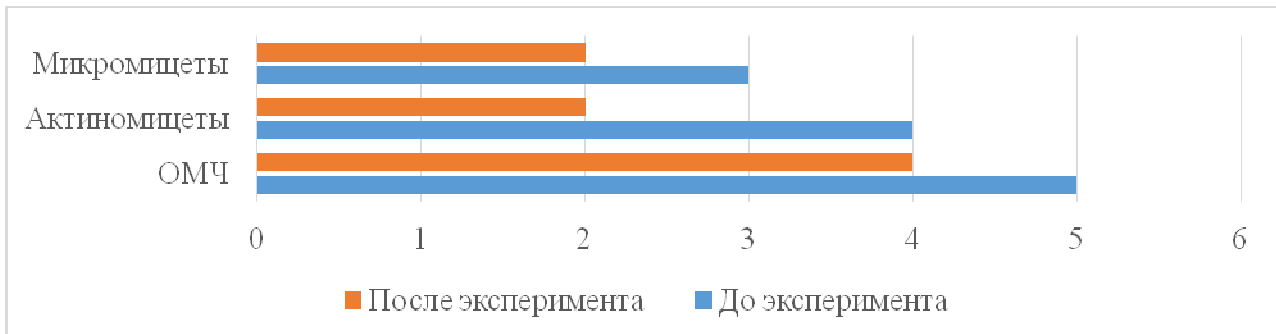


*а) опыт с коксуским карбонатно-сланцевым шунгитом*

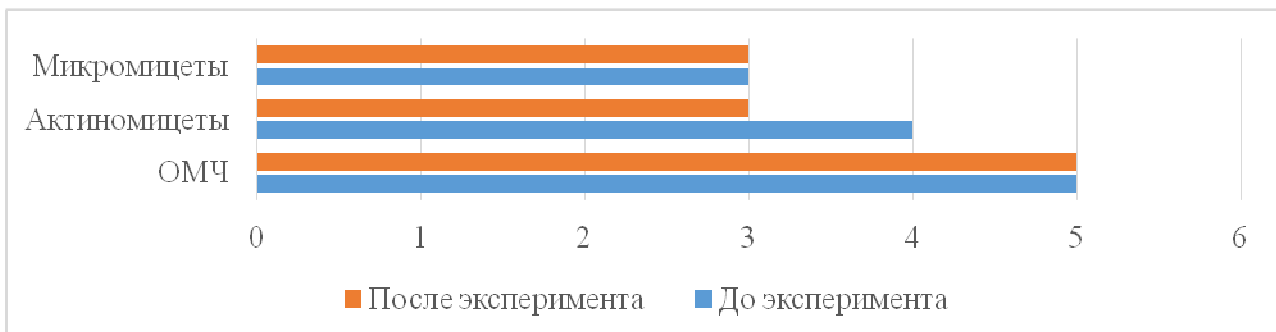


*б) опыт с зажогинским шунгитом*

*Рис. 2. Количественный учет микроорганизмов в нефтезагрязненных стоках месторождения Кумколь Кызылординской области до и после опыта, уровень разведения*

