

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОРБЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

**А.А. Свитцов, В.В. Емжина, А.В. Федотов,
Н.Е. Кручинина**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ**



Представлены результаты испытаний гибридного метода переработки сточных вод с загрязнениями органической природы, в частности стоков фармацевтических предприятий. Метод сочетает в себе реагентно-мембранное концентрирование водных растворов и последующее окисление органических компонентов при сверхкритических параметрах воды. Первичное концентрирование основано на введении в раствор сорбционных материалов органической природы и микрофльтрации образовавшейся суспензии с использованием керамических мембран. Показано, что сверхкритическое водное окисление концентратов обеспечивает снижение их ХПК до допустимого для сброса уровня.

Ключевые слова: сточные воды, фармацевтические предприятия, реагентно-мембранное концентрирование, керамические мембраны

Treatment of Wastewater Containing Medicinal Compounds, Sorption-Oxidative Method

A.A. Svittsov, V.V. Emzhina, A.V. Fedotov, N.E. Kruchinina

**D.I. Mendeleev Chemical Engineering university, 125047 Moscow, Russia,
Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM, 109428 Moscow, Russia**

Presents the result of testing a hybrid wastewater treatment method with contaminants of organic nature, in particular, effluents of pharmaceutical enterprises. The method combines reagent-membrane concentration of aqueous solutions and the subsequent oxidation of organic components at supercritical water parameters. Primary concentration is based on the introduction into solution of sorption materials of organic nature and microfiltration of the resulting suspension using ceramic membranes. It is shown that supercritical water oxidation of concentrates reduces their COD to the level acceptable for discharge.

Keywords: wastewater, pharmaceutical enterprises, reagent-membrane concentration, ceramic membranes

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-08-11-15

В последние два десятилетия в воде водоемов стали обнаруживаться различные фармацевтические препараты, которые попадают туда с продуктами жизнедеятельности человека и со стоками фармацевтических предприятий. Выяснилось, что традиционные физико-химические и биологические методы очистки сточных вод не справляются с данным видом загрязнений [1, 2]. Накопление таких загрязнений в при-

родных водах может спровоцировать новые экологические и санитарные проблемы. Встает вопрос создания специализированных локальных очистных сооружений при крупных больницах и фармацевтических предприятиях. По этой причине проверку разрабатываемой технологии мы проводили на модельных стоках фармацевтических предприятий, содержащих анальгетик — ацетилсалициловую кислоту (АСК) и антибиотики

— тетрациклин (ТЦ) и сульфадимезин (СД).

Проблема переработки промышленных сточных вод всегда включает в себя две задачи: 1 — получить чистую воду, которую можно либо сбросить в водоем, либо вернуть на производство; 2 — решить вопрос обращения с концентратом загрязнений. Тут вариантов может быть несколько:

- кондиционирование, как правило, отверждение концентратов и передача их на

Таблица 1. Сорбционная емкость по красителю метиленовому голубому и зольность выбранных материалов

Table 1. Methylene blue die sorption capacity and ash content of selected materials

Номер образца	Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г	Зольность, %
1	Сажа (некондиционный технический углерод П-803)	88,0	Н.о
2	Опилки березовые	122,1	Н.о
3	Древесная мука марки Т	106,2	< 2,0
4	Графит коллоидальный С-1	127,4	Н.о
5	Коксовая пыль (отходы коксового производства)	156,5	~10,0
6	Лузга подсолнечника	127,0	Н.о
7	Рисовая шелуха	123,7	Н.о
8	Торф	149,4	Н.о
9	Гречневая лузга	165,8	< 2,0
10	Активированный уголь	214,4	

Примечание. Н.о – не определялась.

хранение в специализированные организации (так поступают, например, с жидкими радиоактивными отходами);

- приведение в соответствие с требованиями и передача на утилизацию в отделение ГБУ "Промотходы";

- переработка концентратов на месте с целью извлечения из них ценных компонентов для повторного использования на производстве или реализации;

- уничтожение концентратов на месте путем полного окисления органических веществ до CO₂ и H₂O и получения неорганических оксидов.

