

УДК 628.3:[544.723.5 + 544-971.2]

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ТРОСТНИКА ЮЖНОГО

Алыков Н.М.,¹Золотарева Н.В.,¹Алыкова Т.В.,²Евсина Е.М.,¹Кудряшова А.Е.

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Астрахань,

e-mail: zoloto.chem@mail.ru;

²ГАОУ АО ВО «Астраханский государственный архитектурно-строительный университет»,

Астрахань, *e-mail: evsinalena@mail.ru*

Для очистки водных сред от различных токсикантов нами получен углерод-минеральный сорбент из стеблей тростника южного (*Phragmites australis*) путем карбонизации. На стадии карбонизации измельченного тростника формируется каркас, содержащий углеродную и силикатную составляющие. В зависимости от вида исходного сырья и температуры карбонизации органической составляющей, содержание силикатной компоненты варьирует в интервале 20–30%. Процесс осуществляют до получения сорбента, содержащего (мас. %) 70–80% углеродной составляющей, 29–19% силикатной составляющей и 1% воды. Была изучена адсорбционная способность полученного углерод-минерального сорбента по отношению к средне- и макромолекулярным органическим соединениям и тяжелым металлам. В результате установлено, что углерод-минеральный сорбент, полученный из тростника южного, обладает умеренно распределенными размерами макро- и микропор. Наличие в структуре полученного сорбента двух составляющих – углеродной и силикатной – способствует сорбции фенолов, углеводородов, барбитуратов, производных холестерина, аминогликозидов, антрациклинов и других соединений, а также ионов тяжелых металлов, что позволяет использовать сорбент в химической отрасли для очистки сточных, природных вод и может быть предложено для очистки биологических жидкостей.

Ключевые слова: угольно-минеральный сорбент, карбонизация, удельная поверхность, адсорбционная активность, эффективность очистки

PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA FROM ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS CARBON-MINERAL SORBENT FROM THE SOUTHERN CANE

Alykov N.M.,¹Zolotareva N.V.,¹Alykova T.V.,²Evsina E.M.,¹Kudryashova A.E.

¹Astrakhan State University, Astrakhan, *e-mail: zoloto.chem@mail.ru;*

²Astrakhan State University of Architecture and Civil Engineering, Astrakhan, *e-mail: evsinalena@mail.ru*

To purify aquatic environments from various toxicants, we obtained a carbon-mineral sorbent from the reed stems of the South (*Phragmites australis*) by carbonization. At the stage of carbonization of the crushed reed, a carcass containing carbon and silicate constituents is formed. Depending on the type of feedstock and the carbonization temperature of the organic component, the content of the silicate component varies in the range of 20–30%. The process is carried out before obtaining a sorbent containing 70–80% of the carbon component, 29–19% of the silicate component and 1% of water. The adsorption capacity of the obtained carbon-mineral sorbent towards to medium and macromolecular organic compounds, and heavy metals was studied. As a result, it was established that the carbon-mineral sorbent obtained from the reed stems of the South (*Phragmites australis*) has moderately distributed sizes of macro- and micropores. The presence of two constituents, carbon and silicate, in the structure of the obtained sorbent promotes the sorption of phenols, hydrocarbons, barbiturates, cholesterol derivatives, aminoglycosides, anthracyclines and other compounds, as well as ions of heavy metals, which makes it possible to use a sorbent in the chemical industry for purification of sewage, natural waters and be proposed for the purification of biological fluids.

Keywords: coal-mineral sorbent, carbonization, specific surface, adsorption activity, purification efficiency

Водные ресурсы являются одним из основных компонентов обеспечения жизни на Земле. Для поддержания процессов жизнедеятельности живых организмов необходима вода, не содержащая токсичных примесей (нефтепродуктов, фенолов, ионов тяжелых металлов). Как известно, в естественных водоемах – реках, озерах, прудах жидкость самоочищается естественным путем, но этот процесс очень длительный, при этом большую роль в очистке сточных вод играют аэробные организмы. Чтобы обеспечить защиту водных ресурсов от источника, в России законодательно закреп-

лены нормы сброса в водоемы сточных жидкостей разных категорий.

Борьба с загрязнением водного бассейна проводится по трем основным направлениям:

- 1) создание новых технологических процессов, основанных на безотходном принципе;
- 2) усовершенствование технологических процессов, позволяющих ликвидировать или уменьшить выбросы токсичных веществ в водоемы;
- 3) обработка поверхностных стоков с целью извлечения примесей и дальнейшего их использования или нейтрализации их вредного воздействия на окружающую среду.

