

Очистка сточных вод от стрептомицина адсорбционным методом

Л.Н. Григорьев, заведующий кафедрой, профессор, д-р техн. наук¹

О.А. Шанова, доцент, канд. техн. наук²

Л.Г. Веренцова, доцент, канд. хим. наук¹

¹Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия

²Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров

e-mail: grig.lev@mail.ru

Ключевые слова:

адсорбция,
уравнения изотерм,
стрептомицин,
сточные воды,
очистка сточных вод.

Приведены данные об адсорбции стрептомицина из водного раствора в статических и динамических условиях на активном угле, полученном из растительных остатков фармацевтического производства. Показано, что расчет равновесной величины адсорбции и продолжительности процесса при концентрации стрептомицина менее $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ с достаточной точностью можно выполнить, используя уравнения, соответственно, Дубинина–Радушкевича и Дубинина–Николаева.

1. Введение в проблему

Фармацевтические предприятия характеризуются обычно сравнительно небольшими (за исключением биотехнологических производств) объемами сточных вод, которые, однако, представляют значительную опасность для водных объектов. Это обусловлено, прежде всего, разнообразием применяемых сырьевых материалов, получаемых субстанций и готовых форм, которые в виде потерь переходят в сточные воды и классифицируются как вещества 1–3-го классов опасности; для ряда загрязняющих веществ (ЗВ) сброс в водные объекты запрещен. В связи с этим задача надежного обеспечения практически полного улавливания отдельных ЗВ с последующей утилизацией без ущерба для окружающей среды представляется актуальной.

Для достижения такого результата предпочтительным и перспективным является адсорбционный метод, который может обеспечить практически полное извлечение ЗВ, достаточно прост в эксплуатации, исключает образование отходов непосредственно в процессе очистки стоков. После исчерпания ресурса адсорбента последний может быть реактивирован или использован в качестве топливной добавки (совместно с адсорбированными ЗВ). В качестве адсорбента обычно рекомендуются активные углеродные материалы.

Наибольшие преимущества метода проявляются при очистке низко концентрированных сточных вод

от растворенных органических соединений. При этом он может быть реализован самостоятельно или в качестве отдельной стадии выбранной системы очистки. Положительной характеристикой метода является возможность применять в качестве адсорбентов активные угли, полученные на основе отходов производства.

К наиболее характерным ЗВ сточных вод фармацевтических предприятий можно отнести растворимые в воде антибиотики, проблема контроля и удаления которых из сточных и природных вод становится в настоящее время все более актуальной. При этом важно получить данные, которые можно использовать в практических расчетах процессов адсорбционной очистки сточных вод от антибиотиков. К таким данным относятся, в частности, величина равновесной адсорбции и продолжительность адсорбции до появления на выходе из адсорбера допустимой проскоковой концентрации ЗВ при заданной высоте слоя (или высоты слоя, необходимой для проведения адсорбции в течение заданного времени). В литературе данных в этом отношении немного и они относятся, в основном, к исследованиям в области значений концентрации антибиотиков более $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Достаточно подробно изучена адсорбция ряда антибиотиков из водных растворов на активных углях: в равновесных [1, 2] и динамических [2] условиях. Однако рекомендации по использованию

полученных результатов для инженерных расчетов процесса адсорбции отсутствуют.

Основная задача данной работы — выявить особенности адсорбции стрептомицина из водных растворов на активных углях в области малых концентраций, характерных обычно для сточных вод, и использовать их при расчете адсорберов и адсорбционного процесса.

2. Экспериментальное исследование

В качестве антибиотика использовали стрептомицин. В качестве активного угля был выбран уголь условной марки АУ-1. Активный уголь марки АУ-1 получали путем пиролиза растительных остатков (щрота), образующихся после экстракционной обработки корневища и корня элеутерококка колючего. Исходный сырьевой материал просеивали на сите для удаления крупных грубых включений, отбиралась фракция $(3,0-6,0) \times 10^{-3}$ м. Далее материал увлажняли до 55–60%, пластифицировали в лопастном смесителе и гранулировали на шнековом грануляторе через фильеры диаметром $5,5 \times 10^{-3}$ м; в качестве связующего в композицию добавляли гидролизный лигнин. Гранулы высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре 373–378 К. Пиролиз и активацию осуществляли в вертикальной кварцевой реторте с внутренним диаметром 35×10^{-3} м, помещенной в трубчатую муфельную печь. Объем загрузки составлял $0,5 \times 10^{-3}$ м³. Пиролиз проводили практически без доступа воздуха в атмосфере продуктов реакции при температуре 773–823 К в течение 1 часа; активирование осуществляли в среде баллонного диоксида углерода при температуре 1100 К до потери массы угля 55–60% от его исходного количества. Объемы пор определяли по методикам, изложенным в [3]; функциональные группы анализировали с учетом рекомендаций [4]. Характеристика угля приведена в табл. 1.

