

УДК 628.316

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АДСОРБЦИОННОГО ФИЛЬТРА
ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ С РАЗЛИЧНОЙ
СПОСОБНОСТЬЮ К ИОНИЗАЦИИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ
(НА ПРИМЕРЕ *o*-ТОЛУИДИНА, ГИДРОХИНОНА И *n*-ДИНИТРОБЕНЗОЛА)**

© 2016 М.В. Истрашкина, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, Н.В. Веденеева

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Статья поступила в редакцию 12.10.2016

В работе сделан акцент на проблеме загрязнения естественных водоемов недостаточно очищенными сточными водами, содержащими токсичные органические вещества. Составлен пробный вариант многокомпонентного адсорбционного фильтра, предназначенного для извлечения из воды органических веществ, различных по способности к ионизации в водной среде. В состав фильтра входили различные сорбционные и ионообменные материалы – два варианта модифицированного бентонита и одна из известных марок анионообменных смол. В качестве модельных загрязнителей были выбраны *o*-толуидин, гидрохинон и *n*-динитробензол. Установлена высокая эффективность фильтра (70,59÷100%) по отношению к модельным загрязняющим веществам.

Ключевые слова: очистка, сточные воды, адсорбционный фильтр, токсичные органические вещества, *o*-толуидин, гидрохинон, *n*-динитробензол, модифицированный бентонит

Поступление загрязняющих веществ в естественную водную среду происходит главным образом за счет сброса в нее бытовых и промышленных сточных вод, причем последние представляют особую опасность не только для окружающей среды, но и для здоровья самого человека, т.к. в зависимости от специфики производства могут содержать различные токсичные загрязнители [1]. Результатом указанного стало то, что около 70% водных ресурсов России являются непригодными для питьевого водоснабжения [2]. По данным Государственного доклада «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2014 году» [3] многие водные источники на территории РФ подвергаются постоянной нагрузке в результате воздействия различных загрязняющих веществ. Среди прочих – органические вещества, в том числе из категории трудноокисляемых. Органические вещества могут оказывать токсическое действие на гидробионтов, приводить к ухудшению вкуса и запаха воды, мяса рыб, тормозить процессы самоочищения водных объектов, и что самое главное, приносить вред здоровью людей, потребляющих и использующих воду из открытых водоемов [4].

Истрашкина Мария Викторовна, аспирантка. E-mail: marietta.2011@yandex.ru

Атаманова Ольга Викторовна, доктор технических наук, профессор кафедры экологии. E-mail: O_V_Atamanova@mail.ru

Тихомирова Елена Ивановна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой экологии. E-mail: tichomirova_ei@mail.ru

Веденеева Наталия Владимировна, кандидат биологических наук, заведующая лабораторией кафедры экологии. E-mail: vnv09@ya.ru

Органические вещества относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей рек Кольского полуострова, бассейна р. Лены, р. Москвы, р. Клязьмы, р. Оки, их притоков и многих других рек [3]. Особенно страдают от загрязнения регионы, в которых наиболее развита промышленность. К примеру, в Кемеровской области количество загрязняющих веществ, сбрасываемых со сточными водами, в среднем оценивается 0,5 млн. т в год [5]. Состав органических веществ в промышленных сточных водах современного производства крайне разнообразен – ароматические углеводороды, фенолы, масла, смолы, аминокислоты, хлорированные соединения и многие другие [7]. Примеры разнообразных органических загрязнителей сточных вод некоторых видов производств приведены в табл. 1.

Полное удаление из сточных вод органических веществ является сложной задачей. Методы биологической очистки теоретически могут обеспечить снижение концентрации органических веществ на 90-95%, но практически снижают ее на 80%. Многие органические вещества не полностью окисляются или вообще не поддаются биологическому разложению, долго сохраняют стабильность в воде и, соответственно, загрязняют водоемы. Некоторые вещества губительно действуют на микрофлору активного ила. Кроме того, следует учитывать высокую стоимость биологической очистки сточных вод [4].

К часто используемым методам очистки стоков относится обработка коагулянтами и флокулянтами, однако при использовании этих методов образуются большие объемы осадков,

увеличивается содержание солей, что требует дополнительной очистки [8]. Довольно эффективным методом очистки воды от органических соединений является также озонирование [4], однако данный метод отмечается рядом авторов как довольно дорогостоящий [4, 9], кроме того, окисление озонем не всегда обеспечивает достаточную эффективность очистки [4]. В числе успешно применяемых методов очистки воды от органических веществ следует отнести электро-

химические методы, однако их существенным недостатком является высокая энергоемкость [9, 10]. Многие органические вещества могут удаляться из воды с помощью экстракционных методов, однако и эти методы имеют недостатки – большой расход растворителя и его растворимость в воде. Для удаления растворителя из воды необходимо проводить ее дополнительную обработку.

