

РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ И УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ НА КАСПИИ

УДК 628.16.081.32

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

А. Н. Ким, Ю. В. Романова, Н. А. Грун

*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный
университет (Россия)*

На основании результатов лабораторных анализов модифицированного фуллеренами и исходного активированных углей установлено, что применение модифицированного фуллеренами активированного березового угля для доочистки водопроводной воды позволяет увеличить до 30 % эффективность очистки по цветности, содержанию железа и окисляемости по сравнению с исходным углем. Подтверждено наличие бактерицидных свойств у модифицированного активированного угля и разработана оригинальная методика периодической регенерации активированного угля, модифицированного фуллеренами с применением водных растворов гипохлорита натрия, увеличивающая их сорбционную активность. Рассмотрены возможные решения вопросов, связанных с увеличением продолжительности фильтроцикла, являющихся актуальными в условиях повышенной вторичной загрязненности исходной водопроводной воды.

Ключевые слова: сорбент, фуллерены, эффективность очистки, регенерация, продолжительность фильтроцикла.

On the basis of results laboratory analyses of modify fullerenes and initial active carbon have been established, that application of modify fullerenes birch active carbon for polishing main water allows raise to 30% purification efficiency of colority, iron content and oxidation characteristic in comparison with initial coal. Presence of bactericidal property on modify active carbon have been confirmed and original method of periodic regeneration active carbon modify fullerenes using aqueous solutions of hypochlorite of sodium have been developed, increasing its sorption activity. Possible solutions, concerned with increasing duration filter cycle, being actual in conditions of advance second impurity of initial main water have been observed.

Keywords: sorbing agent, fullerenes, purification efficiency, regeneration, duration filter cycle.

Централизованная обработка воды в г. Санкт-Петербурге позволяет обеспечить на выходе технологического цикла качество воды, соответствующее принятым санитарным нормам. Однако наличие в водопроводной

воде соединений железа, железобактерий и других загрязнений, формирующихся вследствие транспортировки по трубам, находящимся в неудовлетворительном техническом состоянии, высокий остаточный уровень вредных веществ, а также опасность занесения в воду патогенной микрофлоры являются причинами несоответствия качества водопроводной воды требованиям нормативных документов. Вследствие того, что конечный потребитель не всегда получает воду питьевого качества, целесообразна так называемая дообработка (доочистка) водопроводной воды. Как правило, функцию дообработки водопроводной воды выполняют фильтры с сорбционной загрузкой, при этом наиболее эффективным являются активированные угли. Одним из направлений повышения сорбционной активности углеродных адсорбентов является введение в их состав модифицирующих добавок, характеризующихся специфическим электронным строением, что приводит к изменению электронного строения сорбентов и повышению их сорбционной активности. Известно, что введение фуллеренов в сорбенты приводит к значительному повышению их эффективности при поглощении растворенных в воде соединений. Помимо сорбционных свойств фуллерены обладают бактерицидными свойствами. Технология введения фуллеренов в активированные угли, разработанная в СПбГТИ (Техническом университете), позволила получить новый сорбент – модифицированный активированный уголь (АУМ).

Для определения марки наиболее эффективного в доочистке водопроводной воды АУМ совместно с коллективом СПбГТИ(ТУ) проводилось модифицирование опытных образцов активированных углей. При выборе активированного угля для проведения исследований учитывались требования, предъявляемые к углям, применяемым в доочистке питьевой воды. В водоподготовке широко применяются березовый активированный дробленый уголь марки БАУ-А и кокосовый уголь. Для производства березового активированного угля применяется местное сырье.

Уголь марки БАУ-А и кокосовый уголь были выбраны для модифицирования фуллеренами и сравнительных исследований исходных и модифицированных углей одного типа и из одной партии. Производителем и поставщиком угля БАУ-А являлся ООО «Сорбент», г. Пермь, со следующими характеристиками: удельная поверхность $S_{уд} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $V_{ми} = 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$, объем мезопор $V_{ме} = 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$, предельный объем сорбционного пространства $W_s = 0,36 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для модифицирования активированных углей был применен экстракт фуллеренов C_{Σ} , представляющий собой смесь фуллеренов C_{60} (89 % масс.), C_{70} (10 % масс.) и высших фуллеренов (1 % масс.), удельная поверхность которого составляет $3 \text{ м}^2/\text{г}$. В работе использовались фуллерены производства ОАО «ИЛИП» (г. Санкт-Петербург). Введение фуллеренов в состав исходных активированных углей проводили с использованием водного раствора фуллеренов заданной концентрации, стабилизированного краун-эффи-

ром. Количество вводимого краун-эфира составляло 2 г на 1 кг активированного угля. Удаление стабилизатора из исходного активированного угля осуществлялось в воздушной среде при температуре 170 °С (температура кипения краун-эфира 135 °С) в течение 1 ч.

Для проведения исследований использовалась фильтрационная установка, созданная в лаборатории очистки воды кафедры водоснабжения СПбГАСУ [1, 2].

Обязательным условием исследований было обеспечение одинаковых режимов фильтрации в колонках, аналогичных друг другу как по площади, так и по высоте фильтрующего слоя. В процессе фильтрования воды периодически производились одновременные отборы проб объемом 300 мл. В качестве контролируемых показателей исходной и очищенной воды были приняты наиболее характерные и оперативно определяемые показатели: рН, железо общее (Fe, мг/л), окисляемость перманганатная (Ок, мг/л) и цветность водопроводной воды (Ц, град).