Одним из инновационных и перспективных способов уничтожения компонентов жидких отходов является метод сверхкритического водного окисления (СКВО) [3]. Метод имеет следующие преимущества:

- достижение полного окисления органических веществ до углекислого газа и воды без применения катализаторов;

- использование кислорода воздуха в качестве окислителя;

- малое время пребывания реакционной смеси в реакторе — не более 1 минуты;

- окисление азота, входящего в состав органических соединений, до N₂ без образования оксидов;

- получение избыточной тепловой энергии за счет экзо-

термичности реакций окисления.

Сверхкритическое состояние реакционной смеси наступает при давлении выше 220 атм. и температуре выше 380 °С. Таким образом, энергию надо затратить на нагрев и сжатие обрабатываемого раствора, в котором 4/5 по объему занимает балластный азот, на сжатие и нагрев воздуха, на нагрев оборудования и на компенсацию тепловых потерь. Вместе с тем, количество выделяющегося тепла реакцией окисления прямо пропорционально содержанию органических компонентов в обрабатываемой смеси. Понятно, что сводя баланс расхода и прихода тепла, можно рассчитать, при каком содержании органики будет достигаться энергетическое самообеспечение процесса.

Конечно, существуют такие промышленные стоки, в которых содержание органики достаточно для энергетического самообеспечения (некоторые стоки нефтехимических производств и др.), но подавляющее количество промышленных стоков этому критерию не соответствует.

Соответствовать этому критерию будут концентраты стоков, которые желательно получить по технологиям, исключая введение в исходные

потоки дополнительных минеральных веществ — коагулянтов, регенерирующих реагентов, адсорбентов и т.п. Все эти добавки попадают в концентраты, увеличивая ассортимент и содержание загрязнений.

Разрабатываемая нами технология переработки сточных вод, содержащих загрязнения органической природы, заключается в следующем: в исходный поток вводят тонко-диспергированный (ниже 100 мкм) адсорбент тоже органической природы, выбранный из перечня твердых отходов перерабатывающих и химических предприятий. При правильной организации процесса можно обеспечить необходимую очистку воды от загрязнений, которые будут теперь поглощены адсорбентом. Далее необходимо отделить насыщенный адсорбент, что предлагается проводить микрофильтрацией на керамических пористых мембранах, а полученный концентрат превратить в углекислый газ и воду с помощью метода СКВО. Тепло продуктов реакции, прежде всего водяного пара, используется для компенсации энергетических затрат, а в некоторых случаях — и для получения избыточной энергии [4, 5].

При реализации разрабатываемой технологии основным вопросом является выбор адсорбента. Требования к нему следующие:

- материал должен иметь органическую природу и представлять собой твердые промышленные отходы, требующие какой-либо утилизации;

- материал должен быть диспергирован или быть способным к диспергированию стандартными методами;

- в состав материала не должно входить опасных с точки зрения экологии и физиологии человека элементов.

Перечень таких материалов очень велик. К растительным отходам, которые могут быть использованы, относятся солома, сечка и шелуха зерновых и крупяных культур, лузга, обо-

лочка кукурузных зерен, костра льна и другие. Ежегодно в России образуется 150 тыс. т солом, 3 тыс. т лузги проса, гречихи, 100 тыс. т костры льна [6]. Не меньше углеродсодержащих отходов образуется в химической промышленности при производстве кокса, технической сажи, коллоидального графита, активированного угля и т.п. Наконец, легко доступны такие природные материалы, как торф и древесные отходы.

Среди испытуемых материалов мы использовали также порошкообразный активированный уголь марки АУ 116 А как эталонный сорбент, с которым сравнивались другие материалы.