Таблица 1. Примеры характерных компонентов сточных вод некоторых производств [4]

Производство	Вещества, характерные для сточных вод данного производства
производство красителей	1,2-динитробензол, нитрофенолы, 2,4-динитрофенол, хлоранилин, 2,4-дихлоранилин, нитрохлорбензолы, 1,2-динитро-4-хлорбензол, хлорбензол, дихлорбензол, дихлорфенолы, трихлорфенол, гидрохинон, крезолы, нафтолы, нитроанилины, нитробензол, нитрозофенол, нитротолуол, 2,4-динитротолуол, пиколины, пиридин, <i>o</i> -толуидин, 2,4-толуилендиамин, тринитробензол, <i>n</i> -фенилендиамин и др.
химико-фармацевтическое производство	анилин, мезидин, 2,4-дихлоранилин, аминафенолы, фенол, пирокатехин, 5-метилрезорцин, нафтолы, тринитрофенол, 2-бутиламин, дибутиламин, диэтиламин, акридин, акрилонитрил, анилид салициловой кислоты, ацетальдегид, ацетанилид, ацетон, ацетонитрил, бензойная кислота, бензол, бромэтан, гваякол, диоктилфталат, дихлорметан, цианоганидин, диэтиленгликоль, ксилолы, малеиновый ангидрид, масляный альдегид, метилсалицилат, нитрохлорбензолы, пиридин, пиколины, 2,4-лутидин, 2-метил-5-этилпиридин, метиловый, этиловый, аллиловый, изопропиловый спирты
производство кинофотоматериалов	гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ксиленолы, изоамиловый спирт, этиленгликоль, 2-метил-5-винилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, гексахлорэтан, бутилацетат
коксохимическое производство	бензол, толуол, этилбензол, бенз(а)пирен, акридин, дихлорэтан, 2-метил-5-этилпиридин, нафталин, пиридин, пиколины, фенол, пирокатехин, резорцин
лакокрасочное производство	анилин, ацетон, <i>n</i> -бензохинон, 2,4-динитротолуол, тринитротолуол, 1,2-динитро-4-хлорбензол, дифениламин, индотолуидин, толуол, ксилолы, метиловый спирт, этиловый спирт, резорцин, 5-метилрезорцин, морфолин, нитробензол, нитрохлорбензолы, 1,2,4-трихлорбензол, тетрагидрофуран, формальдегид, фенол, фурфурол, хинолин, хлороформ, хлорфенолы, этилцеллозольв
парфюмерное производство	анизол, ацетофенон, бензальдегид, бензиловый спирт, гептиловый спирт, нониловый спирт, бутилацетат, дибензофуран, метилбензоат, метилсалицилат, метиэтилкетон, нафтолы, октиловый спирт, поливиниловый спирт, этаноламин, триэаноламин, хлорбензол, этиленгликоль, этилцеллозольв

Широкое применение в технологии очистки сточных вод от органических токсикантов получили адсорбционные методы. Преимуществами адсорбционных методов являются простота аппаратного оформления, возможность извлекать из воды многие органические вещества, в том числе и биологически жесткие, не удаляемые другими методами, значительным преимуществом является также отсутствие вторичных загрязнений [11]. Имеющиеся в воде органические примеси могут принадлежать к разным классам соединений, а, следовательно, быть различными по физико-химическим свойствам, от чего, в свою очередь, зависит выбор подходящего сорбента.

Совершенствование адсорбционного метода очистки сточных вод в настоящей работе предполагает создание многокомпонентного адсорбционного фильтра (МАФ), компоненты

которого будут подобраны с тем, чтобы обеспечить извлечение из воды органических соединений, различных по свойствам. Данная концепция предполагает такую композицию сорбентов в составе фильтра, которая позволяет извлекать из воды органические вещества различного характера, т. к. каждый сорбент имеет свое предназначение. При этом принципом, по которому авторы разделили вещества на группы, является способность этих веществ к ионизации в водной среде – неэлектролиты, органические вещества основного характера и органические вещества кислотного характера. Такое разделение обусловлено тем, что кислотность и основность являются одними из важнейших свойств, определяющих характер взаимодействия вещества с каким-либо сорбентом. В качестве представителя оснований был взят *o*-толуидин, в качестве вещества, обладающего

кислотными свойствами – гидрохинон, в качестве неэлектролита – *n*-динитробензол.