Обеспечить экологическую безопасность можно разными методами очищения:

– механический или физический, применяется в качестве предварительного.

В процессе механического очищения воды из нее путем процеживания, фильтрования и отстаивания удаляются нерастворенные примеси; диапазон очистки, в котором механические методы очистки сточных вод помогают очищать воду, достаточно широк. При очистке бытовых сточных вод до шестидесяти процентов примесей может быть удалено из воды, а в случае очистки промышленных сточных вод – до девяноста процентов примесей может быть удалено из воды при помощи механических методов очистки сточных вод.

Кроме того, важно понимать, что механические методы очистки сточных вод, являясь на деле самыми дешевыми среди остальных методов очистки, призваны подготовить сточные воды для участия в процессах химической и биологической очистки. Крупнодисперсные взвеси, содержащиеся в сточных водах, могут повредить дорогое оборудование, работающее на основе методов биологической и физико-химической очистки.

Для удаления из воды таких механических примесей, как песок, гидроокись железа (ржавчина), используются фильтры осветления воды, или, говоря простым языком, механические фильтры. Механические фильтры представляют собой корпус из стекловолокна, наполненный фильтрующей загрузкой, и блок управления, позволяющий проводить стадии взрыхления и отмывки загрузки в автоматическом режиме;

– физико-химический; состоит в добавлении особого вещества – флокулянта или коагулянта для очистки стоков от органических примесей.

В результате химической реакции этого реагента с примесями происходит выделение коллоидов, нерастворимых составляющих, а также части растворимых, в итоге концентрация вредных веществ значительно снижается, растворимые соединения становятся безопасными, состав нейтрализуется, а последующая повторная механическая обработка становится более эффективной;

– биологический, основывается на использовании живых микроорганизмов, которые в результате своей жизнедеятельности приводят к восстановлению органики и её окислению, устранив из воды коллоиды и суспензии, являющиеся для них пищей;

– химический, состоит в нейтрализации, окислении и восстановлении.

Нейтрализация происходит путем добавления реагентов. Для нейтрализации кислых вод могут быть использованы: NaOH, KOH, Na₂CO₃, NH₄OH (аммиачная вода), CaCO₃, MgCO₃, (CaCO₃-MgCO₂), цемент. Однако наиболее дешевым реагентом является гидроксид кальция (известковое молоко) с содержанием активной извести Ca(OH)₂ 5–10%. Соду и гидроксид натрия следует использовать, если они являются отходами производства. Иногда для нейтрализации применяют различные отходы производства. Например, шлаки сталеплавильного, феррохромового и доменного производств используют для нейтрализации вод, содержащих серную кислоту.

Для очистки сточных вод используют следующие окислители: газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, пероксодисерные кислоты, озон, пиролюзит и др. Такие микроорганизмы активно используются в устройствах для очистки сточных вод от органических примесей.

Анализ литературных данных показал [2, 4–6, 12–14, 18], что к настоящему времени нет эффективного и универсального способа очистки ливневых стоков. Существующие химические, механические и биологические методы в ряде случаев достаточно эффективны в сочетании друг с другом, что связано с большими капиталовложениями и эксплуатационными затратами, поэтому необходимо использовать наиболее эффективные методы очистки сточных вод, а также прилагать все усилия для обеспечения возможности повторного использования очищенной технологической жидкости в последующих производственных процессах.

Наиболее перспективным и эффективным методом очистки природных и сточных вод является сорбционный, преимущество этого метода – хорошая управляемость процессом, относительная простота конструкции установки, высокая надежность и высокая степень очистки. При этом отсутствуют вторичные загрязнения.

В настоящее время общедоступным и сравнительно дешевым сырьем для получения сорбентов являются растительные отходы агропромышленного комплекса. В частности, существуют различные способы модификации поверхности сорбентов: усиление ионообменных и окислительно-восстановительных свойств, фиксация на поверхности разнополярных функциональ-

ных групп, введение в углеродную матрицу комплексообразователей или, напротив, удаление с поверхности углеродного сорбента структурообразующей матрицы диоксида кремния и многое другое.

В работе была изучена адсорбционная способность полученного нами углерод-минерального сорбента из тростника южного по отношению к средне- и макромолекулярным органическим соединениям, а также к нефтепродуктам, фенолам и тяжелым металлам.

