

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Серия конференций в Институте физики: науки о земле и окружающей среде

Статьи с открытым доступом
Факультет гражданского строительства, Обернский университет,
Оберн, шт. Алабама, шт. Алабама

A CRITICAL REVIEW OF CONVENTIONAL AND EMERGENCY DOMESTIC SEWAGE TREATMENT TECHNOLOGIES

IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 237 (2019) 022037
Sefei Qu

ICAESSEE 2018¹
IOP Conference Series²: Earth and Environment Science
Paper – Open Access

Резюме

Как важная часть защиты окружающей среды, очистка бытовых сточных вод не отделима от нашей повседневной жизни. По мере роста общественного внимания технологии очистки бытовых сточных вод должны постоянно оптимизироваться для удовлетворения общественного спроса. Данная статья сконцентрирована на основных компонентах бытовых сточных вод, включая патогенные микроорганизмы, стойкие органические загрязнители, тяжелые металлы и появляющиеся загрязняющие вещества. В то же самое время в статье представлены также соответствующие методы очистки различных загрязняющих веществ. Методы очистки разделяются на традиционные и новые технологии (за исключением появляющихся загрязняющих веществ, которые были недавно обнаружены) для сравнения и оценки. Для появляющихся загрязняющих веществ в статье отдельно представлены методы их определения, а также методы очистки, находящиеся на экспериментальной стадии.

1. Введение

Так как охрана окружающей среды постепенно становится предметом серьезной социальной озабоченности и более строго законодательства в отношении сброса сточных вод [1]. Однако в связи с быстрой урбанизацией

¹ 4-я Международная конференция по достижениям в области энергетических ресурсов и экологических технологий, 7-9 декабря 2018 г., Чэнду, пров. Сычуань, Китай.

² Серия публикаций конференций, проводимых Институтом физики, британским научным обществом, охватывающим три направления: образование, исследования и разработку, созданным в 1960 г, со штаб-квартирой в Лондоне.

и промышленным развитием состав бытовых сточных вод становится все более сложным, нынешние установки для очистки сточных вод неспособны справиться с более сложными по составу сточными водами. В данной статье представлена классификация основных загрязняющих веществ в бытовых сточных водах и обсуждаются преимущества и недостатки соответствующих технологий очистки. В статье описана группа технологий для очистки бытовых сточных вод, включая традиционные технологии и новые технологии, а затем проводится их сравнение, и исследуется, какие могут быть сделаны улучшения в традиционных технологиях, а также представлены перспективы и недостатки новых технологий. Для классификации загрязняющих веществ в предлагаемой статье они подразделяются на четыре категории: патогенные микроорганизмы, загрязняющие вещества в виде тяжелых металлов, органические загрязняющие вещества и новые загрязняющие вещества. Конечно, для бытовых сточных вод эта классификация не является достаточной. Классов загрязняющих веществ гораздо больше. Однако вследствие ограниченного объема статьи были выбраны только четыре самые важные категории в нашей повседневной жизни. Кроме того, для появляющихся загрязняющих веществ при сравнении их с другими загрязняющими веществами понятно, что не имеется достаточно отработанных технологий, которые можно было бы применить для реальной очистки сточных вод. Поэтому в данной статье новым загрязняющим веществам посвящена отдельная глава с описанием их свойств, а также исследуются методы их определения и осуществимость их очистки.

2. Краткий обзор загрязняющих веществ в бытовых сточных водах

2.1. Патогенные микроорганизмы

Патогенные микроорганизмы представляют опасность для здоровья населения с факторами риска почти во всех частях мира, особенно распространенные в неочищенных сточных водах (табл.1). Кроме того, в неочищенных сточных водах патогенные организмы могут быстро размножаться и выживать в течение длительного времени. Почва и бытовые сточные воды с санитарных узлов являются двумя основными источниками образования патогенных организмов в сточных водах. Примерами патогенных организмов, обнаруженных обычно в сточных водах являются вирус гепатита и вирус Норфолк³, а обычным грибок является кандида⁴. Патогенные организмы во всех сточных водах могут привести не только к серьезному гастроэнтериту⁵, но также могут вызвать некоторые другие болезни типа Ге-

³ Вирус Норфолк – вид РНК-содержащих вирусов из семейства кальцивирусов (из рода кальцивирусов кошек), единственный в роде норовирусов (разновидность кишечной инфекции ротавируса – рода вирусов с двунитиевой сегментированной РНК, возбудитель ротавирусной инфекции, являющейся наиболее частой причиной диарей у детей) который примерно в 90% случаев является причиной эпидемий желудочно-кишечных заболеваний не бактериальной природы во всем мире.

⁴ Кандида – род дрожжей, многие виды которых являются составной частью кишечной флоры у животных, вызывающие кандидоз (молочницу) в организме человека и других животных, особенно у пациентов с иммунодефицитом.

⁵ Гастроэнтерит – воспалительное заболевание желудка и тонкой кишки, обычно протекающее в острой и реже в хронической форме.

патита А⁶, геморрагического поноса, лихорадки, боли в области живота, которые являются существенной причиной смертей во всем мире [2]. В настоящее время большинство стран может справиться с угрозой патогенных организмов в сточных водах. Однако все еще остаются проблемы с повышением эффективности очистки и безопасности побочных продуктов, которые будут подробно обсуждаться в области стерилизации.

