

Н.М. Фомина, ст. преп.; Г.С. Столяренко, проф., д-р техн. наук; Д.В. Хижняк, асп.
Черкасский государственный технологический университет, г. Черкассы, Украина

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ АКТИВИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕСТИЦИДАМ (ДДТ, ДДД, ДДЕ, α -, β -, γ -ТХЦГ, ТМТД, карбофосу)

Резкое ухудшение состояния главных источников водоснабжения, которое произошло в последствии неудовлетворительной хозяйственной деятельности, загрязнения водоёмов и подземных горизонтов поллютантами привело к нарушению природных процессов самоочистки водоёмов, обострило проблему получения качественной питьевой воды на действующих водопроводных станциях. Для г. Черкассы главным источником питьевой воды является р. Днепр. Очистная станция водоподготовки находится на 17 км выше по течению от г. Черкассы в с. Сокирно, что расположено на берегу р. Днепр.

В процессе хлорирования такого раствора, который содержит нитраты, пестициды, фосфаты, фенолы, ионы тяжелых металлов, нефтепродукты, ядохимикаты, радионуклиды и патогенные микроорганизмы, количество низкомолекулярных хлорорганических соединений увеличивается в 2-3 раза, синтезируются изомеры насыщенных углеводородов, простые спирты, сложные эфиры, винулацетат, пропилацетат; тетрагидрофуран, этилбензол, орто-, мета- и пароксилолы, диэтиловый эфир и хлорпроизводные [1].

Использование озона вместо хлорирования на стадии водоподготовки полностью исключается поскольку необходимая доза озона [2] при контакте озono-воздушной смеси составляет 6,4-8,5 г/м³, а это нецелесообразно с экономической точки зрения.,

С целью уменьшения содержания органических соединений, хлопроизводных и пестицидов в воде после хлорирования предлагается на стадии фильтрации вместо песка использовать природные сорбенты [3]. В качестве сырья для их производства целесообразно использовать бентонитовые глины Черкасского месторождения, которые добываются на ПАО «Дашуковские бентониты», с общим объемом более 50 млн. тон [4].

Исследования, проведенные в Лаборатории экологических проблем ЧГТУ, позволяют утверждать, что адсорбционные способности бентонитовой глины различного уровня (по отношению к органическим соединениям) могут быть значительно выше в том случае, если пройдут разные стадии активации. Условное обозначение номера активации связано с её геологическим происхождением, то есть указывает на размещение определенного слоя глины в геологическом разрезе. В качестве основных были использованы следующие методы активации глины:

1. Метод щелочной активации (модифицированная глина соответствующего слоя получена при обработке солевыми добавками при средних температурах) 2Щ-400 обозначает обработку глины второго уровня щелочью при температуре 400 °С.

2. Метод кислотной активации (модифицированная глина соответствующего слоя получена при обработке кислотными растворами при определенных температурах) 2К-100 обозначает обработку глины второго уровня кислотой при температуре 100 °С.

3. Метод среднетемпературной обработки: 4Т-400 обозначает грануляционную обработку природной глины четвертого уровня при температуре 400 °С без модифицированных добавок.

Эти виды активированной глины сравнивались по своей адсорбционной способности с природной глиной, которая прошла грануляцию (например 2Б, 3Б и 4Б) при температурах 100-150 °С. В качестве предмета исследований были выбраны пестициды, которые имеют наименьшие показатели сорбции.

Проведены лабораторные исследования по очистке воды от различных соединений. Установлено, что модификации 2К-100 и 4Щ имеют в 3-10 разов выше адсорбционный объём по ряду токсических соединений.

Даной работой была поставлена задача определить адсорбционный объём для таких соединений как пестициды, а именно ДДТ и его метаболиты ДДД и ДДЕ, α -, β -, γ -ГХЦГ, ТМТД и карбофос. Эти соединения запрещены к использованию, но до сих пор содержатся в поверхностных водах. Все они являются токсичными и вредными для здоровья людей и животных [5].