Для исследований были выбраны образцы сорбентов, перечисленные в табл. 1. Оценку их сорбционной способности проводили по стандартной методике (ГОСТ 4453-74) на растворе метиленового голубого, молекулярная масса которого составляет 760 г/моль. Концентрацию красителя в растворе определяли фотометрически на длине волны 440 нм по заранее построенному калибровочному графику. Определялась также зольность материала, т.е. содержание в нем неорганических веществ.

Дисперсность материалов имеет важное значение для технологии как на стадии сорбции (уменьшение внутреннего диффузионного сопротивления, ведущее к ускорению насыщения сорбента), так и на стадии окисления (снятие лимитирования окислительного процесса и затруднений в работе высоконапорных насосов). Все испытуемые материалы подвергались диспергированию в лабораторной ножевой мельнице, после чего определялось распределение частиц по размеру и средний размер частиц. Для этого использовался мономолекулярный микроскоп с цифровой камерой-окуляром и программное обеспечение ScopePhoto 3.0. Минимальный

Таблица 2. Характеристики пористой структуры сорбентов
Table 2. Characteristics of sorbents' porous structure

Сорбент	Суммарная площадь пор, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Графит	16,41/20,89	0,057/0,062	13,89/11,87
Рисовая шелуха	0,52/0,58	0,004/0,005	32,99/36,36
Торф	0,43/0,49	0,006/0,008	57,26/62,15

Примечание. В числителе приведены характеристики по изотерме адсорбции, в знаменателе – по изотерме десорбции.

определяемый размер частиц — 1 мкм.

Размер основной массы частиц всех материалов после диспергирования находился в интервале 2–30 мкм, средний размер — в интервале 7–15 мкм, что позволило унифицировать методику дальнейших экспериментов для выбранных материалов.

Видно, что некоторые материалы обладают достаточно высокой сорбционной активностью. При выборе сорбирующего материала нет необходимости ориентироваться на наиболее высокие показатели, поскольку полноты извлечения загрязнителей из воды можно добиваться увеличением количества сорбента. Поэтому основным критерием является наличие и доступность материала.

Для дальнейших исследований были выбраны образцы сорбентов (см. табл. 1) графит (№ 4), рисовая шелуха (№ 7) и торф (№ 8). Характеристики пористой структуры выбранных сорбентов определялись методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БДХ) [7]. Метод позволяет установить удельную площадь, суммарный объем и средний диаметр пор (табл. 2).

Оценка сорбирующей способности выбранных материалов по активной фармацевтической субстанции (АФС) показала, что прямого сопоставления со стандартной сорбционной активностью не наблюдается (табл. 3). Испытания проводились по той же методике, что и с красителем.

Модельные растворы были приготовлены на водопроводной воде, дополнительно очищенной микрофильтрацией. На рис. 1–3 представлены кинетические параметры процесса одноступенчатой сорбционной очистки воды от АФС. Дозу вводимого сорбента рассчитывали по данным табл. 3 с повышающим коэффициентом К.

К сожалению, установить зависимости сорбционной емкости по АФС ни от ее стандартной величины, ни от параметров пористой структуры сорбентов не удалось. Можно предположить, что определенную роль играют стереометрические соотношения — форма и размер пор, а также молекулярная масса и пространственная структура молекул. Для решения конкретных задач на данном этапе выбор сорбента

Таблица 3. Статическая сорбционная емкость (ССЕ) по АФС (при начальной концентрации АФС 1,5 г/л)

Table 3. Static sorption capacity (SSC) at APS (with an initial APS concentration of 1.5 g/l)

Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г		
	по АКК (C ₉ H ₈ O ₄) (180 г/моль)*	по ТЦ (C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈) (444 г/моль)*	по СД (C ₁₂ H ₁₄ N ₄ SO ₂) (278 г/моль)*
Графит	19,3	30,7	22,5
Рисовая шелуха	9,1	30,9	117,4
Торф	17,7	27,5	141,1

*Молекулярная масса.