Таблица 1

Категории и ущерб от патогенных организмов в неочищенных сточных водах

| Тип патогенных микроорганизмов | Категория | Ущерб |
|--------------------------------|---|--|
| Вирусы | Норфолк вирус, ротавирус, вирус Гепатита В, вирус полиомиелита, аденовирус ⁷ | Гастроэнтерит Диарея, рвота, боли в области живота, тошнота, судороги Гепатит А Желтуха, лихорадка, диарея, судороги, потеря аппетита, тошнота Полиомиелит Боль в горле, рвота, тошнота, судороги, запор, диарея |
| Бактерии | Кампилобактерии ⁸ , E. coli (кишечная палочка), сальмонелла ⁹ , шигелла ¹⁰ | Кампилобактериоз Геморрагический понос, лихорадка, судороги, тошнота, рвота E. coli Геморрагический понос, лихорадка, судороги, тошнота, рвота Лептоспироз¹¹ Лихорадка, головная боль, боль в теле, озноб, диарея, рвота, желтуха Сальмонеллез Диарея, лихорадка, судороги |

⁶ Гепатит А – болезнь печени, вызываемая одноименным вирусом, острое инфекционное заболевание печени (болезнь Боткина).

⁷ Аденовирусы – семейство ДНК, содержащих вирусов позвоночных, лишенных липопротенновой оболочки. Наиболее известны аденовирусы, вызывающие острые респираторные заболевания.

⁸ Кампилобактерии – род грамотрицательных подвижных бактерий, которые обычно выглядят в форме запятой, вызывающих заболевание кампилобактериоз – острое зоонозное заболевание (передающееся человеку от животных), характеризующееся синдромом общей интоксикации, поражением желудочно-кишечного тракта

⁹ Сальмонеллы – род неспороносных бактерий, имеющих форму палочек. Патогенны для людей и других животных при пероральном введении.

¹⁰ Шигеллы – род грамотрицательных палочковидных бактерий, не образующих спор. Для человека и приматов возбудители болезней из типов шигиллезов, сборной группой инфекционных заболеваний с фекально-оральным механизмом передачи, характеризующихся развитием интоксикации и поражением желудочно-кишечного тракта.

¹¹ Острая инфекционная болезнь, которая характеризуется поражением капилляров, часто поражением почек, печени, мышц, явлениями интоксикации, сопровождается постоянной лихорадкой.

| Тип патогенных микроорганизмов | Категория | Ущерб |
|--------------------------------|---|---|
| | | Шигиллёз (бактериальная дизентерия) Геморрагический понос, лихорадка, судороги |
| Паразиты | Криптоспоридии ¹² и кишечные лямблии ¹³ | Криптоспоридоз¹⁴ Диарея, жидкий стул, судороги, небольшой жар Лямблиоз Диарея, жидкий стул, судороги, небольшой жар |

2. Органические загрязняющие вещества

Наряду с быстрым развитием современной химической промышленности происходит не только значительное обогащение и удовлетворение потребностей людей в продукции и товарах для повседневной жизни, но также образуются стойкие органические загрязняющие вещества, которые представляют огромную угрозу для окружающей среды. Стойкое органическое вещество представляет собой органическое вещество, которое трудно полностью деградируют под действием микроорганизмов или полностью разложить и удалить с помощью общих физических и химических методов. С помощью традиционных методов очистки трудно достичь цели очистки от стойких органических веществ. Поэтому серьезнейшей проблемой для работников в области охраны окружающей среды является использование эффективных и экономичных средств для предотвращения и контроля с целью снижения ущерба от органических загрязняющих веществ для окружающей среды и тщательного разложения их надлежащим способом [3]. В этой статье представлены два метода для очистки от органических загрязняющих веществ, включая традиционные химические процессы и процессы с реакцией Фентона¹⁵ для предоставления рекомендаций для смежных отраслей в будущем.

2.3. Тяжелые металлы

Концепцию тяжелых металлов можно понимать, как группу химических веществ металлической природы, имеющих относительно высокую плотность и пористость при низких концентрациях (табл. 2). В сточных водах

¹² Криптоспоридии – род паразитических протистов (группы эукариотических организмов, клетки которых содержат ядро и органеллы) из типа апикокомплекс (тип простейших из группы альвеолят (надтип протистов, объединяющих ряд таксономических групп, в том числе инфузорий, споровиков и динофлагеллят (крупной группы протистов)).

¹³ Кишечная лямблия – вид паразитических жгутиковых протист из рода лямблий отряда дипломонадид, некоторые представители которых являются паразитами человека), возбудитель лямблиоза (заболевания, вызываемого лямблиями, паразитирующими в тонкой кишке) человека.

¹⁴ Паразитарное заболевание, вызываемое протистами типа криптоспоридий, которое проявляется как острая и кратковременная инфекция и распространяется алиментарным путем.

¹⁵ Реакция Фентона – реакция пероксида водорода с ионами железа, которая используется для разрушения многих органических веществ, названная в честь Генри Фентона, британского химика, открывшего ее в 1894 г.

основные вредные тяжелые металлы включают свинец, хром, кадмий, мышьяк, ртуть, медь, цинк и никель. С быстрым развитием промышленности тяжелые металлы все чаще обнаруживаются в наших сточных водах различной природы. В окружающей среде тяжелые металлы не могут самопроизвольно разрушаться, и они загрязняют нашу питьевую воду, и отмечается тенденция их накопления в нашем организме, и известно, что они являются токсичными или канцерогенными. Например, цинк, являющийся следовым элементом, необходим для поддержания здоровья человека. Однако слишком большое количество цинка может вызвать широко известные проблемы для здоровья, такие как желудочные колики, раздражение кожи, тошноту, рвоту и анемию [4].