Пористый углерод-минеральный сорбент получен из стеблей тростника южного (*Phragmites australis*) путем карбонизации. Для этого стебли тростника измельчали, нагревали при 450–500 °С в течение 10–15 минут, до потери 70% массы. Выбранный температурный режим позволяет избежать сплавления SiO₂ в силикатной компоненте, входящей в состав исходного сырья. Образовавшийся уголь остужали в воде, обрабаты-

вали 2–5%-ным раствором азотной кислоты с целью извлечения из сорбента поверхностных минеральных примесей (ионов металлов), однократно промывали в воде и высушивали при 100–150 °С до постоянной массы. Отсутствие паровой активации сорбента позволяет снизить объем получаемых микропор до 2–10% (радиусом пор менее 2,5 нм). Обработка 2–5% раствором азотной кислоты приводит к деминерализации приповерхностных примесей углерод-минерального сорбента. На стадии карбонизации измельченного тростника формируется каркас, содержащий углеродную и силикатную составляющие. В зависимости от вида исходного сырья и температуры карбонизации органической составляющей, содержание силикатной компоненты варьирует в интервале 20–30%. Процесс осуществляют до получения сорбента, содержащего (мас.%) 70–80% углеродной составляющей, 29–19% силикатной составляющей и 1% воды [11].

Таблица 1

Физико-химические характеристики углерод-минерального сорбента из тростника южного

Диаметр частиц, мм	Пористость по ацетону, %	Содержание влаги, %	Адсорбционная активность		V _{сум} пор по воде, см ³ /г	рН водной суспензии
			по метиленовому голубому, мг/г	по йоду, %		
0,01–0,5	10,00	1	230	25,4	0,71	6,8–7,3
Удельная поверхность, м ² /г			Насыпная плотность, г/см ³		Зольность, %	
1021			0,218		21,4	

Таблица 2

Сорбционная способность углерод-минерального сорбента из тростника южного по отношению к органическим соединениям

Предельная емкость сорбента, мг/г	Содержание в исходном растворе, мг/дм ³	Содержание в растворе после сорбции, мг/дм ³	Эффективность очистки водного раствора, %
1	2	3	4
Фенол			
14,70	0,000	0,000	–
	10,000	0,040 ± 0,001	99,60
	50,000	0,070 ± 0,001	99,86
	75,000	0,100 ± 0,002	99,86
	100,000	0,120 ± 0,002	99,88
Нефтяные углеводороды			
250,00	0,000	0,000	–
	1,000	0,000	100
	5,000	0,000	100
	10,000	0,000	100
Барбитураты и производные барбитуровой кислоты. Применяются в качестве снотворных, успокаивающих или противосудорожных препаратов			
Циклобарбитал 5-Этил-5-(циклогексен-1-ил)-барбитуровая кислота			
14,50	0,000	0,000	–
	1,000	0,050 ± 0,001	95,00
	5,000	0,050 ± 0,001	99,00