Источниками поступления толуидина в водную среду служат производства, осуществляющие его синтез или применяющие его в технологических процессах [12]. Толуидины широко применяются в синтезе красителей (сафранина, фуксина, фуксина нового, кислотного фиолетового 2К, кислотного фиолетового антрахинонового, хромового зеленого антрахинонового, сернистого синего К и множества других) [13], а также при изготовлении ряда лекарственных препаратов (например, метолазона, прилокаина, фентоламина и др.) [14]. Толуидины применяются и для получения пестицидов, химикатов для резиновой промышленности, светочувствительных компонентов для цветной киноплёнки и др. Пороговая концентрация *o*-толуидина в воде по запаху 1 мг/л, по привкусу 2,5 мг/л, по влиянию на санитарный режим водоемов менее 1 мг/л. Токсическая концентрация для дафний – 8 мг/л, для водорослей *сценедесмус* при 24°C – 10 мг/л, для рыб – 100 мг/л через 3 ч [4].

Гидрохинон (*n*-дигидроксibenзол) – двухатомный фенол, у которого гидроксильные группы расположены в пара-положении друг к другу. Гидрохинон содержится в сточных водах производств пластмасс, нефтехимических, синтетических каучуков, гидрохинона, стирола, кинофотоматериалов, органических красителей, предприятий термической обработки твердого топлива. При растворении запаха воде не придает, слабый привкус определяется лишь в концентрациях нескольких г/л, пороговая концентрация по окраске составляет 0,2 мг/л. В хроническом токсикологическом опыте на теплокровных животных пороговая концентрация 10 мг/л. Раздражает кожу и слизистые оболочки. Отмечено мутагенное действие (дрозофилы) [4].

Динитробензол особенно часто встречается в сточных водах производств взрывчатых веществ [15], а также красителей. Динитробензолы оказывают вредное действие на водные организмы. *o*-Динитробензол в концентрации 2 мг/л может вызывать гибель рыб; для гольяна при 23°C концентрация 5 мг/л не оказывает вредного действия, а при 8-10 мг/л эти рыбы гибнут через 5,5-6,0 ч, при 20 мг/л – через 3,0-3,5 ч, при 30 мг/л – через 1,5-2,5 ч. На сине-зеленые водоросли губительное действие оказывает концентрация 5 мг/л [4].

Научная новизна и практическая значимость работы. Предложена концепция создания МАФ, предназначенного для очистки воды от ароматических органических веществ, основанная на разделении веществ по критерию их способности к ионизации, кислотности и основности. Разработанный фильтр позволяет осуществлять

эффективную очистку одновременно от органических веществ, разнообразных по свойствам.

Методика исследования. Определение концентрации веществ проводилось фотометрическим методом с помощью предварительно построенных градуировочных графиков.

Определение *o*-толуидина основано на реакции азосочетания, характерной для ароматических аминов. Для проведения диазотирования 1 мл раствора смешивается с 1 мл 2 н соляной кислоты, 1 мл 0,25%-го раствора NaNO_2 . Через 15 минут смешивается с 10 мл 1 М раствора Na_2CO_3 и 0,5 мл раствора реактива, разбавляется водой до объема 25 мл и через 1 ч фотометрируется при длине волны 485 нм по отношению к раствору сравнения [16]. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации *o*-толуидина приведена на рис. 1.

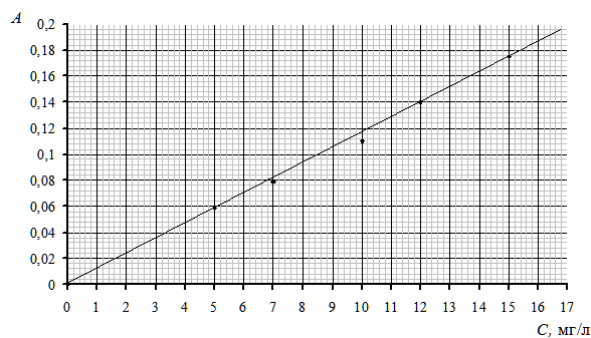


Рис. 1. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора (A) от концентрации *o*-толуидина (C)

Определение гидрохинона основано на его взаимодействии с флороглюцином. Смешивается 3 мл раствора с 0,2 мл свежеприготовленного 0,5% раствора флороглюцина, 0,4 мл 15% раствора карбоната натрия и разбавляется водой до объема 4 мл. Полученный раствор фотометрируется при 436 нм по отношению к раствору сравнения [16]. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации гидрохинона показана на рис. 2.

