

УДК 628.16

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ ОТ ДИКЛОФЕНАКА

А.В. Власов, А.П. Вергун

Томский политехнический университет
E-mail: chair23@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по очистке воды от фармацевтических препаратов на примере диклофенака с помощью адсорбции на активированном угле и при использовании нанофильтрационных мембран. Показана высокая эффективность применения этих процессов при водоочистке.

Введение

Одно из новых направлений экологической химии связано с появлением фармацевтических активных соединений в водной среде. По этой проблеме были проведены исследования во многих странах – в Австрии, Бразилии, Канаде, Хорватии, Великобритании, Германии, Греции, Италии, Испании, Швейцарии, Нидерландах и США. Они показали, что более 80-ти различных соединений, фармацевтические препараты и ряд метаболитов присутствуют в водной среде. Несколько фармацевтических препаратов различных классов были найдены при концентрациях до нескольких мг/л в сточных водах и также в некоторых поверхностных водах, расположенных вниз по течению от станций переработки сточных вод. Исследования показывают, что некоторые фармацевтические препараты полностью не удаляются на очистных сооружениях. В нескольких случаях препараты были найдены на уровне минимально обнаружимой концентрации в образцах питьевой воды [1–8].

Данная работа включает результаты исследований по очистке воды от фармацевтических препаратов, в частности, широко распространенного анальгетика – диклофенака.

Эксперименты проводили в лабораториях университета г. Карлсруэ (Германия) – водоочистка от диклофенака посредством адсорбции на активированных углях и с применением нанофильтрационных мембран. Очистка указанными методами проводилась как в присутствии гуминовых веществ (ГВ) в водной фазе, так и без них.

Материалы и методы

Опыты были проведены с использованием диклофенак-натрия ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$). Для выполнения экспериментов в присутствии гуминовых веществ использовалась вода с их высоким содержанием из оз. Холо (Черный лес, Германия). Вода имела коричневатую окраску с концентрацией растворенного органического углерода в образце, равной 25 мг/л. Для определения концентрации диклофенака использовался спектрофотометр Cary 50 на длине волны измерения 275 нм. При анализах образцов использовалась 1 см кварцевая кювета.

Для определения концентрации органических веществ использовался анализатор общего органи-

ческого углерода Sievers 820. Концентрация диклофенака в присутствии примесей (в данном случае гуминовых веществ) находилась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1100. При проведении измерений использовался УФ-детектор и 2 колонки N24 Purospher RP-18e с параметрами (длина, внутренний диаметр) 125×4 мм и N25 Purospher RP-18e 250×4. Диклофенак обнаруживался при длине волны 230 нм на интервалах времени – 19,5 и 12,5 мин в первой и второй колонках соответственно. Для всех колонок использовались: фосфатный буфер с концентрацией 9,8 мМ KH_2PO_4 и 8,8 мМ H_3PO_4 , рН 3,1; скорость потока 1 мл/л, вводимый объем образца 10 мкл. Для проведения нанофильтрации использовали мембраны NF90 и NF200 фирмы FilmTec [9], применяемые при производстве рулонных нанофильтрационных элементов, табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики мембран NF90 и NF200

Характеристика	NF 90	NF 200
Селективность, %	–	–
NaCl	85...95	–
MgSO ₄	>97	97
CaCl ₂	–	35...50
Атразин	–	95
Тип мембраны	Полиамидная тонкопленочная композитная	
Максимальная рабочая температура, °С	45	
Максимальное рабочее давление, бар	41	
Максимальное падение давления, бар	1,0	
Диапазон рН, продолжительное воздействие	3...10	
Диапазон рН, непродолжительная чистка (30 мин.)	1...12	
Максимальный поток питания, м ³ /ч	15,9	

Для проведения адсорбции использовался активированный уголь Norit SA UF производства фирмы Norit [10], табл. 2. Указанный сорбент имеет высокие кинетические характеристики благодаря сверхтонкой структуре его частиц. Norit SA UF имеет высокую адсорбционную емкость для ряда соединений; особенно широкое применение находит для очистки питьевой воды. При приготовлении всех растворов применялась деминерализо-

ванная вода. Значение рН в изучаемых растворах поддерживалось равным $7 \pm 0,2$.

