

УДК 549.67: 544.723: 504.4.054

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ ГЛАУКОНИТА И ЦЕОЛИТА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ****<sup>1</sup>Плотников Е.В., <sup>1</sup>Мартемьянов Д.В., <sup>1</sup>Мартемьянова И.В., <sup>1</sup>Солодкова Т.И., <sup>1</sup>Воронова О.А., <sup>1</sup>Кутугин В.А., <sup>1</sup>Дорожко Е.В., <sup>1</sup>Короткова Е.И., <sup>2</sup>Артамонов А.А.**<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,**e-mail: plotnikov.e@mail.ru;*<sup>2</sup>*Университет Оулу, Оулу*

В работе исследована возможность использования адсорбентов на основе природного цеолита и глауконита для извлечения бактерий из водных сред. Использованы минералы из месторождений Бурятии разных фракций. В качестве тестовой культуры использовали бактерии *Escherichia Coli*, как основной нормируемый санитарно-гигиенический параметр в оценке воды. Показан способ химической модификации поверхности цеолита для улучшения сорбционных характеристик. Определены поверхностные и гидродинамические характеристики материала и показаны удовлетворительные сорбционные свойства адсорбентов в отношении микробиологических загрязнений. Тестирование проводилось в динамических условиях при перекачивании бактериальной суспензии через фильтровальный модуль с минералом. Доказана возможность эффективного удаления бактерий при размере фракции сорбента менее 0,1 мм. Установлена возможность использования данных минералов (в том числе в виде побочного продукта или отхода месторождений) в водоочистке.

**Ключевые слова:** цеолит, глауконит, водоочистка, микробиологические загрязнения, кишечная палочка, сорбент

**COMPARATIVE STUDY OF THE PROPERTIES OF MODIFIED GLAUCONITE AND ZEOLITES IN WATER PURIFICATION FROM MICROBIAL CONTAMINATION****<sup>1</sup>Plotnikov E.V., <sup>1</sup>Martemianov D.V., <sup>1</sup>Martemyanova I.V., <sup>1</sup>Solodkova T.I., <sup>1</sup>Voronova O.A., <sup>1</sup>Kutugin V.A., <sup>1</sup>Dorozhko E.V., <sup>1</sup>Korotkova E.I., <sup>2</sup>Artamonov A.A.**<sup>1</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: plotnikov.e@mail.ru;*<sup>2</sup>*University of Oulu, Oulu*

We have studied the possibility of using the adsorbent based on natural zeolite and glauconite for water purification from bacteria *Escherichia Coli*. All used materials were from deposits of Buryatia region (Russia). As a test culture was used bacteria *Escherichia Coli*, as the main controlled hygienic micro-organism in the water assessment. The method for modifying the surface of the zeolite to improve the sorption characteristics was optimized. Physicochemical and hydrodynamic characteristics of the material were revealed. As a result, satisfactory sorption properties against microbiological contamination were proved. Testing was carried out under dynamic conditions when pumping the slurry of bacteria through the filter module. It proved possible to effectively remove bacteria by mineral sorbent at fraction less than 0.1 mm and using these minerals (including as a side or waste industrial minerals) in water treatment.

**Keywords:** zeolite, glauconite, water purification, microbiological contamination, E. coli, sorbent

Санитарно-гигиеническое состояние питьевой воды является строго контролируемым параметром, с учетом важности этого фактора для здоровья населения. По оценкам экспертов ВОЗ до 80% всех болезней в мировом масштабе связано с низким качеством потребляемой питьевой воды и нарушениями санитарно-гигиенических норм водопотребления. Несмотря на принимаемые меры во всем мире, распространенность инфекционных заболеваний, передающихся через воду, чрезвычайно велика [3]. Более двух третей населения России использует в питьевых целях воды забираемые из поверхностных источников. Отметим, что во всем мире нарастает дефицит питьевой воды, что станет серьезной экономической угрозой в ближайшем будущем. Россия обладает наибольшими запасами пресной воды на плане-

те, однако качество поверхностных источников оставляет желать лучшего, основными загрязнителями являются нефтепродукты, тяжелые металлы, органические соединения, удобрения (нитратные и аммонийные) и микроорганизмы. Поэтому разработка эффективных способов и материалов для очистки воды является важной задачей для ученых и практических специалистов [1].