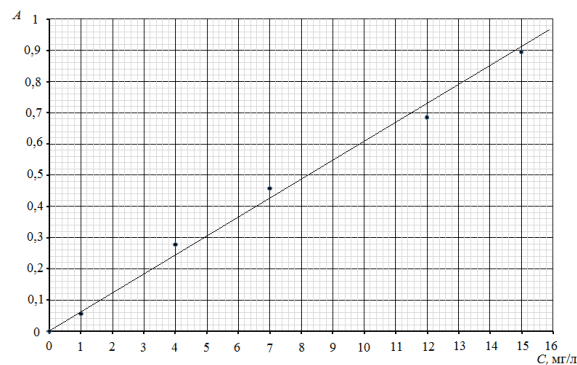


Рис. 2. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора (A) от концентрации гидрохинона (C)

Определение *n*-динитробензола основано на его восстановлении аскорбиновой кислотой в щелочной среде. К 10 мл исследуемого раствора добавляется 0,1 мл 10%-го раствора гидроксила натрия, 0,5 мл 1%-го раствора аскорбиновой кислоты и фотометрируется при 400 нм по отношению к раствору сравнения [16]. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации *n*-динитробензола показана на рис. 3.

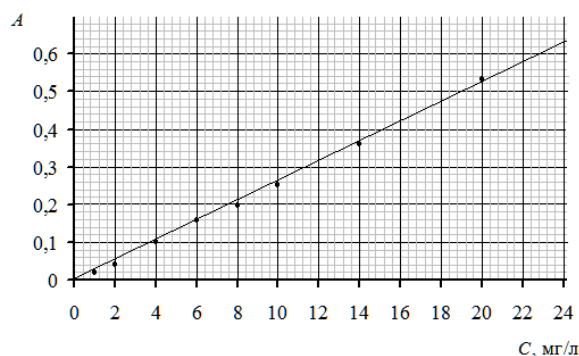


Рис. 3. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора (*A*) от концентрации *n*-динитробензола (*C*)

Экспериментальная часть. Для составления пробного варианта фильтра использовались следующие сорбенты (рис. 4): бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками (УНТ), *t* обжига 550°C; анионообменная смола Purolite A 860 S; бентонит, *t* обжига 550°C. Модификация бентонита осуществлялась сотрудниками ООО НПП «ЛИССКОН» (г. Саратов) [17].

В качестве модели фильтрующей установки нами использовалась делительная воронка цилиндрической формы объемом 25 мл, вертикально закрепленная в штативе (рис. 4). На дно воронки последовательно укладывали указанные сорбенты. Все сорбенты были взяты в равном массовом соотношении – по 5 г, то есть общая сорбционная масса в структуре фильтра составляла 15 г. Через фильтр пропускали растворы

o-толуидина, гидрохинона и *n*-динитробензола (по отдельности).



Рис. 4. Многокомпонентный адсорбционный фильтр. Состав (в порядке от верхнего слоя к нижнему): бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками (УНТ), *t* обжига 550°C; анионообменная смола Purolite A 860 S; бентонит, *t* обжига 550°C

Концентрация веществ была взята из расчета 15 мг/л в каждом случае, объем раствора, пропускаемого через фильтр, был равен 50 мл. Скорость фильтрования регулировалась стоп-краном воронки, поддерживалась на постоянном уровне и составляла 0,1 м/ч. Определяли концентрацию веществ в растворах до и после фильтрования и выражали эффективность очистки в процентах. Для обеспечения достоверности результатов исследований эксперимент проводился с трехкратной повторностью.

Результаты и их анализ. Результаты расчета эффективности поглощения *o*-толуидина, гидрохинона и *n*-динитробензола приведены в табл. 2.

Таблица 2. Эффективность многокомпонентного адсорбционного фильтра

Вещество	Эффективность МАФ, %			
	1-я серия опытов	2-я серия опытов	3-я серия опытов	Среднее значение
<i>o</i> -толуидин	70,59	72,5	70,82	71,3
гидрохинон	100	98,3	97,74	98,68
<i>n</i> -динитробензол	100	98,56	100	99,52

Выводы и рекомендации. Результаты исследования свидетельствуют в целом о высокой эффективности фильтра к исследуемым веществам, однако по отношению к *n*-динитробензолу и гидрохинону фильтр проявил более высокую

эффективность, чем к *o*-толуидину. Полученные результаты позволили наметить пути дальнейших исследований МАФ. В перспективе намечается дальнейшее варьирование состава фильтров, в т.ч. замена дорогостоящей ионообменной смолы