Таблица 2. Спецификации сорбента Norit SA UF

Производитель	Norit
Название	Norit SA UF
Удельная площадь поверхности, м ² /г	1200
Средний диаметр частиц, мкм	7
Размер частиц >180 мкм, макс. % от общей массы	0,1
>400 мкм	0,0
Насыпная плотность, кг/м ³	160
Влажность, макс. %	5

Экспериментальные исследования по адсорбции диклофенака и гуминовых веществ на активированных углях

Для изучения сорбции диклофенака на активированном угле была проведена серия экспериментов. Предварительно были построены калибровочные кривые для диклофенака на спектрофотометре и хроматографе. Определена максимальная степень поглощения диклофенака активированным углем (АУ), скорость сорбции. Затем в исходные

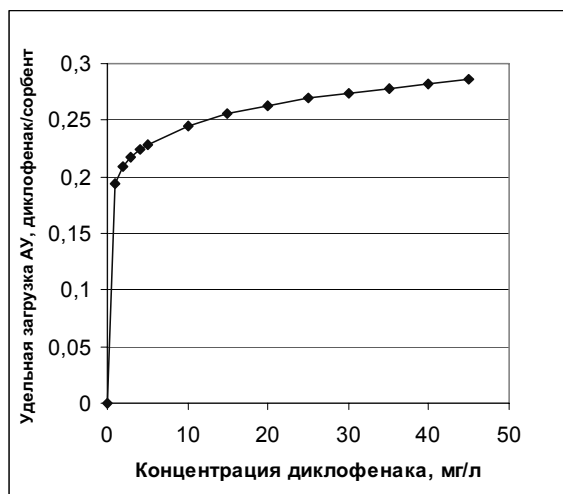


Рис. 1. Экспериментальная изотерма адсорбции диклофенака на активированном угле Norit SA UF

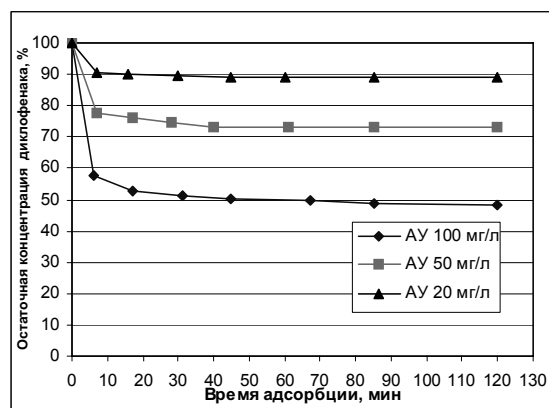


Рис. 2. Зависимость содержания диклофенака в растворе от времени адсорбции на активированном угле Norit SA UF

растворы были добавлены ГВ и эксперименты проводили в их присутствии. Изучено влияние ГВ на сорбцию в различных условиях. Для построения изотерм сорбции была применена модель Фрейндлиха. В результате был построен график сорбции, который показывает, что максимальная загрузка АУ достигается при высокой концентрации диклофенака и составляет удельную величину порядка $0,25 \dots 0,28$ (диклофенак/сорбент). Гуминовые вещества, имеющие заметно больший размер молекул, поглощались в значительно меньшей степени, чем диклофенак. Поэтому их присутствие на максимальную загрузку АУ практически не повлияло, их сорбция проходила в минимальном количестве.

Применение нанофильтрационных мембран для очистки воды от диклофенака

Вторым направлением исследований по извлечению диклофенака из растворов являлось изучение процессов фильтрации с применением мембран. Для проведения экспериментов по фильтрации использовалась плоскоканальная экспериментальная установка (рис. 3). В ней использовали мембраны, которые нашли применение в рулонном модуле, а сама установка является его аналогом для проведения экспериментальных исследований.