Водные растворы стрептомицина готовили на основе готовой лекарственной формы — стрептомицина сульфата $(C_{21}H_{39}N_7O_{12})_2 \cdot 3H_2SO_4$ — в диапазоне концентрации 5,0–200,0 мг·дм⁻³ (в пересчете на стрептомицин).

Одним из основных адсорбционных показателей, используемых в инженерной практике при определении необходимой массы адсорбента и продолжительности его работы, является величина равновесной адсорбции, которая принимается на основе экспериментальной изотермы адсорбции или расчетным

Таблица 1
Характеристика активного угля АУ-1

Марка угля	Удельный объем пор, см ³ ·г ⁻¹			Концентрация кислородсодержащих групп, мг-экв·г ⁻¹			
	V _{ми}	V _{пп}	V _{ма}	фенольных	карбоксильных	альдегидных	основных
АУ-1	0,35	0,11	0,35	0,069	0,097	0,076	0,174

методом. Исходные данные для построения изотермы адсорбции стрептомицина получали ампульным способом в статических условиях по общепринятой методике [5]; для каждой точки на изотерме проводилось два, иногда три параллельных опыта. Аналитическое определение концентрации стрептомицина проводили по методике [6]. В предварительных опытах было определено время установления адсорбционного равновесия, которое составило 26 часов.

Изучение адсорбции стрептомицина в динамических условиях проводили на типовой проточной установке.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции стрептомицина при температуре 291 ± 2 К.

Из рис. 1 видно, что в изученном диапазоне концентрации (С) стрептомицина активный уголь АУ-1 является достаточно активным адсорбентом. По форме изотерма в представленном интервале концентрации может быть отнесена к первому типу по классификации, предложенной в [7]. Из этого следует, что адсорбция стрептомицина протекает, вероятнее всего, по механизму физической адсорбции. Однако построение изотермы по экспериментальным данным в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (рис. 2а и 2б) (соот-

ветственно: $(C/a) - C$ и $\frac{C}{a(C_s - C)} - \frac{C}{C_s}$, где С, С_с —

концентрация адсорбтива (стрептомицина) и его растворимость, мг·дм⁻³; а — величина адсорбции, мг·г⁻¹) показывает, что линейная зависимость нарушается и тем в большей степени, чем меньше концентрация стрептомицина. На наш взгляд, это обусловлено проявлением хемосорбционного эффекта [8], не сказывающегося, в данном случае, заметно на форме изотермы адсорбции.

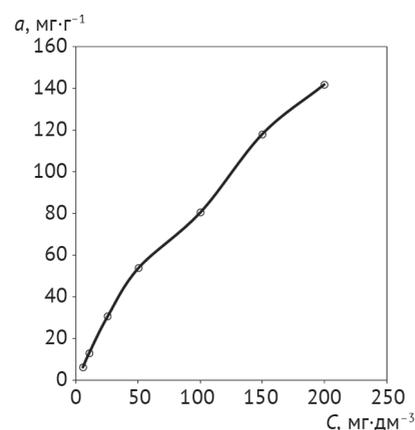


Рис. 1. Изотерма адсорбции стрептомицина ($T = 291$ К): а — величина адсорбции, мг·г⁻¹, С — концентрация адсорбтива, мг·дм⁻³