импортного производства на более доступные отечественные марки. Также целесообразно провести изучение эффективности фильтров не только на индивидуальных веществах, но и на смесях веществ, кроме того, следует установить влияние присутствия в воде минеральных примесей на степень извлечения органических компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Краснова, Т.А. Кинетика адсорбции смесей органических веществ из водных растворов активными углями / Т.А. Краснова, И.В. Тимощук, М.П. Кирсанов // *Вода: химия и экология*. 2014. №7. С. 69-74.
2. Бобырев, С.В. Моделирование процесса адсорбции аминов на модифицированном бентоните в системе очистки сточных вод / С.В. Бобырев, М.В. Истрашкина, А.В. Косарев и др. // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета*. 2016. Т.16, № 5. С.127-131.
3. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2014 году». – М.: НИА-Природа, 2015. 270 с.
4. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. 216 с.
5. Аналитический отчет «Оценка накопленного экологического ущерба в Кемеровской области». – Новокузнецк, 2006. 49 с. – Режим доступа: <http://ineca.ru/?dr=projects/pel>
6. Бочеввер, Ф.М. Защита подземных вод от загрязнения / Ф.М. Бочеввер, Н.Н. Лапшин, А.Е. Орадовская. – М.: Недра, 1979. 254 с.
7. Жалсанова, Д.Б. Окислительная деструкция органических загрязнителей сточных вод в процессе гальванокоагуляции / Д.Б. Жалсанова, А.А. Батоева, А.А. Рязанцев, С.Ц. Ханхасаева // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т.6, №5-6. С. 409-415.
8. Рогожкин, Г.И. Озонирование городских биохимически очищенных сточных вод // *Химия и технология воды*. 1985. Т.7, № 5. С. 46-48.
9. Харламова, Т.А. Очистка сточных вод от красителей электролизом под давлением / Т.А. Харламова, З.М. Алиев, А.Б. Исаев // *Известия вузов. Химия и химич. технология*. 2004. Т.47, № 9. С. 56-58.
10. Сахарнов, А.В. Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1971. 144 с.
11. Козановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Козановский и др.. – М.: Химия, 1983. 288 с.
12. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд. / Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. 432 с.
13. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. 592 с.
14. Pharmazeutische Wirkstoffe: Synthesen. Patente. Anwendungen – Von A. Kleemann und J. Engel – 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage – Herausgegeben von H. Sucker und P. Fuchs Georg Thieme Verlag Stuttgart. New York. 1982.
15. Вахидова, И.М. Очистка сточных вод производства калиевой соли 4,6-динитробензфуросана / И.М. Вахидова, И.Г. Шайхиев, Р.З. Гильманов и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Вып. №19. Т.16. С. 49-51.
16. Коренман, И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1970. 343 с.
17. Истрашкина, М.В. Особенности адсорбции ароматических аминсоединений на различных вариантах модифицированного бентонита / М.В. Истрашкина, О.В.Атаманова, Е.И. Тихомирова // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2016. Т.18. №2(2). С. 381-384.

MULTICOMPONENT ADSORPTION FILTER EFFICIENCY CONCERNING ORGANIC COMPOUNDS WITH VARIOUS CAPABILITY TO IONIZATION IN WATER MEDIUM (ON THE EXAMPLE OF *o*-TOLUIDINE, HYDROCHINONE AND *n*-DINITROBENZOL)

© 2016 M.V. Istrashkina, O.V. Atamanova, E.I. Tikhomirova, N.V. Vedeneyeva

Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin

In work the emphasis on a problem of pollution the natural reservoirs by insufficiently purified sewage containing toxic organic substances is placed. The trial version of multicomponent adsorptive filter intended for extraction from water the organic substances, various on capability to ionization in the water medium is constituted. Various sorption and ion-exchange materials – two options of the modified bentonite and one of famous brands the anion exchange pitches were a part of the filter. As model pollutants hydrochinone and *n*-dinitrobenzol were chosen by *o*-toluidine. Outstanding performance of the filter (70,59÷100%) in relation to model pollutants is established.

Key words: *cleaning, sewage, adsorptive filter, toxic organic substances, o-toluidine, hydrochinone, n-dinitrobenzene, modified bentonite*

Maria Istrashkina, Post-graduate Student. E-mail: marietta.2011@yandex.ru; Olga Atamanova, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Ecology Department. E-mail: O_V_Atamanova@mail.ru; Elena Tikhomirova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Ecology Department. E-mail: tikhomirova_ei@mail.ru; Nataliya Vedeneyeva, Candidate of Biology, Chief of the Laboratory at the Ecology Department. E-mail: vnv09@ya.ru