Для получения необходимых данных по стадиям адсорбции пестицидов были проведены исследования по снижению содержания органических поллютантов. Исследования по адсорбции проводились в колонке, которая наполнялась гранулированной глиной размером гранул 1-2,5 мм, а также до 5 мм. Для прочности гранул их обжигали в муфельной печи. После подготовки глины (каждую фракцию по очереди) засыпали в колонку слоями: 10 г глины размером гранул 5 мм и 25 г размером гранул 1-2,5 мм. Общая масса сорбента в адсорбционной колонке составляла 35 г. Высота слоя сорбента в колонке составляла 100 мм. После этого сквозь слой сорбента дробным методом (по 100 см³) пропускалась вода, которая содержала известное количество пестицидов, скорость подачи воды составляла 10 капель в секунду. Для того, чтобы вода не вымывала из колонки частички глины, на дно колонки клали металлическую сетку, а поверх неё слой стекловаты. Содержание пестицидов после колонки определяли в каждые 100 см³ очищенной воды.

Другой лабораторной установкой, которая использовалась для исследований, была дистилляционная установка с дефлегматором для очистки растворителя. В качестве растворителя при проведении анализов на содержание пестицидов в воде был выбран н-гексан. Для проведения анализа использовался растворитель марки ЧДА или ХЧ (по методике требуется ОСЧ). Очистка растворителя проводилась следующим образом: в распределительную воронку объёмом 250 см³ наливали 100 см³ растворителя и добавляли 6-8 см³ концентрированной серной кислоты. После перемешивания и разделения фаз кислоту сливали, а растворитель заливали новой порцией кислоты. Этот процесс проводили до тех пор, пока цвет кислоты переставал изменяться. После этого растворитель трижды промывали водой в количестве 150 см³. Чтобы избавиться от остатков воды, примеси которой негативно влияют на анализ, в посуду с очищенным растворителем добавляли в количестве 30 г безводный сульфат натрия, заранее просушенный в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 4 часов. Далее растворитель перегоняли при температуре, соответствующей температуре его кипения, и только после этого растворитель использовали для проведения анализа.

Для подготовки рабочих водных растворов был использован бидистиллят. В соответствии с заданием (приготовить раствор) обозначало внести в неё некоторое количество каждого пестицида в количествах, которые не превышали бы 10 ГДК. Для этого брали стандарт, что представляет собой ампулу, в которой в виде порошка или органического раствора находится данный пестицид. Готовили стандартный раствор, в котором растворителем был н-гексан. Концентрация стандартного раствора составляла 0,1 мг/см³. Исходя из этого, путем разведения готовили водные растворы с концентрацией близкой до 10 ГДК: 1 см³ основного стандартного раствора вносили в 100 см³ воды. Концентрация пестицидов в образцах водных растворов составляла следующие значения (в ГДК): ДДТ- 8, ДДД - 10, ДДЕ -8,1, γ - ГХЦГ - 10, α - ГХЦГ - 10, β - ГХЦГ - 10, карбофос - 10, ТМТД - 10.

Перед тем, как пропустить воду через колонку с сорбентом, определяли концентрацию пестицидов в воде. После двухчасового встряхивания раствора количество пестицидов, которое перешли в жидкую фазу, было определено с помощью дополнительного анализа.