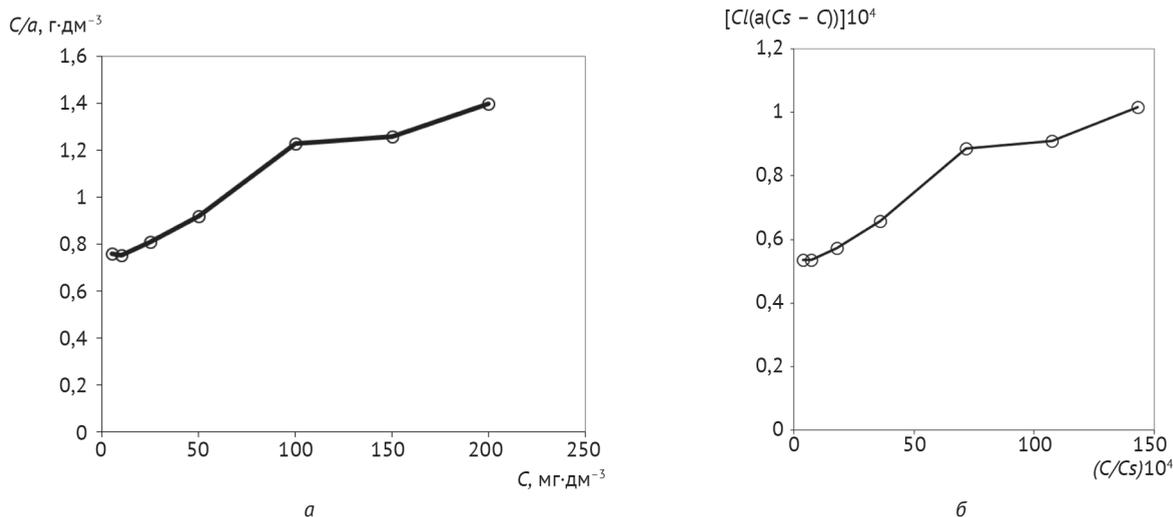


Рис. 2. Изотермы адсорбции стрептомицина: а) в координатах уравнения Ленгмюра; б) в координатах уравнения БЭТ

Наименьшие отклонения от прямолинейной зависимости наблюдаются при оценке равновесной адсорбции стрептомицина с помощью уравнения Дубинина–Радушкевича (ДР) (рис. 3):

$$a = \frac{W}{\nu} \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \lg \frac{C_s}{C} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где: a — величина адсорбции, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$;

W — предельный объем адсорбционного пространства, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$;

ν — мольный объем, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$;

B — структурная константа, град^{-2} ;

β — коэффициент подобия, безразмерный;

T — температура адсорбции, К;

C_s — растворимость адсорбтива, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$;

C — концентрация адсорбтива, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

На основе рис. 3 определены константы уравнения ДР: $W = 0,41 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$; $B = 23,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$. По спо-

собу Бенсона [9] рассчитан мольный объем стрептомицина, $\nu = 531,4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; коэффициент подобия определен из соотношения мольных объемов стрептомицина и бензола.

Сопоставление расчетных данных с экспериментальными (табл. 2) показывает, что значение относительной погрешности среднего между ними составляет приемлемую для инженерных расчетов величину. При этом следует отметить, что наибольшие значения погрешности приходятся (в большей степени) на расчеты для малых концентраций, со снижением которых менее $5,0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ уравнение ДР может оказаться не адекватным.

Для определения динамических характеристик адсорбции стрептомицина были сняты выходные кривые для двух высот слоя угля (h): $h = 0,045 \text{ м}$ и $h = 0,075 \text{ м}$. Исходные данные для построения выходной кривой приведены в табл. 3.

На рис. 4 приведена выходная кривая адсорбции стрептомицина в полулогарифмических координатах.

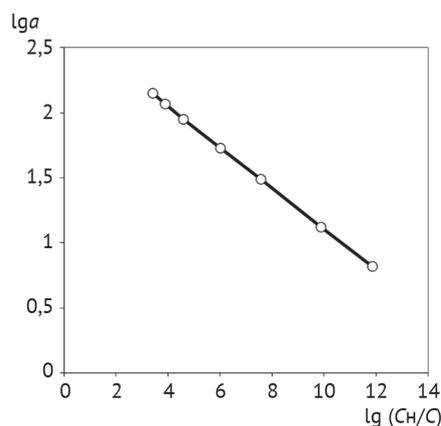


Рис. 3. Изотерма адсорбции стрептомицина в координатах уравнения ДР

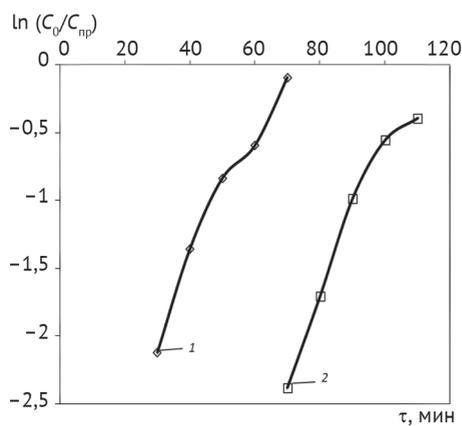


Рис. 4. Выходные кривые адсорбции стрептомицина 1 — высота слоя 0,045 м; 2 — высота слоя 0,075 м

Таблица 2
Погрешность расчета изотермы адсорбции стрептомицина

lg (C _с /C)	Уголь АУ - 1		относительная погрешность среднего, %
	адсорбция, а (мг·г ⁻¹)		
	экспериментальная	расчетная	
3,44	6,65	7,87	11,88
3,14	13,31	13,54	1,21
2,75	31,00	27,43	8,64
2,45	54,29	47,22	9,85
2,14	81,04	82,75	1,47
1,97	118,64	112,57	3,71
1,84	142,39	142,43	0,02