Таблица 2

Ограничения, накладываемые ВОЗ и ЭПА США на содержание некоторых тяжелых металлов в питьевой воде

| Загрязняющее вещество | Ограничения ЭПА | | |
|-----------------------|---|---|---|
| | Максимальный уровень загрязнения (MCL) (мг/л) | Максимальный уровень загрязняющего вещества (MCLG) (мг/л) | Предварительная нормативная величина ВОЗ (мг/л) |
| Свинец | 0,015 | 0 | 0,01 |
| Хром | 0,1 | 0,1 | 0,05 |
| Кадмий | 0,005 | 0,005 | 0,003 |
| Мышьяк | 0,010 | 0 | 0,1 |
| Ртуть | 0,002 | 0,002 | 0,006 |
| Медь | 1,3 | 1,3 | 2 |
| Цинк | 5 | - | 3 |
| Никель | - | - | 0,07 |

3. Введение в технологии очистки сточных вод

3.1. Технологии очистки от патогенных микроорганизмов

3.1.1. Химическая дезинфекция

В традиционных способах очистки воды используются химические реагенты, такие как жидкий хлор, хлорамин, диоксид хлора или озон. Жидкий хлор может реагировать с естественными органическими веществами в ионах галогена в воде, пестицидах, бромом и йодом с образованием побочных продуктов дезинфекции, таких как тригалометаны (соединения хлора с органикой), галоуксусные кислоты¹⁶, соединения ацетонитрила (нитрила уксусной кислоты) с галогенами, галогенофенол (соединение фенола с галогеном), галоацетальдегид (соединение ацетальдегида с галогеном) и галотан (соединение этана C₂H₆ с галогеном) [5]. Традиционные химические методы могут казаться, как обладающие хорошим экономическим и антимикроб-

¹⁶ Карбоновые кислоты, в которых атом галогена замещает атом водорода в уксусной кислоте.

ным эффектом, но они представляют риск для окружающей среды и здоровья человека. Хлорамин (неорганическое соединение, хлорпроизводное аммиака) образует нитрозамин¹⁷ с нитратами, нитрит с неорганическими ионами в воде с образованием хлората (соль хлорноватой кислоты) или хлорита (соль хлористой кислоты) и галоген амид¹⁸ или галогениды с органическими веществами. Дioxid углерода реагирует с неорганическими ионами в воде с образованием хлората или хлорита, причиняя вред эритроцитам, ограничивая перенос кислорода и препятствуя поглощению йода. Озон в процессе дезинфекции окисляет ионы брома в воде с образованием бромата (соль бромноватой кислоты), а при наличии органических веществ в воде образуются карбоновая кислота, формальдегид (являющийся раздражителем, загрязняющим веществом, канцерогеном, токсичным веществом). Эти продукты обладают также канцерогенными свойствами и генотоксичностью, а некоторые могут вызывать повреждение слуха животных [6]. Поэтому наши технологии стерилизации нуждаются в дальнейшей оптимизации.

3.1.2. Ультрафиолетовое излучение

Дезинфекция с помощью ультрафиолетового излучения определяется как фотохимический процесс. В структурах микробных клеток белок и ДНК поглощают ультрафиолетовое излучение. Когда ультрафиолетовое излучение поглощается стенками клеток, в которых содержатся избыточный белок и ДНК, это приведет к сплетению с соседним тиминном¹⁹ с образованием димера (сложной молекулы, составленной из двух более простых молекул, называемых мономерами данной молекулы), препятствующего дублированию генетического кода нормальной ДНК на РНК, и клетка потеряет свою генетическую возможность и даже погибнет. При ультрафиолетовой дезинфекции не требуется добавка каких-либо дополнительных коррозионно-активных химикатов, и поэтому не будут образовываться побочные продукты. Помимо этого, вследствие преимуществ в связи с низкими эксплуатационными затратами, безопасной работой и простым управлением ультрафиолетовое излучение превосходит методы дезинфекции с помощью окисления хлором и окисления озоном.

Дезинфекция с помощью ультрафиолетового излучения отличается широким спектром, при ней происходит не только эффективная инактивация основных патогенных бактерий и вирусов, но также имеет место нейтрализация стойких к воздействию хлора кристоспоридий (см. сноску 12) и лямблий (см. сноску 13). В настоящее время не имеется обнаруженных микроорганизмов, стойких к ультрафиолетовому излучению, но чувствительность различных микроорганизмов к ультрафиолетовому излучению различается почти в 100 раз. Микроорганизмы с клетками больших размеров или с большим количеством ДНК либо РНК менее чувствительны к ультрафиолетовому излучению. Например, *E.coli*, золотистый стафило-

¹⁷ Нитрозаминны – органические соединения с химической формулой R_1R_2NNO , где R_1 , R_2 алкильный или арильный радикал.

¹⁸ Амиды – производные кислородсодержащих кислот, в которых гидроксильная группа кислотного остатка заменена аминогруппой.

¹⁹ Тимин – производное пиримидина, одно из пяти азотистых оснований. Присутствует во всех живых организмах, рассеивает энергию ультрафиолетового излучения, обеспечивая защиту ДНК от разрушительного воздействия.

кокк²⁰, бактерии гуминовых кислот, бактериофаги (вирусы, избирательно поражающие бактериальные клетки) и наиболее чувствительные к ультрафиолетовому излучению по сравнению с бактериями мышей, тифоидными бактериями, сальмонеллой, дрожжами обладают высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению, а споры, грибковые споры, плесневые грибы, бактерии и сальные палочки²¹ имеют высокую стойкость к ультрафиолетовому излучению. Чувствительность к ультрафиолетовому излучению изменяется на различных стадиях цикла микробной жизни. Например, споры обладают высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению, но она может быть заметно снижена в течение развития [7].

Дезинфекция с помощью ультрафиолетового излучения происходит быстро. Инактивация обычных патогенных бактерий и вирусов со стандартной дозой (42 мДж/см²) ультрафиолетовой дезинфекции бытовых сточных вод занимает только несколько секунд. По сравнению с ультрафиолетовым излучением традиционные способы стерилизации типа добавки хлора, хлорамина, диоксида хлора или озона обычно требуют в десятки раз большего времени пребывания. Преимущества короткого времени пребывания и использования меньшей площади очень важны для практической инженерии. Кроме того, технология ультрафиолетового излучения, получившая награды, широко используется в области очистки сточных вод в Китае. Применение технологии ультрафиолетового излучения постепенно возрастает и в области дезинфекции воды. Однако было обнаружено, что ультрафиолетовая дезинфекция не является стойкой в практическом использовании, поскольку некоторые клетки способны восстанавливаться после воздействия ультрафиолетового излучения. Многие бактерии обладают способностью восстанавливаться, такие как стрептомицеты²² и *E. Coli*, дрожжи, аэробные микроорганизмы и т.д. Таким образом, как преодолеть проблему фотореактивации²³, сохраняя при этом преимущества быстрой ультрафиолетовой дезинфекции, отсутствия селективности и побочных продуктов является одной из актуальных тем в области.