Продолжение табл. 2			
1	2	3	4
Триазолам			
8-хлор-6(орто-хлорфенил)-1-метил-1Н-S-триазоло-[4,3-а][1,4]бензодиазепин			
30,00	0,000	0,000	—
	1,000	0,060 ± 0,001	94,00
	7,000	0,050 ± 0,001	99,30
Доксиламин			
2-[α[2-(диметиламино)этокси]-α-метилбензилпиридин			
25,00	0,000	0,000	—
	1,000	0,020 ± 0,001	98,00
	5,000	0,050 ± 0,002	99,00
	10,000	0,090 ± 0,002	99,10
Средства для лечения инфекционных заболеваний. Антибиотики. Применяются в качестве антимикробных, антибактериальных препаратов			
Тетрациклин			
50,00	0,000	0,000	—
	10,00	0,010 ± 0,001	99,90
	50,00	0,050 ± 0,002	99,90
	100,00	0,010 ± 0,002	99,99
Адриамицин (Доксорубицин)			
50,00	0,000	0,000	—
	10,000	0,010 ± 0,001	99,90
	50,000	0,050 ± 0,001	99,90
	100,000	0,100 ± 0,003	99,90
Антиаритмические препараты. Применяются в качестве местноанестезирующих препаратов и для снижения возбудимости мембран			
Прокаинамид			
4-амино-N-[2-(диэтиламино)-этил]-бензамида гидрохлорид			
35,00	0,000	0,000	—
	1,000	0,010 ± 0,001	99,00
	5,000	0,010 ± 0,001	99,80
	10,000	0,030 ± 0,001	99,70
Амиодарон			
[2-бутил-3-бензофуранил]-[4-(2-диэтиламиноэтокси)-3,5-дийодфенил]-метанон гидрохлорид			
27,00	0,000	0,00	—
	1,000	0,010 ± 0,001	99,00
	5,000	0,060 ± 0,003	98,80
	10,000	0,120 ± 0,003	98,80
Психотропные лекарственные средства. Нейролептики. Применяются в качестве успокаивающих препаратов			
Аминазин			
2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)-фенотиазина гидрохлорид			
35,00	0,000	0,000	—
	1,000	0,010 ± 0,001	99,00
	5,000	0,020 ± 0,002	99,60
	10,000	0,050 ± 0,002	99,50
Трициклические антидепрессанты. Ингибиторы нейронного захвата			
Амитриптилин			
5-(3-диметиламинопропилиден)-10,11-дигидродибензоциклогептена гидрохлорид			
30,00	0,000	0,000	—
	5,000	0,020 ± 0,001	99,60
	10,000	0,060 ± 0,002	99,40
	50,000	0,050 ± 0,007	99,90
Транквилизаторы. Применяются в качестве успокоительных, противосудорожных и психотропных средств, при невротических и неврозоподобных расстройствах			
Феназепам			
7-бром-5-(орто-хлорфенил)-2-3-дигидро-1Н-1,4-бензодиазепин-2-он			
20,00	0,000	0,000	—
	1,000	0,020 ± 0,001	98,00
	5,000	0,020 ± 0,003	99,60
	10,000	0,090 ± 0,002	99,10
	30,000	0,120 ± 0,005	99,60

Окончание табл. 2			
1	2	3	4
Антигистаминные препараты. Блокаторы H ₁ -гистаминовых рецепторов. Применяются при лечении аллергических заболеваний			
Дипразин 10-(2-диметиламинопропил)-фенотиазина гидрохлорид			
25,00	0,000	0,000	–
	1,000	0,010 ± 0,001	99,00
	5,000	0,050 ± 0,003	99,00
	10,000	0,070 ± 0,003	99,30
Гормоны коры надпочечников и их синтетические аналоги. Применяются в качестве противовоспалительных, антиаллергических, иммунодепрессивных препаратов			
Гидрокортизон 17-оксикортикостерон			
20,00	0,000	0,000	–
	1,000	0,020 ± 0,001	98,00
	5,000	0,030 ± 0,001	99,40
	10,000	0,030 ± 0,001	99,70

Таблица 3

Сравнительная характеристика эффективности очистки водных сред предлагаемым сорбентом из тростника южного и сорбентом, полученным из сапропеля

Сорбент	Эффективность очистки водного раствора, %				
	Фенол	Нефтепродукты	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Сорбент сравнения	73	95	93	87	35
Предлагаемый сорбент	99	100	96	94	99

Физико-химические свойства углерод-минерального сорбента из тростника южного определены по ГОСТ 4453-74, 16190-70, 12597-67, 17219-71, 12596-67, результаты представлены в табл. 1.

Полученный из тростника южного углерод-минеральный сорбент обладает умеренно распределенными размерами макро- и микропор.

В табл. 2 приведены результаты исследования адсорбционной способности сорбента, полученного из тростника южного, по отношению к средне- и макромолекулярным органическим соединениям [1, 3, 7–10, 16–17].

В табл. 3 приведена сравнительная характеристика по эффективности очистки водных сред от органических соединений, нефтепродуктов и ионов металлов полученного нами углерод-минерального сорбента и сорбента, полученного из сапропеля [15].

В результате проделанной работы установлено, что углерод-минеральный сорбент, полученный из тростника южного, обладает умеренно распределенными размерами макро- и микропор. Наличие в структуре полученного сорбента двух составляющих – углеродной и силикатной – способствует сорбции фенолов, угле-

водородов, барбитуратов, производных холестерина, аминокликозидов, антрациклинов и других соединений, а также ионов тяжелых металлов, что позволяет использовать сорбент в химической отрасли для очистки сточных, природных вод и может быть предложено для очистки биологических жидкостей.