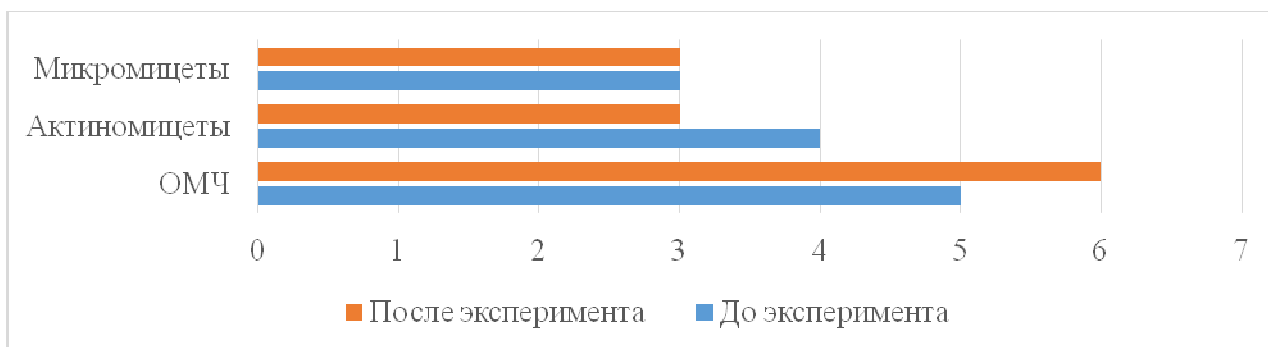


*а) опыт с коксуским карбонатно-сланцевым шунгитом*

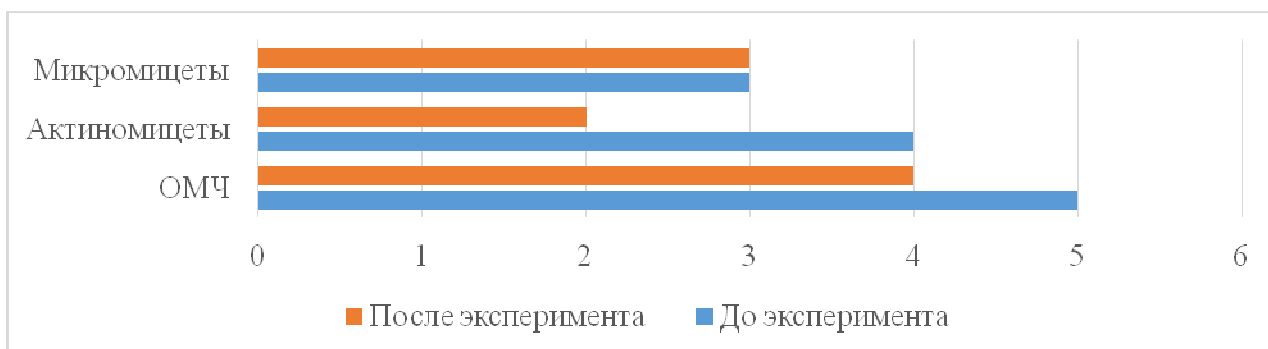


*б) опыт с зажогинским шунгитом*

*Рис. 3. Количественный учет микроорганизмов шахтной воды «Тишинского Рудника РГОК» Восточно-Казахстанской области до и после опыта, уровень разведения*



а) опыт с коксуским карбонатно-сланцевым шунгитом



б) опыт с зажогинским шунгитом

Рис. 4. Количественный учет микроорганизмов промливневой сточной воды АО «Усть-Каменогорский титаномагниевого комбинат» до и после опыта, уровень разведения

2. При использовании зажогинского шунгита (табл. 2; рис. 2, б; 3, б; 4, б):

1) по ОМЧ гетеротрофных микроорганизмов:

а) в зависимости от происхождения сточных вод наиболее высокий уровень разведения (пятый) наблюдается для проб с нефтезагрязненной и шахтной сточной водой, на один уровень разведения (четвертый) уступает проба с промливневой сточной водой;

б) по показателям изменчивости ( $C_v$ , %) с учетом повторности опыта наиболее высокую вариацию наблюдаем для проб с нефтезагрязненной сточной водой (71%), а наименьшую (20%) – с промливневой сточной водой, тогда как для шахтной сточной воды коэффициент вариации составил 34%;

в) при сравнении с показателями, которые были получены до опыта, можно заключить, что зажогинский шунгит оказал положительный эффект на ОМЧ в случае с опытом, когда использовалась проба нефтезагрязненной сточной воды (обсемененность повышается с четвертого до пятого уровня разведения), в опытах с шахтной водой поведение зажогинского шунгита было нейтральным (обсемененность осталась на пятом уровне разведения), в опыте с промливневой сточной водой зажогинский шунгит на обсемененность оказал отрицательный эффект – снизил уровень разведения с пятого на четвертый;

2) по актиномицетам:



а) активность не была обнаружена в пробах с нефтезагрязненной водой, тогда как в пробах с шахтной водой достигался третий уровень разведения, а в пробах с промливневой сточной водой – второй уровень разведения;