Таблица 4. Характеристики суспензий в точках теплового равновесия
Table 4. Suspension characteristics at thermal equilibrium points

АФС	Сорбент	Степень концентрирования	Конечная концентрация, г/л	ХПК, мгО/л
АСК	Графит	2	78,0	210 000
ТЦ	Рисовая шелуха	16	67,2	65 400
СД	Торф	16	75,2	102 000

возможен только в эксперименте.

В то же время изотермы сорбции на выбранных материалах демонстрируют обычное их поведение: равновесие между содержанием поллютантов в растворе и в сорбенте до-

стигается за несколько часов; коэффициент распределения поллютанта между раствором и сорбентом сохраняется постоянным на достаточно большом интервале концентрации его в жидкой фазе. При необходимости глубокой очистки воды

требуется многоступенчатая схема адсорбции с новой порцией адсорбента на каждой стадии.

По разным АФС в одноступенчатом процессе можно очистить воду на 65–80 %, двуступенчатый процесс позволит получить необходимую степень очистки. Здесь еще раз важно подчеркнуть, что расход адсорбента не является критическим параметром, поскольку адсорбент — это промышленные отходы, которые в нашей технологии и представляют собой энергоноситель.

Концентрирование суспензий адсорбентов проводили на микрофильтрационной трубчатой керамической мембране со средним диаметром пор 0,85 мкм и с диаметром канала 4 мм, в проточном циркуляционном режиме. Было показано, что в таком режиме при обеспечении линейной скорости жидкости вдоль поверхности мембраны более 2,5 м/с производительность мембраны не падает до содержания твердой фазы в суспензии 80–100 г/л. Это объясняется достижением развитого турбулентного режима в мембранном канале, при котором очищающий мембрану эффект создается самими частицами суспензии.

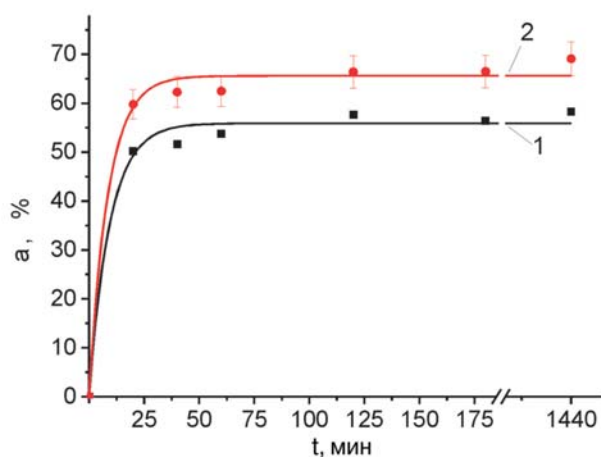


Рис. 1. Степень извлечения АСК графитом (начальное содержание АСК в модельном растворе – 500 мг/л):
 1, 2 – содержание графита 28,5 г/л ($K = 1,1$) и 39,0 г/л ($K = 1,5$) соответственно
Fig. 1. The degree of extraction of the ASA by graphite (the initial content of the ASA in the model solution is 500 mg/l):
 1, 2 – graphite content is 28.5 g/l ($K = 1.1$) and 39.0 g/l ($K = 1.5$), respectively