Из рис. 4 можно видеть, что в области малых относительных значений проскоковой концентрации (C_{пр}/C_о) стрептомицина (до 0,26 при h = 0,045 м и до 0,29 при h = 0,075 м) наблюдается линейная зависимость, наклон которой с повышением проскоковой концентрации уменьшается. Это свидетельствует о том, что в области малых концентраций стрептомицина и, соответственно, малых его проскоковых концентрациях адсорбция протекает во внешнедиффузионной области [10] и основное сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе. При более высоких проскоковых концентрациях и, следовательно, больших степенях заполнения поверхности угля, скорость перемещения стрептомицина в слое снижается, что обусловлено, вероятнее всего, проявлением внутридиффузионного сопротивления.

С учетом отмеченного представляется возможным определить продолжительность (τ_{пр}) адсорбции стрептомицина на угле АУ-1 в интервале концентрации меньше 50 мг·дм⁻³ и при заданной высоте (h) слоя загрузки, используя уравнение Дубинина–Николаева [10]:

$$\tau_{пр} = [h - w \cdot \ln(C_o/C_{пр})/K_m] \cdot (\alpha \cdot a)/(C_o \cdot w), \quad (2)$$

где w — фиктивная линейная скорость потока раствора, м·с⁻¹,

K_м — коэффициент массопередачи, с⁻¹;

C_о и C_{пр} — начальная и проскоковая концентрация адсорбтива, мг·дм⁻³; α — коэффициент, учитывающий отклонение времени, соответствующего точке пересечения продолжения линейного участка

Таблица 3
Результаты динамических опытов

τ, мин	C _{пр} /C _о	h, м	τ, мин	C _{пр} /C _о	h, м
25	0,09		70	0,09	
30	0,12		80	0,18	
40	0,26	0,045	90	0,37	0,075
50	0,43		100	0,57	
60	0,55		110	0,67	
70	0,90		—	—	—

выходной кривой с осью абсцисс от времени (рис. 3), определяющего положение половинной концентрации стрептомицина, безразмерный.

Коэффициент массопередачи рассчитывали из условия мгновенного проскока стрептомицина по формуле:

$$K_m = -(\ln C_{пр}/C_o) \cdot w/h. \quad (3)$$

Для высоты слоя угля АУ-1 h = 0,045 м значение K_м = 21,7 мин⁻¹, для высоты h = 0,075 м — значение K_м = 19,2 мин⁻¹. При среднем значении коэффициента массопередачи K_м = 20,4 мин⁻¹ относительная погрешность расчета продолжительности адсорбции не превышает 10,2%.

4. Заключение

Для расчета равновесной концентрации стрептомицина при концентрации в сточной воде 5–200 мг·дм⁻³, очищаемой адсорбционным методом с применением активного угля, целесообразно использовать уравнение Дубинина–Радушкевича. При необходимости достичь малой проскоковой концентрации стрептомицина в очищенной сточной воде следует учитывать, что основное сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

Продолжительность адсорбции стрептомицина из сточных вод на активном угле при малой его начальной и проскоковой концентрации может быть рассчитана по уравнению Дубинина–Николаева.

Обозначения

- a — величина адсорбции, мг·г⁻¹;
- B — структурная константа, град⁻²;
- C — концентрация адсорбтива, мг·дм⁻³;
- C_с — растворимость адсорбтива, мг/дм³;
- C_о — начальная концентрации адсорбтива, мг·дм⁻³;
- C_{пр} — проскоковая концентрации адсорбтива, мг·дм⁻³;
- h — высота слоя угля, м;
- K_м — коэффициент массопередачи, с⁻¹;
- T — температура адсорбции, К;
- V_{ми} — удельный объем микропор, см³·г⁻¹;
- V_{пп} — удельный объем переходных пор, см³·г⁻¹;
- V_{ма} — удельный объем макропор, см³·г⁻¹;
- w — фиктивная линейная скорость потока раствора, м·с⁻¹;
- W — предельный объем адсорбционного пространства, см³·г⁻¹;
- α — коэффициент, учитывающий отклонение времени, соответствующего точке пересечения продолжения линейного участка выходной кривой с осью абсцисс от времени (рис. 3), определяющего положение половинной концентрации стрептомицина, безразмерный;
- β — коэффициент подобия, безразмерный;
- υ — мольный объем, см³·моль⁻¹.