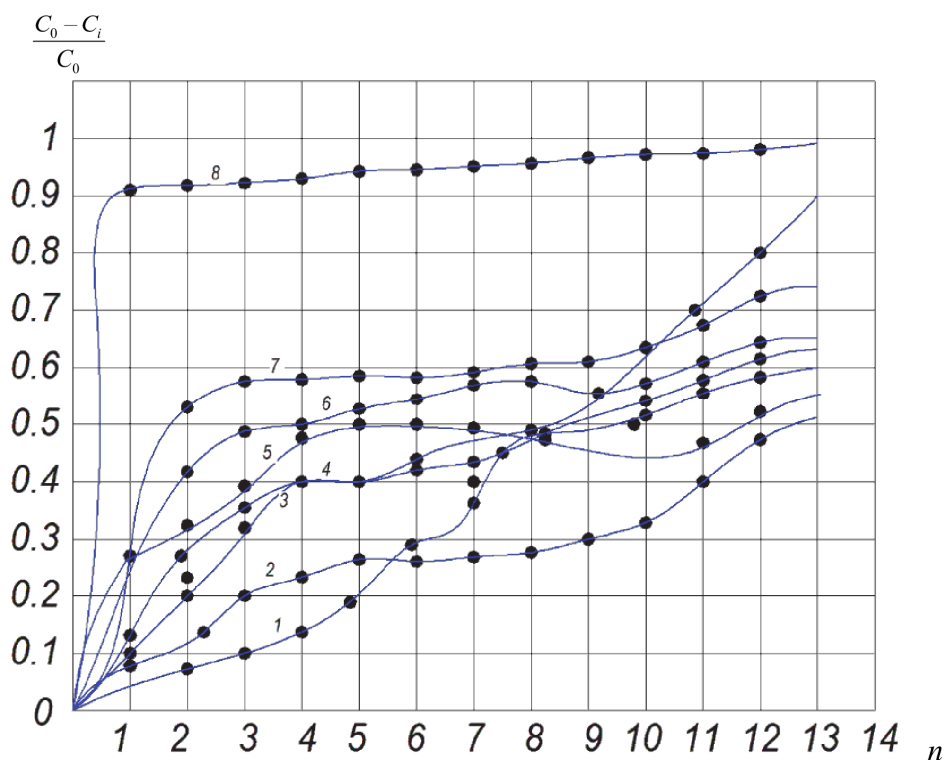
Этот анализ состоит из того, что воду выпаривают до сухого остатка, добавляют 2-3 см³ н - гексана и определяют количество пестицидов хроматографическими методами. Результаты данного анализа внесены в таблицу 1.

Определив концентрацию пестицидов в рабочем растворе его направляли на стадию адсорбционной очистки природным сорбентом.

Таблица 1 – Количество пестицидов в растворе

Наименование пестицида	Исходное количество пестицидов в исходном рабочем растворе
ДДТ	80
ДДД	97
ДДЕ	100
α - ГХЦГ	100
β - ГХЦГ	100
γ - ГХЦГ	100
ТМТД	50
Карбофос	100

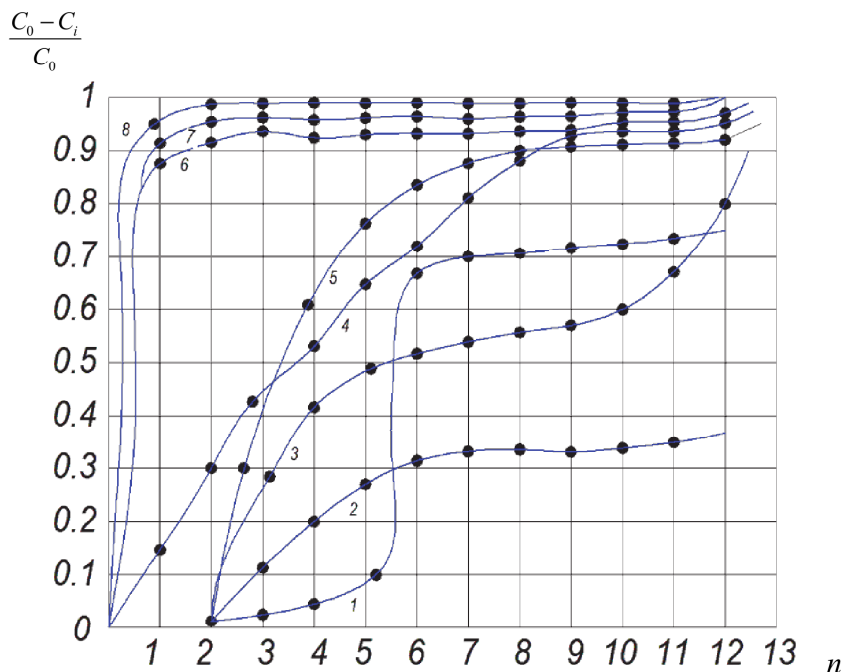
На рисунках 1-2 представлено результаты анализа воды двух дробных серий для различных модификаций глины. Анализ осуществляли хроматографическими методами. Лучшие результаты равновесного адсорбционного объема для всех пестицидов показала глина марки 4Т-100 с условным обозначением 2. Из полученных результатов анализа можно сделать вывод, что бентонитовая глина владеет свойством эффективно сорбировать из воды растворенные в ней органические соединения, в частности пестициды.