3.2. Технологии очистки от стойких органических загрязнителей

3.2.1. Мембранный биореактор

Процесс с мембранным биореактором (MBR) появился в конце 1960-х годов. Исходный процесс представляет собой комбинированное использование реактора с активным илом с циклом ультрафильтрации поперечного потока через полупроницаемую мембрану, который был внедрен Dorr-

²⁰ Вид шаровидных грамположительных бактерий из рода стафилококков, которые могут вызывать широкий спектр заболеваний, начиная с легких кожных инфекций (угри), фурункула, флегмоны, карбункула, ожогоподобного кожного синдрома и абсцесса до смертельно опасных заболеваний типа пневмонии, менингита, остеомиелита, эндокардита, инфекционно-токсического шока и сепсиса.

²¹ Вид грамположительных спорообразующих аэробных почвенных бактерий, не обладающих патогенностью.

²² Род бактерий семейства Streptomycetaceae (актинобактерий – грамположительных бактерий с высоким содержанием гуанина и цитозина), порядка актиномицетов, обитающих в почве и слоях морской воды.

²³ Фотореактивация – один из механизмов восстановления видимым светом поврежденных ДНК, вызванных ультрафиолетовым излучением.

Olivier Inc.²⁴ Хотя идея замены отстойника в обычном процессе с активным илом была привлекательной, и было неоправданно признавать хорошую экономическую выгоду этого процесса из-за высокой стоимости мембран, низкой экономической ценности продукта (сточные воды после третичной очистки) и потенциально быстрой потери производительности из-за обрастания. Прорыв с MBR произошел в 1989 г. вместе с идеей японского инженера Yamamoto (Кадзуо Ямато) погрузить мембраны в биореактор. После этого были сделаны дальнейшие усовершенствования в конструкции MBR и его эксплуатации, которые были внедрены на крупных установках [9]. MBR все чаще используются на установках для очистки сточных вод, для которых требуется вода лучшего качества. При использовании MBR существует возможность иметь высокие концентрации смешанных растворов взвешенных твердых веществ (MLSS) с небольшим количеством избыточного ила, что позволяет достичь высокой эффективности удаления биологической потребности (БПК) и химической потребности кислорода (ХПК) и очистки воды. Мембранный биореактор MBR – это заметное продвижение традиционной очистки сточных вод. Однако обрастание мембраны является одной из наиболее серьезных преград для дальнейшего развития технологии MBR, так как это оказывает негативное воздействие на производительность и стабильность системы [10]. Кроме того, крупномасштабное использование MBR при очистке сточных вод будет затруднено в случае зарастания мембран.

3.2.2. Реакция Фентона

В настоящее время большие количества органических загрязнителей сбрасывается в наши природные водные объекты. Что еще более важно, для стойких органических загрязнителей отмечена тенденция становиться более устойчивыми к солнечному излучению и иметь повышенную стойкость к микробному разложению. Таким образом, необходимо разработать и продвигать технологию с целью решения этих серьезных проблем. На этом фоне процесс Фентона вызвал неподдельный интерес в области инженерных методов охраны окружающей среды (рис. 1).

Реакция Фентона относится к одной из типичных технологий фотокаталитического окисления. Принцип реакции Фентона заключается в использовании повышенной окисляемости смеси из перекиси водорода (H_2O_2) и ионов трехвалентного железа для окисления многих известных в настоящее время органических соединений типа карбоновой кислоты, спирта, сложного эфира до неорганического состояния. Основной принцип реакции Фентона можно выразить следующим образом [11] (рис. 1).

В традиционной реакции Фентона перекись водорода (H_2O_2) используется в качестве сильного окислителя, но она не является эффективной для разрушения стойких органических загрязнителей (POPs) при высокой концентрации. Таким образом, содействие в развитии реакции будет достигнуто за счет использования солей металлов, озона или ультрафиолетового излучения для активирования перехода H_2O_2 в гидроксильный радикал, который обладает собственной более сильной окисляемостью [12]. Хотя по сравнению с другими технологиями окисления традиционный процесс

²⁴ В настоящее время Eimco Water Technologies – австралийская компания, основанная в 2004 г., ведущий поставщик высокоэффективных технологических решений разделения жидкого и твердого вещества и двух жидкостей для очистки воды и сточных вод.

Фентона имеет такие преимущества как простое оборудование, легкость эксплуатации, отсутствие длительных угроз окружающей среде и низкое время ожидания, традиционный процесс Фентона имеет некоторые недостатки типа образования осадка, флуктуаций pH и потери катализатора. Вследствие этих несовершенств традиционной реакции Фентона научное сообщество начало обращать больше внимания усовершенствованию реакции Фентона, и был создан гетерогенный катализатор Фентона [13].