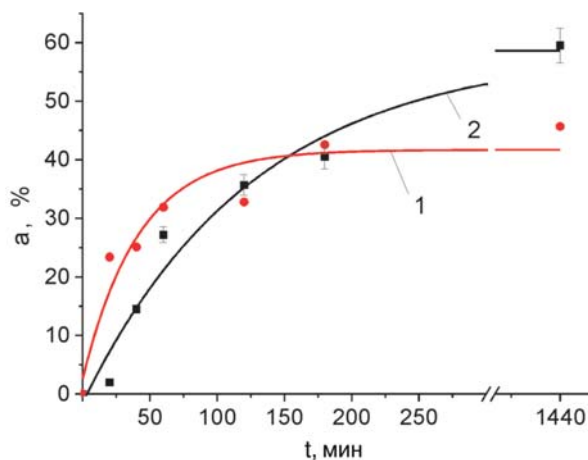


Рис. 2 Степень извлечения ТЦ рисовой шелухой (начальное содержание ТЦ в модельном растворе – 100 мг/л):
 1, 2 – содержание рисовой шелухи 3,6 г/л ($K = 1,1$) и 4,2 г/л ($K = 1,3$) соответственно
Fig. 2 The degree of extraction of the rice husks TC (the initial content of the TC in the model solution is 100 mg / l):
 1, 2 – the content of rice husk 3.6 g/l ($K = 1.1$) and 4.2 g/l ($K = 1.3$), respectively

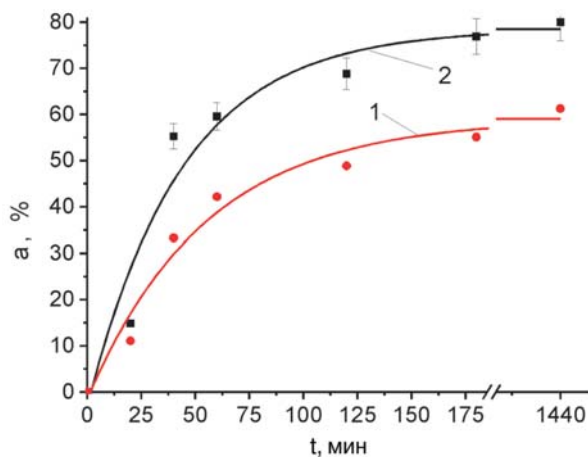


Рис. 3. Степень извлечения СД торфом (начальное содержание СД в модельном растворе – 500 мг/л):
 1, 2 – содержание торфа – 3,9 г/л ($K = 1,1$) и 4,6 г/л ($K=1,3$) соответственно
Fig. 3. The degree of extraction of SD by peat (the initial content of SD in the model solution is 500 mg/l):
 1, 2 – the content of peat is 3.9 g/l ($K = 1.1$) and 4.6 g/l ($K = 1.3$), respectively

В то же время для каждого объекта существует предельная концентрация органических веществ, при которой тепловой эффект реакции полного окисления органики компенсирует затраты тепла на подготовку объекта к окислению в условиях СКВО.

Расчет тепловых балансов для исследуемых трех объектов дал результаты, представленные в табл. 4.

Более высокая степень концентрирования обеспечит и более высокий тепловой эффект, что позволит получать избыточную тепловую энергию и использовать ее на предпочтении.

Полученные концентраты подвергались окислению в реакторе СКВО объемом 1 л при рабочих параметрах $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 25\text{ МПа}$. Окислителем слу-

Таблица 5. Результаты сверхкритического водного окисления концентратов АФС

Table 5. The results of supercritical water oxidation of concentrates APS

АФС	Сорбент	ХПК, мгО/л			САФС, мг/л		
		исходная	конденсата	эффективность, %	исходная	конденсата	эффективность, %
АСК	Графит	210 000	77	99,96	500	<1	99,80
ТЦ	Рисовая шелуха	65 400	92	99,86	100	<5	95,00
СД	Торф	102 000	17	99,98	500	<5	98,00

жил кислород воздуха, подачу воздуха проводили исходя из 20 %-ного избытка кислорода относительно стехиометрического соотношения "кислород-окисляемые вещества". Результаты окисления представлены в табл. 5.

Таким образом, предполагаемая трехстадийная технология очистки сточных вод, содержащих активные фармацевтические средства, может обес-

печить необходимый уровень очистки даже для сброса воды в водоемы. Критическая позиция технологии — подбор адсорбентов, который пока возможен лишь экспериментальным путем. Технология обеспечивает полное окисление вторичных отходов — концентратов ультрафильтрации, а также может быть использована для получения полезной тепловой энергии.