1 – ТМТД; 2 – β-ГХЦГ; 3 – ДДТ; 4 – ДДЕ; 5 – ДДД; 6 – α-ГХЦГ; 7 – γ-ГХЦГ; 8 – карбофос

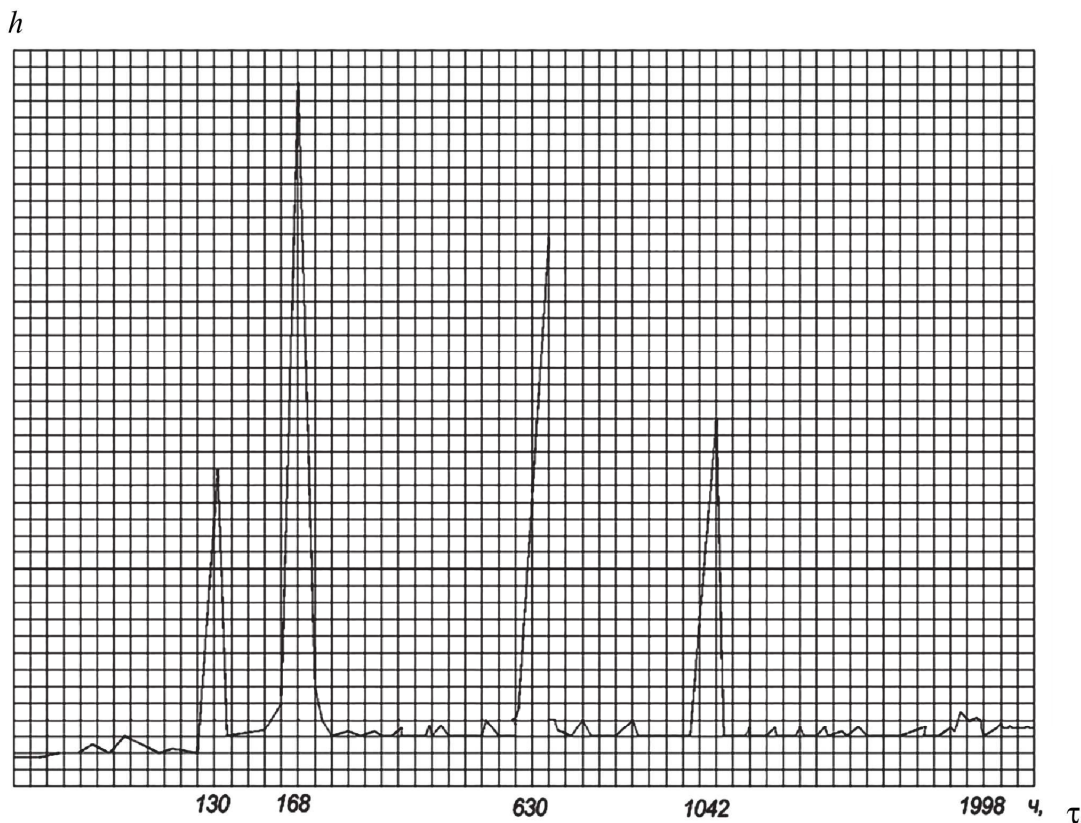
Рисунок 1 – Зависимость степени адсорбции от количества проб воды, пропущенной через глину №1

Определение динамической объемной емкости активированных глин по отношению к пестицидам проводились на стендовой установке с адсорбционной колонкой на неподвижном слое сорбента по ранее представленной методике. По результатам экспериментов определено, что динамическая объемная емкость активированных глин выше чем у глин природных. Для глин природных она составляет 0,1398 мг/г глины; для активированных глин – 0,2019 мг/г глины.