б) изменчивость при учете повторности опыта для проб с шахтной и промливневой сточной водой была примерно одинаковой: 45% и 36% соответственно;

в) при сравнении с показателями, полученными до эксперимента, можно заключить, что зажогинский шунгит оказал для всех вариантов опыта на обсемененность актиномицетов отрицательный эффект: наблюдается снижение обсемененности с первого уровня до полного отсутствия в пробах с нефтезагрязненной водой, с четвертого уровня разведения до третьего в пробах с шахтной водой и с четвертого до второго уровня разведения в опытах с промливневой сточной водой;

3) по микромицетам:

а) наиболее высокую позицию по обсемененности в зависимости от техногенного происхождения сточных вод занимает проба с нефтезагрязненным стоком (четвертый уровень разведения), в других опытах, где использовалась шахтная и промливневая сточная вода, – третий уровень разведения;

б) изменчивость по активности микромицетов для всех вариантов опыта была невысокой и варьировала от 25% (нефтезагрязненная сточная вода) и 33% (шахтная вода) до 36% (промливневая сточная вода);

в) изучая влияние используемого типа шунгита на обсемененность микромицетов в исследуемых сточных водах, видим, что зажогинский шунгит имел положительный эффект по обсемененности для опыта, когда использовался нефтезагрязненный сток (повышение уровня разведения с первого до четвертого); для двух других опытов, где использовались пробы шахтной воды и промливневой сточной воды, воздействие шунгита на обсемененность было нейтральным (третий уровень разведения).

### **Заключение**

Полученные результаты свидетельствуют, что использование коксуского карбонатно-сланцевого и зажогинского шунгитов для очистки сточных вод влияет как на микробиологическую активность, так и на эффект очистки.

### **Выводы**

1. Установленное время для осветления воды коксуским карбонатно-сланцевым шунгитом было достаточным в опытах, где были использованы нефтезагрязненные и шахтные сточные воды, тогда как для промливневой сточной воды отведенное время было недостаточным. В опытах с зажогинским шунгитом прозрачность воды была достигнута для всех вариантов опыта.

2. Результаты химического анализа показали, что:

1) для нефтезагрязненной и шахтной сточной воды испытываемые шунгиты обладают хорошим эффектом очистки по меди (до 85%, 39% при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита и 75%, 63% при использовании зажогинского шунгита соответственно) и свинцу (до 88%, 99% и 63%, 91% соответственно), тогда как для очистки от цинка и сульфатов применение зажогинского шунгита будет неэффективным;

2) для промливневой сточной воды положительный эффект очистки мы наблюдаем по магнию и титану (93%, 94% и 89% и 93% соответственно), тогда как для ионов хлора и сульфатов применение исследуемых шунгитов, как коксуского карбонатно-сланцевого, так и зажогинского, будет неэффективным.

3. При использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита высокая обсемененность отмечена по ОМЧ для промливневой сточной воды, по актиномицетам для промливневой и нефтезагрязненной воды и по микромицетам для нефтезагрязненной воды, низкая по всем исследуемым группам – для шахтной воды. При использовании зажогинского шунгита высокая обсемененность обнаружена по ОМЧ для нефтезагрязненной и шахтной сточной воды, по актиномицетам и микромицетам для нефтезагрязненной воды, низкая обсемененность по исследуемым группам отмечена в промливневой сточной воде.

### Список литературы

1. Лакин Г.Ф. Биометрия. М., Высшая школа. 1990. – 349 с.
2. Мусина У.Ш. Экологический потенциал коксуского шунгита. Гидрометеорология и экология. 2010. № 4. С. 154–159.
3. Мусина У.Ш. Коксуские шунгитистые породы в процессах обеспечения экологического равновесия // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. — 2014. — № 23(49). — С. 79–82.
4. Теппер Е.З. Практикум по микробиологии / Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Колос, 1993. – 175 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. — 397 с.

### Рецензенты:

Казова Р.А. , д.х.н., профессор; профессор кафедры Прикладной экологии НАО «КазНИТУ имени К.И. Сатпаева», г. Алматы;

Еликбаев Б.К., д.б.н., профессор КазНАУ , г. Алматы.