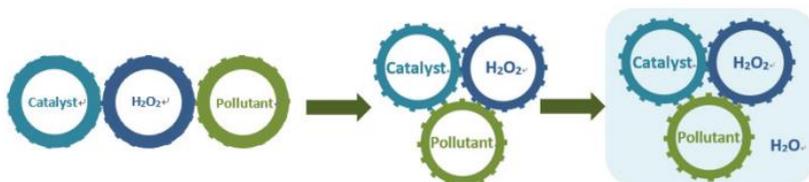


Рис. 1. Схематическая диаграмма механизма реакции Фентона

Пояснения к рисунку 1: Catalyst - катализатор, Pollutant – загрязняющее вещество

В этом контексте использование твердого катализатора при так называемом жидкофазном каталитическом пероксидном окислении (CWPO) или гетерогенного окисления Фентона является перспективным вариантом [14], может быть использован вспомогательный катализатор для диспергирования металлических частиц с помощью создания матрицы, таким образом, увеличивая площадь поверхности металла. Шлакообразование активной фазы уменьшается, и повышается термохимическая стабильность катализатора. Хотя CWPO имеет преимущества по сравнению с традиционным процессом Фентона, его коммерческое применение при очистке сточных вод было до сих пор ограничено вследствие его общей активности и низкой стабильности исследованного катализатора [15]. Другие исследователи также изучали гетерогенные реакции Фентона. Например, авторы работы [16] сообщили о железе с нулевой валентностью (нулевой степенью окисления) и реакции Фентона в сочетании с очисткой сточных вод, содержащих тринитротолуол (TNT), а степень очистки от общего азота может достигнуть 100%, степень очистки от общего фенола может достигнуть 87,5%, уровень удаления ХПК – 95,4% [16]. Авторы работы [17] использовали пористый магнетит Fe₃O₄ в качестве катализатора Фентона для разложения ксиленового оранжевого²⁵. Было выявлено, что полифаза системы Фентона была способна эффективно разлагать Ксиленовый оранжевый в сочетании с ультразвуковой обработкой, а активность немного снижалась после семи циклов использования [17]. Авторы работы [18] использовали цеолит железа, промотированный иттрием в качестве гетерогенного катализатора Фентона для разложения азокрасителя Конго красный²⁶. Результаты продемонстрирова-

²⁵ Ксиленовый оранжевый – индикатор, применяемый при комплексонометрическом титровании. Окраска до титрования – красная, после – желтая.

²⁶ Конго красный – азокраситель, используемый в химическом анализе как индикатор при броматометрическом определении гидразинсульфата, а также для фотохимического определения нитратов.

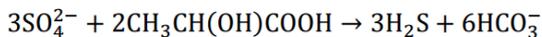
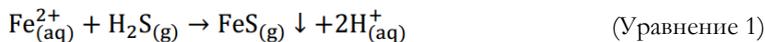
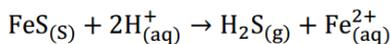
ли, что при начальных условиях реакции с рН 7 и температуре 90°C и реакции Фентона в течение 4 ч степень удаления Конго красного составила 97%, ХПК – 58% [18]. Авторы работы [19] использовали источник из синтетического железа с помощью гидротермальных методов, таких как нанокристаллический сплав железа, легированный по месту кремнием с использованием молекулярного сита, который будет использоваться в гетерогенном катализаторе Фентона, который активирует разрушение перекисью водорода радиоактивного изотопа Собо с меткой (II) с полным разложением ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) [19]. И, наконец, использование биоэлектроники для окислительно-восстановительной реакции по окислительной реакции Фентона на встроенном катоде является перспективным методом восстановления окружающей среды [20].

3.3. Технологии очистки от тяжелых металлов

3.3.1. Химическое осаждение

Наиболее широко используемым методом химического осаждения является осаждение гидроксидом из-за его относительной простоты, низкой стоимости и легкости контроля рН. Растворимость различных гидроксидов металлов сведена к минимуму в диапазоне рН 8,0–11,0. Гидроксиды металлов могут быть удалены путем флокуляции и осаждения. Различные гидроксиды были использованы для осаждения металлов из сточных вод, из-за низкой стоимости и простоты обращения; известь является предпочтительным выбором в качестве основы, используемой для осаждения гидроксидов в промышленных условиях [21].

Осаждение сульфида также является эффективным процессом для очистки от токсичных ионов тяжелых металлов. Одним из основных преимуществ использования сульфидов является то, что растворимость осадков сульфида металла значительно ниже, чем осадков гидроксида, а выделения сульфида не являются амфотерными. Таким образом, процесс осаждения сульфида может обеспечить высокую степень удаления металла в широком диапазоне рН по сравнению с осаждением гидроксидом. Илы с сульфидами металлов также обладают лучшими характеристиками сгущения и обезвоживания, чем соответствующий ил из оксидов металлов [22]. Принцип осаждения сульфида можно определить, как приведенное ниже уравнение (в качестве примера показано железо):



Кроме того, авторы работы [23] сообщили об осаждении сульфидов для повторного использования и утилизации ионов тяжелых металлов и использовали нанофильтрацию в качестве второго этапа. Результаты показали, что осаждение сульфида было успешным в снижении содержания металлов, и нанофильтрация давала растворы, которые можно было бы повторно использовать непосредственно на установке [23].

3.3.2. Углеродные нанотрубки

Углерод обладает свойством существовать во многих молекулярных формах, известных как аллотропические формы углерода. Эти формы можно рассматривать как различные структурные модификации углеродного элемента. Углеродные нанотрубки (УНТ) состоят из цилиндрических графитовых листов (аллотропная форма углерода), свернутых в трубчатую структуру. УНТ широко используются для удаления различных загрязняющих веществ из водных растворов из-за их большой площади поверхности, плотности легкой массы, высокой пористости и полых структур, и сильного взаимодействия между молекулами загрязняющих веществ, и УНТ. В различных экспериментальных исследованиях сообщалось об адсорбции ионов тяжелых металлов, малых молекул, органических химических веществ и радионуклидов на различных УНТ.