1 – ДДЕ; 2 – ТМТД; 3 – γ -ГХЦГ; 4 – α -ГХЦГ; 5 – β -ГХЦГ; 6 – карбофос; 7 – ДДТ; 8 – ДДД
**Рисунок 2 – Зависимость степени адсорбции от количества проб
пропущенной воды через глину №2**

Результаты анализа были получены при использовании газо-жидкостного хроматографа марки «Цвет-500», который с помощью компьютера и прибора представил результаты в виде компьютерных хроматограмм. Хроматограмма анализа проведенного с начальными концентрациями пестицидов на глине №1 представлена на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Хроматограмма анализа проведенного
с начальными концентрациями пестицидов на глине №1**

Необходимо отметить, что пик каждого пестицида имеет свой вид. Каждый пик на хроматограмме выходит в своё характерное время. Время выхода пика α - и β - ГХЦГ (то два пестицида представлены в виде одно пика) составляет приблизительно 130 с, γ - ГХЦГ - 168 с, ДДЕ - 630 с, ДДД - 1042 с, ДДТ – колеблется от от 1998 до 2000 с.

Каждый пик имеет характерный вид. Пики ГХЦГ – острые и высокие (самый высокий пик – γ - ГХЦГ, пики ДДЕ – узкие и высокие, ДДД – острые, но невысокие, а пики ДДТ – пологие.

При использовании неочищенного растворителя на хроматограмах появлялись пики загрязнения, которые тяжело отличить от пиков пестицидов, которые анализировались. Поэтому при эксперименте было уделено большое значение чистоте начальных растворов. Расчет площадей пиков проводился с помощью компьютерных программ, а также с помощью формул.

Бентонитовые глины показали высокие адсорбционные показатели не только для пестицидов, и для ионов тяжелых металлов и органических соединений (углеводородов).

Проверка результатов лабораторных исследований проведена на стендовой установке.

Стендовая установка была размещена на водозаборе коммунального предприятия «Черкассыводоканал» и представляет собой адсорбционный аппарат загруженный 5 кг гранулированной активированной химическим путем бентонитовой глины, которая дополнена 10 кг глины термической активации. Каждая гранула представляет собой шарик размером от 6 до 10 мм в диаметре и создана за счет сцепления природной глины второго слоя. Перед загрузкой шарики проходили специальную термическую обработку. Подготовленные таким образом гранулы из бентонитовой глины проработав 6 месяцев в днепровской воде не изменили свои геометрические параметры и после регенерации были использованы повторно.

Адсорбционная колонна технологической схемы была обеспечена стадией предварительной фильтрации на кварцевом песке, регуляторами расхода, контролирующими приборами и была подсоединена к системе нагнетания к насосам первого подъема. Колонна работала при постоянных скоростях фильтрации $5,1 \pm 0,1$ м/г. Проводились отборы проб до и после адсорбционной колонны.

Аналитический контроль осуществлялся по всем видам загрязнений, а также на содержание пестицидов и хлорпроизводных. Стандарт анализы по всем видам загрязнений проводились параллельно в двух аттестованных лабораториях г.Черкассы. Ваналитический контроль на содержание хлорпроизводных, а также аналитический контроль пестицидов проводился с использованием хроматографического анализа по стандартным методикам.

Химический анализ воды проводился в соответствии с утвержденными нормативными документами.

Результаты исследований на стендовой установке полностью подтвердили лабораторные эксперименты.

Список использованных источников

1 Фоміна Н.М. Дослідження процесу очищення стічної води від іонів цинку з використанням бентонітової глини різної модифікації// Вісник Черкаського інженерно-технологічного інститута. - РВВ ЧІТІ.:Черкаси. - 1999, №1. – С. 105-110.

2 Столяренко Г.С. Рациональная технология водоподготовки г.Черкассы // НТРС, Химическая промышленность; серия :Актуальные вопросы химии и химической технологии. - Из-во НИИТЭХИМа.:Черкаси. - 1993, вып.3. - С. 7-10.

3 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Лиофильность и адсорбционная способность активированных бентонитов Украины. В кн. Природные минеральные сорбенты. - Киев.: Изд-во АН УССР, 1960. – 301 с.

4 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды. - Киев.: Наукова думка, 1961. – 208 с.

5 Travin C., Hatter-Frey A., Siiforgelte, Dioxin, dioxinevery where// Environ, Sci and Technol. 1989. 23. № 9. P. 1063-1064