В настоящее время существуют множество способов очистки воды от микробиологических загрязнений (химическая обработка, мембранная очистка, сорбционный метод), однако применимость многих ограничена по экономическим причинам [4]. Использование адсорбционных фильтров на основе природных минералов, в настоящее время, является перспективным и дешевым методом очистки воды от ми-

кробиологических загрязнений [5]. Однако применение фильтров с наполнением из природных компонентов не всегда позволяет достигнуть требуемой эффективности водоочистки. Разрабатываются новые способы модификации сорбентов [2,6] и придания сорбентам антибактериальных свойств, в том числе с использованием наночастиц металлов [7].

Целью данной работы стало исследование свойств фильтрованных материалов на основе природного цеолита и глауконита с модифицированной поверхностью для очистки водных сред от микробиологических загрязнений.

### Материалы и методы исследования

Для получения сорбентов использовались природные минералы, в том числе цеолит Холинского месторождения и глауконит Байгузинского месторождения (Бурятия, Россия). Различные фракции в диапазоне 0,1 – 1,0 мм получены механическим путем.

Модификация минерала проведена следующим способом. Навеска минерала массой 20 грамм заливалась раствором соляной кислоты 10% в объеме 1000 см<sup>3</sup>. Носитель выдерживался в растворе в течение 2-х часов. Затем производилась промывка разных фракций дистиллированной водой до нейтральной pH. После чего, сушили в лабораторной муфельной печи СНОЛ 23/10 при различных температурах.

Для определения характеристик поверхности сорбента испытания проводились на анализаторе «СОРБОМЕТР-М» методом тепловой десорбции азота (БЭТ). В ходе испытаний были определены значения удельного объема пор, удельная поверхность и средний размер пор. Определение параметров образцов производили в соответствии с ГОСТом 13525.19–91.

Микробиологические загрязнения в водной среде моделировались в эксперименте суспензией бактерий Escherichia Coli (штамм ATCC 25922), в concentra-

ции  $2,5 \times 10^7$  КОЕ/мл. Бактерии Escherichia Coli были выбраны, как основной показатель бактериальной загрязненности воды используемый в практике.

В работе использовались фильтровальные модули с размером фракций загрузки от 0,1 до 1,0 мм. Для испытаний были подобраны три фильтрованных модуля с различными фракциями, а также их смеси. Тестовый фильтрованный модуль представляет собой стеклянную трубку (d=8 мм; L=150 мм), плотно заполненную адсорбентом, масса загрузки фильтра варьируется в пределах 6–10 грамм в зависимости от фракции.

Система фильтрации состояла из перистальтического насоса, емкости с бактериальной суспензией, а также стерильной пробирки с фильтратом и соединяющим силиконовым шлангом. Суспензия прокачивалась через фильтровальный модуль с помощью перистальтического насоса, после чего стерильно отбиралась проба, и определялось количество жизнеспособных бактерий. Исходный фильтрат и серийные десятикратные разведения фильтрата проводили на твердые питательные среды (мясо-пептонный агар) в двух повторях, после чего инкубировали в течение 24 часов при 37°C и проводили визуальный подсчет колоний.

### Результаты исследования и их обсуждение

Поверхностные характеристики исследуемых материалов показали, что при минимальном размере фракций, менее 0,1 мм, достигаются максимальные значения удельных поверхностей и удельного объема пор (табл. 1). Средний размер пор во всех фракциях изменяется не значительно.

Изучение сорбционных характеристик модифицированных материалов показало удовлетворительную эффективность при удалении микробиологических загрязнений из водных суспензий. В табл. 2 показана эффективность извлечения бактерий в динамических условиях.