Плоскоканальная экспериментальная установка работает следующим образом. В бак – 1 заливается исходный раствор, поступающий на насос – 3 для создания повышенного давления. С помощью вентилей – 2 контролируется значение подаваемого на мембранный модуль – 6 давления и потока, регистрируемого на манометре – 5 и ротаметре – 4. В мембранном модуле часть потока проходит через мембрану, а остальная часть потока возвращается в бак, и цикл повторяется. Для поддержания температурного режима в баке предусмотрено устройство термостатирования – 7.

В табл. 3 представлены данные по изменению концентрации диклофенака и селективности мембран с течением времени эксперимента.

В течение всего эксперимента концентрация диклофенака в потоке пермеата постепенно возрастает и уменьшается селективность мембраны. Это особенно заметно на мембране NF200. При наличии в исходном растворе ГВ наблюдается идентичная тенденция. При времени эксперимента 17 ч концентрация в пермеате начинает стабилизироваться. Этот факт можно объяснить адсорбцией диклофенака на мембране в первые часы опыта. Далее происходит насыщение мембраны до максимального значения, не меняющегося во времени. Проследить ту же тенденцию на мембране NF90 не представляется возможным из-за достаточно низкой концентрации диклофенака в потоке пермеата. Характер изменения селективности мембраны в присутствии ГВ несколько сложнее. В течение первых 17 ч селективность постепенно уменьшается, а к 66 ч она резко возрастает.

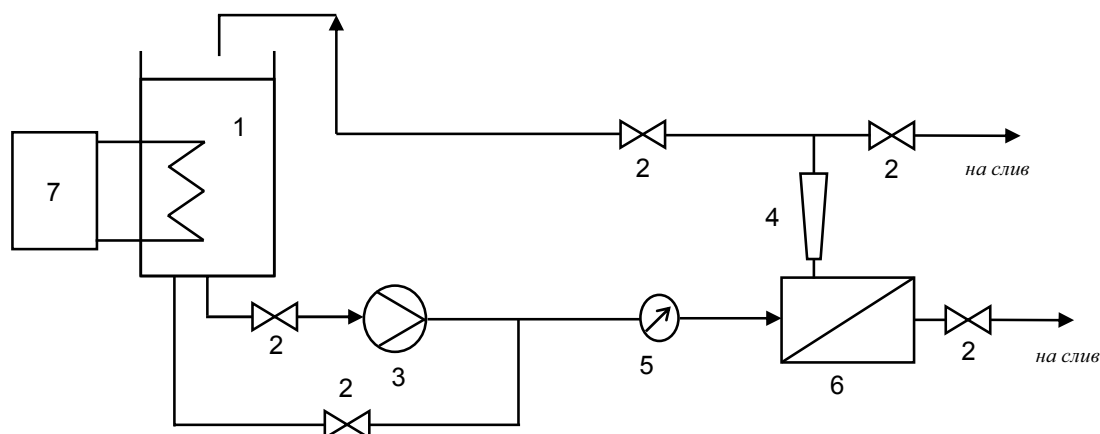


Рис. 3. Схема плоско-канальной экспериментальной установки: 1) бак с начальным раствором; 2) вентиль; 3) насос; 4) ротаметр; 5) манометр; 6) мембранный модуль; 7) термостат

Таблица 3. Концентрация диклофенака, растворенного органического углерода и селективность мембраны в период процесса фильтрации

Время, ч	Концентрация диклофенака (без ГВ), мг/л	Селективность по отношению к диклофенаку (без ГВ), %	Концентрация, мг/л		Селективность по отношению к	
			Диклофенака с ГВ	Растворенного органического углерода	диклофенаку (с ГВ), %	ГВ, %
NF90						
0,5	<0,02	>99,61	–	–	–	–
1	<0,02	>99,61	<0,02	0,66	>99,61	72,27
2	<0,02	>99,61	<0,02	0,43	>99,61	82,94
17	0,023	99,49	<0,02	0,26	>99,61	89,31
66	–	–	<0,02	0,08	99,62	97,11
NF200						
0,5	0,071	98,43	0,09	0,34	98,03	85,37
1	0,082	98,19	0,11	0,29	97,63	87,67
2	0,085	98,14	0,13	0,71	97,06	72,32
17	0,143	96,90	0,19	0,62	95,91	74,69
66	–	–	0,16	0,18	96,57	93,37

В табл. 4 представлены экспериментальные данные по изменению потока с течением времени эксперимента в присутствии ГВ и без него.