Литература

1. Тимофеева А.В. Исследование процессов сорбции и десорбции антибиотиков разных групп на многослойных углеродных нанотрубках типа «Таунит» // Материалы межд. научн. конф. «Химия и химические технологии». Publishing House «Education and Science» s.r.o. Praha, 2013. — Т. 65. — С. 47–54.
2. Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. — V. 170, — I. 1. — pp. 298–305.
3. Вяхирев Д.А., Шишунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1987.
4. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis*, 1966. — V. 16. — pp. 179–274.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд. — М.:Изд-во МГУ, 1990.
6. Коваленко Л.И., Родионова Г.М. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической экологии / Под ред. А.П. Арзамасцева. — М.: Медицина, 2007.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. — М.: Мир, 1984.
8. Григорьев Л.Н., Александрова Т.А., Шанова О.А. Особенности адсорбции растворенных веществ в области низких концентраций // ЖПХ. 2011. — Т. 84, № 6. — С. 922–926.
9. Расчет физико-химических свойств жидкостей / Справочник. — Л.: Химия, 1976.
10. Николаев К.М., Дубинин М.М., Поляков Н.С. Кинетика и динамика физической адсорбции // Тр. III Всесоюз. конф. по теор. вопр. адсорбции. — М.: Наука, 1973. — С. 117–123.

References

1. Timofeeva A.V. *Issledovanie protsessov sorbtzii i desorbtzii antibiotikov raznykh grupp na mnogoslonykh uglerodnykh nanotrubkakh tipa "Taunit"* [Investigation of the processes of sorption and desorption of antibiotics of different groups on multiwalled carbon nanotubes such as 'TOWN']. *Materialy mezhd.nauchn.konf. "Khimiya i khimicheskie tekhnologii"* [Materials of international scientific conference "Chemistry and chemical technology"]. Publishing House "Education and Science" s.r.o. Praha, 2013, V. 65, pp. 47–54 (in Russian).
2. Rivera J., Prados G., Canches M. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, I. 170, p. 298–305.
3. Vyakhirev D.A., Shishunova A.F. *Rukovodstvo po gazovoy khromatografii* [Manual gas chromatography]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 335 p (in Russian).
4. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. *Adv. Catal. and Relat. Subj.*, 1966, V.16., pp. 179–274.
5. Nikitin Yu.S., Petrova R.S. *Eksperimental'nye metody v adsorbtsii i molekulyarnoy khromatografii* [Experimental methods in molecular adsorption chromatography]. Moscow, MGU Publ., 1990. 318 p (in Russian).
6. Kovalenko L.I., Rodionova G.M. *Rukovodstvo k laboratornym zanyatiyam po farmatsevticheskoy ekologii* [Guide to laboratory work on the ecology of the pharmaceutical]. Moscow, OAO "Izdatel'stvo "Meditsina" Publ., 2007. 176 p (in Russian).
7. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'. Poristost'* [Specific surface. Porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 306 p (in Russian).
8. Grigor'ev L.N. Aleksandrova T.A., Shanova O.A. *ZhPKh* [Journal of Applied Chemistry]. 2011, V.84, I. 6, pp. 922–926 (in Russian).
9. Stolyarov E.A., Orlova N.G. *Raschet fiziko-khimicheskikh svoystv zhidkostey* [Calculation of the physico-chemical properties of liquids]. Leningrad, Khimiya Publ., 1976. 112 p (in Russian).
10. Nikolaev K.M., Dubinin M.M., Polyakov N.S. *Kinetika i dinamika fizicheskoy adsorbtsii. Tr. tret'ey Vsesoyuzn. konf. po teoreticheskim voprosam adsorbtsii* [Kinetics and dynamics of physical adsorption. Tr. Third All-Union. Conf. adsorption on theoretical issues]. Moscow, Nauka Publ., 1973, pp. 117–123 (in Russian).

Wastewater Purification from Streptomycin Through Adsorption Method

L.N. Grigoriev, Head of Department, Doctor of Engineering, Professor, Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy

O.A. Shanova, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers

L.G. Verentsova, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, Saint-Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy

Data on adsorption from aqueous streptomycin solution in static and dynamic conditions for the activated carbon obtained from plant waste of pharmaceutical production is provided. It is displayed that the calculation of the equilibrium values of adsorption and the duration of the process at a concentration of streptomycin less than 200 mg·dm⁻³ can be performed with sufficient accuracy using equations of, respectively, Dubinin – Radushkevich and Dubinin – Nikolaev.

Keywords: adsorption, equation adsorption isotherms, streptomycin, waste water, wastewater decontamination.