В последние годы УНТ широко используются в качестве нового адсорбента для удаления ряда тяжелых металлов из воды. В большинстве исследований максимальная адсорбционная емкость определяется с использованием модели изотермы Ленгмюра²⁷. Кроме того, способность к адаптации модифицированных кислотой УНТ выше, почти во всех исследованиях, по сравнению с необработанными УНТ. Это может быть связано с электростатическим взаимодействием между отрицательным зарядом на поверхности УНТ после кислотной очистки и двухвалентными ионами тяжелых металлов [24].

Процесс преобразования исходных УНТ в кислотно-модифицированные УНТ может быть объяснен приведенным ниже рис. 2 [25]:

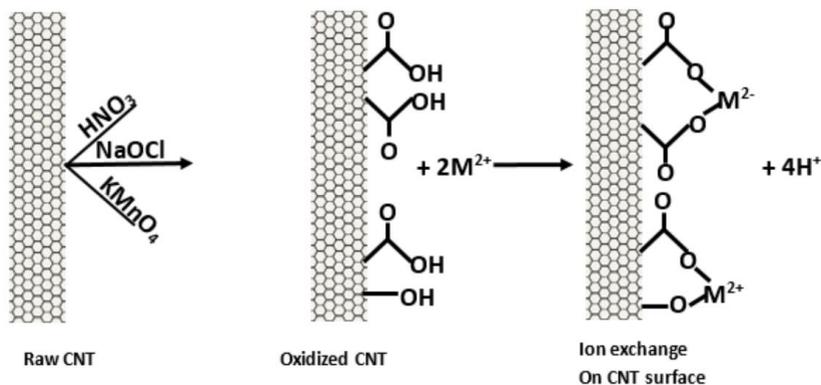


Рис. 2. Процесс трансформации исходной УНТ в ионообменную УНТ

Пояснения к рисунку 2: Raw CNT – исходная УНТ, Oxidized CNT – окисленная УНТ, Ion exchange on CNT surface – ионный обмен на поверхности УНТ

²⁷ Изотерма адсорбции – зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от парциального давления этого вещества в газовой фазе при постоянной температуре.

4. Новые загрязняющие вещества

4.1. Краткое введение о новых загрязняющих веществах

С того времени, когда общественность начать уделять больше внимания охране окружающей среды было решено расширить сферу действия закона об охране окружающей среды. В последнее десятилетие многочисленные свидетельства могут убедительно доказать, что новые загрязняющие вещества (ЕС), которые включают фармацевтические препараты, средства личной гигиены, стероидные гормоны, промышленные химикаты, пестициды и многие другие новые соединения, угрожают нашей окружающей среде на разных уровнях. К сожалению, отсутствует анализ взвешенных частиц из-за дополнительных требований к подготовке и отсутствия аналитических подходов. Таким образом, текущие доказательства являются двусмысленными, чтобы определить угрозу, характеристику и побочный продукт ЕС. Однако, согласно прошлому анализу данных, традиционные очистные сооружения не могут успешно удалять ЕС из сточных вод. Справедливо сказать, что наши современные знания по обнаружению или удалению ЕС в сточных водах ограничены.

4.2. Отбор проб и метод обнаружения

Обнаружение ЕС в сточных водах и окружающей среде - очень важный процесс. Наиболее важным шагом в мониторинге ЕС в сточных водах и окружающей среде является отбор проб. Потому что это основа для получения репрезентативных данных. Для того чтобы контролировать эффективность очистки при удалении ЕС, можно использовать соответствующие экстрагированные образцы для компенсации времени пребывания сточных вод в очистных сооружениях (HRT) [26]. Например, удаление загрязняющих веществ не допускается в пиковые периоды суточного потока (между 7 и 9 часами утра) и в периоды низкого расхода (между 3 и 5 часами дня).

Таблица 3

Сбросы и мониторинг новых загрязнителей в Великобритании

| Новые загрязнители | Сточная вода на очистку (нг/л) | Очищенные сточные воды (нг/л) | Поверхностные воды (нг/л) |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Лекарственные препараты | | | |
| Эстрон ²⁸ | 49 | 4,3 – 1,2 | - |
| 17-β-эстрадиол ²⁹ | 20 | 0,4-1,3 | - |
| Метролол ³⁰ | 75-100 | 41-69 | <0,5-10 |
| Сальбутамол ³¹ | 0,1-130 | 63-66 | <0,5-2 |
| Атеналол ³² | 12913-14223 | 2123-2870 | <1-487 |

²⁸ Эстрон – эстроген, противоопухолевые гормональные средства.

²⁹ 17-β-эстрадиол - эстроген, противоопухолевые гормональные средства.

³⁰ Бета-адреноблокатор, часто используемый при лечении сердечной аритмии.

³¹ Бронхорасширяющий препарат.

³² Бета-адреноблокатор, препарат, используемый при артериальной гипертензии и стенокардии.

| Новые загрязнители | Сточная вода на очистку (нг/л) | Очищенные сточные воды (нг/л) | Поверхностные воды (нг/л) |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Карбемезапин ³³ | 950-2593 | 826-3117 | <0,5-251 |
| Габапентин ³⁴ | 15034-18474 | 2592-21417 | <0,6-1879 |
| Ацетаминофен ³⁵ | 6924-492340 | 20-11733 | <1,5-1388 |
| Диклофенак ³⁶ | 69-1500 | 58-599 | <0,5-154 |
| Ибупрофен ³⁷ | 1681-33764 | 143-4239 | 1-2370 |
| Напроксен ³⁸ | 838-1173 | 170-3701 | 1-59 |

В настоящее время относительно точные методы обнаружения в основном делятся на два этапа: во-первых, получение составной пробы с репрезентативностью системы в течение относительно длительного времени (например, 24-часовой цикла времени, скорость потока или объемное соотношение). Во-вторых, с использованием соответствующих методов консервации, для которых требуется подкисление или добавление азиды натрия как консерванта [27]. Проверено, что возможно получение достоверных значений сбросов в течение всего процесса отбора проб.