Таблица 4. Изменение потока пермеата без гуминовых веществ и в их присутствии

Время, ч	Поток пермеата, мл/мин		Проницаемость, л/(ч·м² бар)		Изменение проницаемости, %	
	NF90	NF200	NF90	NF200	NF90	NF200
Без гуминовых веществ						
0,5	6,77	6,85	8,46	8,56	100,00	100,00
1	6,76	6,84	8,45	8,55	99,81	99,88
2	6,69	6,84	8,37	8,55	98,85	99,81
17	6,65	6,82	8,32	8,52	98,29	99,53
В присутствии гуминовых веществ						
0,5	6,58	3,17	8,22	3,97	100,00	100,00
1	6,56	3,16	8,20	3,95	99,69	99,72
2	6,56	3,16	8,20	3,95	99,76	99,68
17	6,23	3,06	7,78	3,83	94,65	96,47
66	5,95	2,99	7,44	3,74	90,50	94,29

Следует отметить большое различие в потоке пермеата у мембраны NF200 в двух экспериментах. Это связано с тем, что мембраны были взяты из разных партий, а производитель допускает такой вариант при отсутствии каких-либо изменений в других характеристиках.

Наличие ГВ в эксперименте приводит к существенному изменению скорости уменьшения потока. Влияние ГВ на данный параметр объясняется загрязнением мембраны [11, 12]. Таким образом, можно прийти к заключению, что присутствие ГВ в растворе приводит к уменьшению потока пермеата.

Полученные экспериментальные данные являются основой для разработки технологии водоочистки от диклофенака как сорбционными, так и мембранными методами. Результаты исследований могут быть распространены и на очистку сбросных растворов, и на выделение ценных компонентов из них.

Выводы

1. Проведена серия экспериментов по адсорбции фармацевтического препарата на примере диклофенака и его нанофильтрации на мембранах серии NF90 и NF200 (США). Показано, что коэффициент загрузки сорбента на основе активированного угля при высоких концентрациях диклофенака достигает 0,25...0,28 (вес диклофенака/вес сорбента). Присутствие гуминовых веществ приводит к снижению эффективности адсорбции, но степень очистки от диклофенака остается достаточно высокой.
2. В условиях мембранной очистки селективность в отношении диклофенака оставалась на достаточно высоком уровне в течение всего времени экспериментов (более 99 % на мембране серии NF90 и более 95 % на NF200). Влияние ГВ сказалось в постепенном снижении потока пермеата.