Список литературы

1. Алыкова Т.В., Алыков Н.Н. Методики определения фенолов в объектах окружающей среды после их концентрирования на сорбенте С-1 [Текст] / Т.В. Алыкова, Н.Н. Алыков // Естественные науки. – 2002. – № 4. – С. 183–191.
2. Арнс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов [Текст] / В.Ж. Арнс, О.М. Гридин // Экология и промышленность России. – 1997. – № 2. – С. 32–37.
3. ГОСТ Р 54655- 2011. Издания. Национальный стандарт российской федерации [Текст]. – введ. 2013-01-01. – Стандартинформ. – М.: Изд-во стандартов, 2013. – 25 с.
4. Дваденко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Адсорбционная очистка сточных вод [Текст] / М.В. Дваденко, Н.М. Привалова, И.Ю. Кудаева, А.Г. Степура // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 10. – С. 214–215.
5. Дваденко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Выбор адсорбента для очистки сточных вод [Текст] / М.В. Дваденко, Н.М. Привалова, И.Ю. Кудаева, А.Г. Степура // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 10. – С. 213–214.
6. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Монография. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
8. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения // Сб. методических указаний МУК 21.1.737-4.1.754-99. Выпуск 2. – М.: Миндздрав России. Издание официальное, 1999. – 175 с.
9. Мцаришвили М.Р., Портнова С.В., Егорова С.Н., Гармонов С.Ю. Разработка методики хроматографического определения гидрокортизона, нипагина и её валидация [Текст] / М.Р. Мцаришвили, С.В. Портнова, С.Н. Егорова, С.Ю. Гармонов // Вестник Казанского политехнического университета. – 2016. – Т. 19, № 12. – С. 168–171.
10. Пат. 2433395 Российская Федерация, МПК G01N27/48. Способ количественного определения амитриптилина [Текст] / Алыков Н.М., Павлова А.В.; заявитель и патентообладатель: Астрах. госуд. ун-т. – № 2010118697/28; заяв. 05.11.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31. – 3 с.
11. Пат. 2567311 Российская Федерация, МПК B01J20/10, B01J20/20, B01J20/30. Способ получения углерод-минерального сорбента из тростника южного для очистки водных сред от органических и неорганических соединений [Текст] / Алыков Н.Н., Трубицина В. Н., Алыков Н.М., Сангаева Р.И., Чухрина В.В., Золотарева Н.В., Кудряшова А.Е., Насырова А.А., Алыкова Т.В.; заявитель и патентообладатель: Астрах. госуд. ун-т. – № 2014126537/05; заяв. 30.06.2014, опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31. – 3 с.
12. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Марочкина С.Г., Лявина Е.В. Магнитожидкостная очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод [Текст] / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, С.Г. Марочкина, Е.В. Лявина // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 7. – С. 151–152.
13. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Хруцкий К.Ю., Лявина Е.В. Биологическая очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод [Текст] / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, С.Г. Марочкина, Е.В. Лявина // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 5. – С. 81–82.
14. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов [Текст] / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития – 2005. – № 3. – С. 359–377.
15. Пат. 2414961 Российская Федерация, МПК B01J020/20 B01J020/10. Сорбент углерод – минеральный и способ его получения [Текст] / Плаксин Г.В., Кривонос О.И., Левицкий В.А.; заявитель и патентообладатель: ИППУ СО РАН. – № 2009124941/05; заявл. 20.11.2005; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 9. – 5 с.
16. Пат. 2395083 Российская Федерация, МПК G01N33/18, B01D11/00, C02F1/26. Способ определения содержания нефтепродуктов в воде [Текст] / Алыков Н.Н., Алыкова Т.В., Лобанов С.В., Лобанова М.Ш.; заявитель и патентообладатель: Астрах. госуд. ун-т. – № 2008151995/04; заявл. 26.12.2008; опубл. 20.07.2010., Бюл. № 20. – 4 с.
17. Пат. 2350950 Российская Федерация, МПК G01N33/15, G01N33/493, 01N21/78. Способ экспрессного сорбционно-цветометрического определения тетрациклина [Текст] / Алыкова Т.В., Салмахаева А.М., Алыков Н.Н.; заявитель и патентообладатель: Астрах. госуд. ун-т. – № 2007128393/15; заявл. 23.07.2007; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9. – 3 с.
18. Шведчиков Г.В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов [Текст] / Г.В. Шведчиков // Общество. Среда. Развитие. – 2010. – № 3. – С. 225–228.