Представленная табл.3 знаменует собой серию данных о ЕС, которые были собраны в Великобритании [28].

4.3. Технологии очистки от новых загрязняющих веществ

С углублением понимания ЕС и непрерывным прогрессом соответствующих технологий, все более существенные успехи были достигнуты в области очистки от ЕС. Например, авторы работы [29] изучали четыре препарата: аторвастатин³⁹, карбамазепин, левофлоксацин⁴⁰ и сульфаметоксазол⁴¹ под воздействием солнца. Эти соединения были обнаружены или могут существовать в поверхностных водах и подвержены прямой и косвенной фотодеградациии. Продукты, полученные прямым и непрямым фотолизом, также, по-видимому, подвержены фотодеградациии, что позволяет предположить, что они не сохраняются в водных системах, подверженных воздействию солнечного света [29]. Авторы работы [30] сообщили о различных рабочих параметрах, таких как мощность ультразвука, исследуя силу тока и время реакции. При уменьшении силы тока степень синергетического эффекта увеличивается и увеличивается под воздействием ультразвуковой волны [30]. Авторы работы [31] сообщили, что применение технологии гидродинамической акустической кавитации дает хороший синергетиче-

³³ Противознлептическое лекарственное средство.

³⁴ Противознлептическое лекарственное средство.

³⁵ Лекарственное средство, предназначенное для купирования лихорадки, болевых ощущений.

³⁶ Лекарственный препарат, обладающий противоревматическими, жаропонижающими, болеутоляющими и противовоспалительными свойствами.

³⁷ Нестероидный противовоспалительный препарат.

³⁸ Обезболивающее средство.

³⁹ Противознлептическое лекарственное средство, которое применяется при атеросклерозе для снижения повышенного уровня общего холестерина.

⁴⁰ Антибиотик широкого спектра действия.

⁴¹ Бактериостатический препарат – антибактериальное средство, применяемое для лечения инфекций.

ский эффект. При оптимальных условиях значение q_{l-1} (степень улавливания) карбамазепина составляет $> 96 \%$ в течение 15 минут, что в некоторой степени изменяется с помощью квази-первого порядка кинетики (27% при гидравлической кавитации и 33% при акустической кавитации) [31]. Авторы работы [32] исследовали различные традиционные и альтернативные процессы очистки сточных вод и их комбинированные методы для повышения скорости удаления лекарств. Все процессы включают в себя два различных лабораторных биологических процесса: суспензию активного ила и присоединение биомассы, гидродинамическую кавитацию - процесс с использованием перекиси водорода и ультрафиолетовое излучение. Было исследовано пять препаратов, в том числе ибупрофен, напроксен, кетопрофен⁴², карбамазепин и диклофенак, а также активные метаболиты липидного регулятора клофибриновой кислоты [32]. Авторы работы [33] сообщили об исследованиях деградации CBZ (карбамазепина) с использованием вакуумного реактора и ультрафиолетового света [33].

5. Заключение

Все большее количество технологий было разработано для все более сложных бытовых сточных вод. В этой статье обсуждаются соответствующие технологии очистки от патогенных микроорганизмов, загрязнителей тяжелыми металлами, стойких органических загрязнителей и новых загрязняющих веществ.

Для патогенных микроорганизмов в этой статье упоминаются традиционные методы химической очистки с использованием химических реагентов, таких как жидкий хлор, хлорамин, диоксид хлора или озон, для стерилизации бытовых сточных вод. Хотя этот метод очистки имеет заметные экономические преимущества, некоторые токсичные побочные продукты будут образовываться и наносить определенный вред человеческому организму. Метод ультрафиолетовой дезинфекции является более безопасным и более надежным для традиционной химической дезинфекции, поскольку при нем образуется меньше токсичных побочных продуктов. Из-за своего короткого времени пребывания и небольшого экологического следа, он имеет хорошие перспективы для очистки бытовых сточных вод. Тем не менее, сообщество инженеров-экологов продемонстрировало, что после УФ-излучения, как выяснилось, некоторые патогенные микроорганизмы восстанавливаются под воздействием ультрафиолетового света, и все еще необходимо дальнейшее улучшение технологии с точки зрения дезинфекции. В этой статье технология MBR и технология Fenton представлены для очистки от органических веществ в бытовых сточных водах. Как относительно зрелый процесс, технология MBR достигла хороших экономических показателей и стабильной работы. Однако мембранное зарастание является основным препятствием на пути развития технологии MBR. Как решить проблему зарастания мембраны, чтобы уменьшить время обратной промывки, является затруднительным моментом в этой области. Реакция Фентона является относительно новой технологией по сравнению с MBR. После периода развития, от традиционной технологии Фентона в самом начале до гетерогенного катализатора Фентона, удалось устранить такие дефекты, как обра-

⁴² Лекарственный препарат, обладающий анальгезирующим, противовоспалительным и жаропонижающим действием.

зование осадка, флуктуация рН и потеря катализатора, но большое количество окислителей, главным образом H_2O_2 , было использовано в процессе очистки, что вызвало определенные претензии с экономической точки зрения. Для очистки от загрязнителей в виде тяжелых металлов используется традиционная химическая очистка и технология углеродных нанотрубок. Хотя способ химической очистки имеет заметные экономические преимущества и прост в эксплуатации, он не может обеспечить высокий уровень удаления в сточных водах с низкой концентрацией тяжелых металлов из-за слабой селективности. Для сравнения, технология углеродных нанотрубок, как адсорбционная технология, может обеспечить более высокий уровень удаления в сточных водах с низкой концентрацией тяжелых металлов благодаря своей высокой селективности, но из-за ее высокой цены и неизвестного ущерба для окружающей среды технология не готова к массовому применению и остается на стадии экспериментального тестирования.