**Таблица 1**

Поверхностные характеристики модифицированных минеральных сорбентов

Материал	Фракция, мм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм.
Цеолит	< 0,1	25,351	0,011	1,715
Цеолит	0,1–0,5	24,158	0,010	1,715
Цеолит	0,5–1,0	21,241	0,009	1,716
Глауконит	< 0,1	44,74	0,013	1,714
Глауконит	0,1–0,5	39,69	0,019	1,717
Глауконит	0,5–1,0	30,715	0,017	1,715

**Таблица 2**

Оценка степени извлечения микробиологических загрязнений из водных сред модифицированными сорбентами

Параметр	Фракция (<0,1мм)		Фракция (0,1–0,5 мм)		Фракция (0,5–1,0 мм)	
	Цеолит	Глауконит	Цеолит	Глауконит	Цеолит	Глауконит
Количество бактерий после фильтрации (КОЕ/мл)	0	0	$1,7 \times 10^5$	$7 \times 10^6$	$1,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$

Стерильный уровень очистки воды от микробиологических загрязнителей удалось получить только при использовании минералов с размером фракции менее 0,1 мм. Более крупные фракции не позволяют обеспечить удовлетворительную очистку воды от бактерий, хотя и уменьшают количество бактерий от 2 до 10 раз, несмотря на высокую исходную концентрацию бактерий  $2,5 \cdot 10^7$  КОЕ/мл. Глауконит незначительно уступал по качеству очистки цеолитам при размере фракции 0,1–0,5 мм. При размере фракции сорбентов до 1,0 мм очистка бактериальной суспензии была крайне незначительна для всех образцов. Стоит отметить, что в данной работе материалы тестировались в виде компактных фильтровальных модулей с небольшим объемом загрузки (6–10 грамм в каждом фильтре). Эффективность удаления бактерий значительно возрастает при увеличении слоя загрузки. Однако мелкие фракции сорбентов создавали большое гидродинамическое сопротивление, что в конечном итоге ухудшает потребительские свойства материала. Целесообразно использовать комбинацию представленных фракций в различных пропорциях для сохранения хорошей гидродинамической проницаемости материала. В целом, показана возможность эффективного удаления бактерий из воды с использованием доступных и дешевых адсорбентов, что расширяет спектр применения отечественного минерального сырья.

### Заключение

В работе изучены сорбционные и поверхностные характеристики фильтровальных материалов на основе природных модифицированных минералов. Полученные результаты подтверждают возможность ис-

пользования модифицированных цеолитов и глауконитов в качестве загрузки для очистки воды от бактерий только при размере фракции сорбента менее 0,1 мм. В целом цеолиты показали большую эффективность при удалении микробиологических загрязнений. Наиболее перспективным представляется использование смеси различных фракций для получения приемлемых уровней очистки воды и гидродинамического сопротивления.

---

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-5939.2016.8.*

### Список литературы

1. Мартемьянов Д. В., Короткова Е.И., Галанов А.И. Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений // Вестник Карагандинского университета. – 2012. – №3 (67). – С. 61–64.
2. Мартемьянова И.В., Мосолков А.Ю., Плотников Е.В., Воронова О.А., Журавков С.П., Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И. Исследование свойств наноструктурного адсорбента // Мир Науки. – 2015. – №2. – С. 1–7.
3. Онищенко Г. Г. Проблемы качества питьевой воды в Российской Федерации и пути их решения // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 12. – С. 1–8.
4. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Учебное пособие для вузов. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.
5. Plotnikov E., Martemianova I., Martemianov D., Zhuravkov S., Voronova O., Korotkova E., Silnikov V. Water Purification on Natural Sorbents: Effect of Surface Modification with Nano-Structured Particles // Procedia Chemistry. 2015. №15. P. 219 – 224.
6. Plotnikov E., Martemianova I., Martemianov D., Zhuravkov S., Kan T., Voronova O. The study of surface parameters and sorption properties of aerated concrete-based sorbents for water purification from E.Coli bacteria // J. Mater. and Environ. Sci. – 2016 V. 7. №11. P 3944–3948.
7. Zhuravkov S., Plotnikov E., Martemianov D., Yavorovsky N., Hasse U., Zander S. Properties of Silver Nanoparticles Prepared by the Electric Spark Dispersion Method // Advanc. Mater. Res. 2014. №872. P. 74–78.