Авторы благодарят сотрудников университета г. Карлсруэ (Германия) профессора Фрица Фриммеля, Флоренцию Сарравию за руководство проектом. А также, Энглер-Бунте Институт за техническую поддержку и Русско-немецкий колледж за финансовую помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heberer T. Occurrence, Fate and removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data // *Toxicology Letters*. – 2002. – V. 131. – P. 5–17.
2. Saravia F., Frimmel F.H. Ultrafiltration and adsorption on activated carbon for pharmaceuticals removal // *Proc. of 10th Aachen Membrane Colloquium*. – March 16–17 2005. – Aachen, 2005. P. 315–320.
3. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline with Charged Ultrafiltration (UF) Membrane // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – V. 164. – P. 89–110.
4. Campos C., Schimmoller L., Marinas B.J., Snoeyink V.L., Baudin I., Laine J.-M. Adding PAC to remove DOC // *Journal of American Water Works Association*. – 2000. – V. 92. – P. 69–83.
5. Первов А.Г., Козлова Ю.В., Андрианов А.П., Мотовилова Н.Б. Разработка технологии очистки поверхностных вод с помощью наночисточных мембран // *Мембраны*. – 2006. – № 1 (29). – С. 20–33.
6. Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В. Новые тенденции в разработке современных наночисточных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: обзор // *Мембраны*. – 2005. – № 1 (25). – С. 18–34.
7. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны (обзор) // *Мембраны*. – 2005. – № 3 (27). – С. 11–16.
8. Шиненкова Н.А., Поворов А.А., Ерохина Л.В., Наследникова А.Ф., Дубяга В.П., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И., Солодихин Н.И., Lipp P., Witte M. Применение микро-ультрафильтрации для очистки вод поверхностных источников // *Мембраны*. – 2005. – № 4 (28). – С. 21–25.
9. <http://www.pacificro.com/>
10. <http://www.norit-ac.com/>
11. Adham S.S., Snoeyink V.L., Clark M.M., Bersillon J-L. Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System // *Journal of American Water Works Association*. – 1991. – V. 83. – P. 81–91.
12. Gorenflo A., Eker S., Frimmel F.H. Surface and pore fouling of flat sheet nanofiltration and ultrafiltration membranes by NOM // *Proc. of the Intern. Conf. on Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse*. – Tel Aviv, Israel, 2001. – P. 145–154.

Поступила 27.10.2006 г.

УДК 621.039.342+661.1+543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ВНОСИМЫХ РЕЗИНОВЫМИ УПЛОТНИТЕЛЯМИ, В ОЧИЩАЕМЫЙ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ АРСИН

А.А. Зайков, С.М. Зырянов, Ю.А. Кулинич, И.И. Пульников, Г.М. Скорынин, В.А. Власов*

ФГУП ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск Красноярского края

*Томский политехнический университет

В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина от примесей в очищаемом продукте была обнаружена сера. Оценка количественного содержания серы в чистом арсине дала величину $\sim 10^{-4}$ мас. %. Установлено, что источниками появления серы являются резиновые уплотнители, входящие в комплектацию газовых центрифуг, изготовленные из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением серной вулканизации. При использовании резиновых уплотнителей из резины, изготовленной на основе фторкаучуков, не подвергающейся серной вулканизации, можно обеспечить содержания серы в чистом продукте менее 10^{-5} мас. %.

Одной из проблем глубокой очистки веществ на газовых центрифугах, как и большинства других методов получения высокочистых веществ, является загрязнение очищаемого вещества примесями, поступающими из конструкционных материалов технологического оборудования. В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина (AsH_3) [1] были установлены источники появления в очищаемом веществе фреона и толуола, содержание которых в чистом продукте может достигать $\sim 10^{-4}$ %. Данная работа является продолжением исследований [1]. В ней мы более подробно исследуем влияние на процесс очистки арсина резиновых уплотнителей, входящих в комплектацию газовых центрифуг.

Очистка арсина проводилась на очистительной установке, состоящей из двух каскадов газовых центрифуг: «верхнего» и «нижнего». На «верхнем» каскаде происходила очистка арсина от «тяжелых»

примесей (молекулярный вес больший, чем молекулярный вес арсина), на «нижнем» — от «легких» (молекулярный вес меньший, чем молекулярный вес арсина). Установка была укомплектована газовыми центрифугами, специально разработанными для получения высокочистых веществ и имеющими отдельную трассу для откачки продуктов газовой выделения конструкционных материалов — системе откачки зароторного пространства.

Оперативный контроль содержания примесей в арсине осуществлялся с помощью масс-спектрометра МИ-1201В, для чего систематически проводилась запись масс-спектров потоков питания установки (П), тяжелой и легкой фракций «верхнего» каскада (T_1 , L_1), тяжелой и легкой фракций «нижнего» каскада (T_2 , L_2).

Анализ «легкой» части масс-спектров (компоненты с молекулярным весом меньшим молекулярного веса арсина) потоков П и T_2 очистительной