Литература

1. Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klammerth N., Aguera A., Rodriguez E.M., Malato S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water research*. 2013. № 47. P. 1521–1528.
2. Collado S., Quero D., Laca A., Diaz M. Efficiency and sensitivity of the wet oxidation / biological steps in coupled pharmaceutical wastewater treatment. *Chemical engineering journal*. 2013. № 234. P. 484–490.
3. Мазалов Ю.А., Свитцов А.А. Применение сверхкритического водного окисления для переработки отходов органической природы. *Вода Magazine*. 2014. № 1. С. 36–38.
4. Федотов А.В., Гигорьев В.С., Свитцов А.А. Патент РФ №2658404. Способ очистки сточных вод от растворенных органических загрязнений. Оpubл. 21.06.2018. Бюлл. № 18.
5. Федотов А.В., Григорьев В.С., Свитцов А.А. Технология мембранной очистки сточных вод с применением адсорбентов. *Химия и технология воды*. 2018. №5. С. 564–572.
6. Голубев И.Г., Шванская И.А. Рециклинг отходов в АПК. М., ФГБНУ "Росинформагротех", 2011. 296 с.
7. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. *Методическая разработка*. 2006. С. 10–11.

References

1. Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klammerth N., Aguera A., Rodriguez E.M., Malato S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water research*. 2013. № 47. P. 1521–1528.
2. Collado S., Quero D., Laca A., Diaz M. Efficiency and sensitivity of the wet oxidation / biological steps in coupled pharmaceutical wastewater treatment. *Chemical engineering journal*. 2013. № 234. P. 484–490.
3. Mazalov Yu.A., Svittsov A.A. Primenenie sverkhkriticheskogo vodnogo okisleniya dlya pererabotki otkhodov organicheskoi prirody. *Voda Magazine*. 2014. № 1. S. 36–38.
4. Fedotov A.V., Gigor'ev V.S., Svittsov A.A. Patent RF №2658404. Sposob ochistki stochnykh vod ot rastvorenykh organicheskikh zagryaznenii. Opubl. 21.06.2018. Byull. № 18.
5. Fedotov A.V., Grigor'ev V.S., Svittsov A.A. Tekhnologiya membrannoi ochistki stochnykh vod s primeneniem adsorbentov. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 2018. №5. S. 564–572.
6. Golubev I.G., Shvanskaya I.A. Retsikling otkhodov v APK. M., FGBNU "Rosinformagrotekh", 2011. 296 s.
7. Vyacheslavov A.S., Pomerantseva E.A. Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoi kondensatsii azota. *Metodicheskaya razrabotka*. 2006. S. 10–11.

A.A. Svittsov – канд. техн. наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Россия, г. Москва, Миусская площадь 9, e-mail: tecoas@yandex.ru • В.В. Емжина – аспирант, e-mail: emgina@mail.ru • А.В. Федотов – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, 109428 Россия, г. Москва, 1-й Институтский проезд 5, e-mail: fedotov48@list.ru • Н.Е. Кручинина – д-р хим. наук, декан, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Россия, г. Москва, Миусская площадь 9, e-mail: krutch@muctr.ru

A.A. Svittsov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, D.I. Mendeleev Chemical Engineering university, 125047 Moscow, Russia, Miusskaya square 9, e-mail: tecoas@yandex.ru • V.V. Emzhina – Post-graduate Student, e-mail: emgina@mail.ru • A.V. Fedotov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Fellow, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM, 109428 Russia, Moscow, 1st Institutsky proezd 5, e-mail: fedotov48@list.ru • N.E. Kruchinina – Dr. Sci. (Chem.), Dean, D.I. Mendeleev Chemical Engineering university, 125047 Russia, Moscow, Miusskaya square 9, e-mail: krutch@muctr.ru