Наконец, в отношении новых загрязняющих веществ ранее научное сообщество застряло на этапе испытаний, главным образом для отбора проб сбросов от очистных сооружений. До настоящего времени было разработано большое количество методов очистки, включая фотолиз и гидродинамическую акустическую кавитацию. Конечно, эти технологии все еще находятся на экспериментальной стадии, но есть надежда, что в будущем будут разработаны более подходящие технологии, которые будут внедрены в реальную очистку сточных вод.

Библиография

- [1] Brillas, E., Martinez-Huitle, C.A. (2015) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. *Applied Catalysis B Environmental*, 166: 603-643
- [2] Tauxe, R.V. (1997) Emerging foodborne diseases: An evolving public health challenge. *Emerging Infectious Diseases*, 3: 425-434
- [3] YE Yong-gen (2015) Progress in treatment technology of refractory organic pollutants. *Applied Chemical Industry*, 44:
- [4] Oyaró, N., Juddy, O., Murago, E., Gitonga, E. (2007) The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *Journal of Food Agriculture and Environment*, 5(3)
- [5] Kim, B.R., Anderson, J.E., Mueller, S.A., Gaines, W.A., Kendall, A.M. (2002) Literature review -efficacy of various disinfectants against *Legionella* in water systems. *Water Research*, 36(18): 4433-4444
- [6] Alexandrou, L., Meehan, B.J., Jones, O.A.H. (2018) Regulated and emerging disinfection byproducts in recycled waters. *Science of the Total Environment*, 637: 1607-1616
- [7] Zou, X.Y., Lin, Y.L., Xu, B., Cao, T.C., Tang, Y.L., Pan, Y., Gao, Z.C., Gao, N.Y. (2018) Enhanced inactivation of *E. coli* by pulsed UV-LED irradiation during water disinfection. *Science of the Total Environment*, 650:210-215
- [8] Yu, H., Chen, S., Quan, X., Zhang, Z. (2017) The Mechanism, Materials and Reactors of Photocatalytic Disinfection in Water and Wastewater Treatment. *Progress in Chemistry*,
- [9] Chen, V., Fane, A.G. Le-Clech, P. (2006) Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2):17-53
- [10] Kulesha, O., Maletskyi, Z., Ratnaweera, H. (2018) State-of-the-art of membrane flux enhancement in membrane bioreactor. *Cogent Engineering*, 5(1)

- [11] Neyens, E., Baeyens, J.A. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1): 33-50
- [12] Rai, P.K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S., Kim, K. H. (2018) A critical review of ferrate (VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research*, 160: 420-448
- [13] Koutchma, T (2009) Advances in Ultraviolet Light Technology for Non-Thermal Processing of Liquid Foods. *Food & Bioprocess Technology*, 2(2):138-159
- [14] Munoz, M., Pedro, Z. M., Casas, J. A., Rodriguez, J. J. (2015) Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B Environment*, 176-177: 249-265
- [15] Satishkumar, G., Landau, M.V., Buzaglo, T., Frimet, L., Ferentz, M., Vidruk, R., Wagner, F., Gal, Y., Herskowitz, M., (2013) Fe/SiO₂ heterogeneous Fenton catalyst for continuous catalytic wet peroxide oxidation prepared in situ by grafting of iron released from LaFeO₃. *Applied Catalysis B Environment*, 138-139: 276-284.
- [16] Barreto-RodriguesM, Silva FT, Paiva TCB. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168:1065
- [17] Zhu, M., Diao, G. (2011) Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylenol orange. *J. Phys. Chem. C*, 115:18923-18934
- [18] Kondru, A.K., Kumar, P., Chand, S. (2009) Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Azo Dye (Congo Red) Using Modified Y Zeolite as Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 166:342
- [19] Sashkina, K.A., Polukhin, A.V., Labko, V.S., Ayupov, A.B., Lysikov, A.I., Parkhomchuk, E.V. (2016) Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates. *Applied Catalysis B Environmental*, 185:353-361
- [20] Zhao, H., Qian, L., Chen, Y., Wang, Q., Zhao, G. (2018) Selective catalytic two-electron O₂ reduction for onsite efficient oxidation reaction in heterogeneous electro-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 332: 486-498
- [21] Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C. (2006) Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83: 106-113
- [22] Özverdi, A., Erdem, M. (2006) Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1):626-632
- [23] González-Muñoz, M.J., Rodríguez, M.A., Luquea, S., Álvarez, J.R. (2006) Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200: 742-744
- [24] Ihsanullah. Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., Atieh, M.A. (2016) Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separations & Purification Technology*, 157:141-161
- [25] Rao, G.P. Lu, C., Su, F. (2007) Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separations & Purification Technology*, 58: 224-231
- [26] Petric, B., McAdam, E.J., Richards, K.H., Lester, J.N., Cartmell, E. (2013) Application of ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of steroid estrogens in wastewaters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 93: 1343-1355,

[27] Hillebrand, O., Musallam, S., Scherer, L., Nödler, K. Licha, T. (2013) The challenge of sample stabilisation in the era of multi-residue analytical methods: a practical guideline for the stabilisation of 46 organic micropollutants in aqueous samples. *Sciences of the Total Environment*, 454-455: 289-298

[28] Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015) A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72:3-27

[29] Lam, M.W., Mabury, S.A. (2005) Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquatic Science*, 67: 177-188

[30] Tran, N., Drogui, P., Brar, S.K., De, C.A. (2017) Synergistic effects of ultrasounds in the sonoelectrochemical oxidation of pharmaceutical carbamazepine pollutant 34: 380-388

[31] Exposito, A.J., Patterson, D.A., Monteagudo, J.M., Duran, A. (2017) Sono-photo-degradation of carbamazepine in a thin falling film reactor: operation costs in pilot plant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34: 496-503

[32] Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blazeka, Z. (2013) Ester Heath, removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20:1104–1112

[33] Thanekar, P., Panda, M., Gogate, P. R. (2018) Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40:567- 576