Приоритетными в работе [1] были исследованиями очистки водопроводной воды модифицированным древесным активированным углем из отечественного сырья. Проводились исследования березового активированного угля марки БАУ-А (поставщик ООО «Сорбент»). На стадии поисковых исследований для оперативного получения опытных данных эффективности применения модифицированного фуллеренами березового активированного угля (АУМ^{бер}) предусматривалось фильтрование на колонках со скоростью – 2,5 м/ч и 1,5 м/ч. Было проведено 3 фильтроцикла, общая продолжительность каждого фильтроцикла составляла 20–22 часа. Усредненные результаты проведенных фильтроциклов представлены в таблице 1.

Результаты исследования доочистки водопроводной воды показали, что, как правило, качество исходной водопроводной воды не соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. При этом следует отметить, что рассматриваемые показатели качества водопроводной воды в европейских странах значительно жестче российских. По этой причине необходима доочистка водопроводной воды перед непосредственной подачей к потребителю. Было установлено, что фильтрация исходной воды на активированных кокосовых и березовых углях, в т. ч. модифицированных фуллеренами, позволяет получать воду питьевого качества. При этом результаты исследования доочистки водопроводной воды на АУМ^{кокос} и АУ^{кокос}_{исх} показали недостаточную по сравнению с березовыми углями эффективность модифицирования кокосовых углей фуллеренами. Причина этого заключается в наличии в структуре кокосовых углей большого количества микропор, забиваемых при модифицировании молекулами фуллеренов. В целом, при проведении коротких фильтроциклов по доочистке водопроводной воды на АУМ^{бер} и АУ^{бер}, АУМ^{бер} эффективнее в доочистке в среднем на 12–15 %. Также исследования доочистки на исходных и модифицированных

коковых и березовых активированных углей показали неэффективность обычной обратной промывки активированных углей.

Таблица 1

Сводные показатели качества воды, обработанной кокосовым и березовым исходным и модифицированным активным углем

Проба воды	Усредненные показатели качества воды		
	железо общее, мг/л	окисляемость, мг/л	цветность, град
исходная водопроводная вода	0,23 - 0,65	3,2 - 4,6	10,0 - 29,3
вода, обработанная АУ ^{кокос}	0,005	0,74	7,80
вода, обработанная АУМ ^{кокос}	0,10	0,91	7,00
вода, обработанная АУ ^{берез}	0,04	3,70	11,20
вода, обработанная АУМ ^{берез}	0,005	2,50	7,40

Для определения эффективности работы березового модифицированного активированного угля в режиме реального водопотребления был проведен продолжительный фильтроцикл по обработке воды АУМ^{бер} и АУ^{бер}. Фильтрация производилась со скоростью 2,5 м/ч. Общий объем воды, обработанной на колонках с АУМ^{бер} и АУ^{бер} без замены сорбента, составил 4265 л, при этом общая продолжительность фильтроцикла была 1175 ч. Получены результаты содержания железа, цветности и окисляемости исходной воды и воды, обработанной АУМ^{бер} и АУ^{бер}. Графически представлены данные, а также зависимости эффективности очистки по содержанию железа, цветности и окисляемости исходной воды и воды, обработанной АУМ^{бер} и АУ^{бер}. Так, на рис. 1 показана зависимость эффективности очистки воды по цветности на АУМ^{бер} и АУ^{бер}.

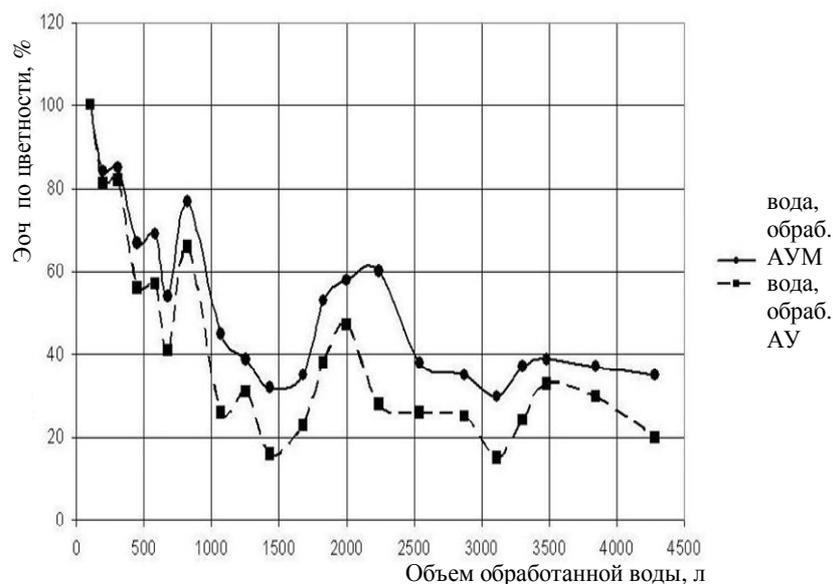


Рис. 1. График зависимости эффективности очистки воды по цветности АУМ^{бер} и АУ^{бер}исх

Результаты, полученные при проведении фильтроциклов по обработке исходной водопроводной воды АУМ^{бер}, позволили определить осредненные показатели эффекта очистки воды по окисляемости при высоте фильтрующего слоя 320 мм и скорости фильтрования 2,5 м/ч.

На основании полученных данных по методу экспертных оценок определен также эффект очистки исходной воды по окисляемости при различной высоте фильтрующего слоя и различных скоростях фильтрования. На рис. 2 графически представлена зависимость эффективности очистки на АУМ^{бер} от скорости фильтрования при различной высоте фильтрующей загрузки.

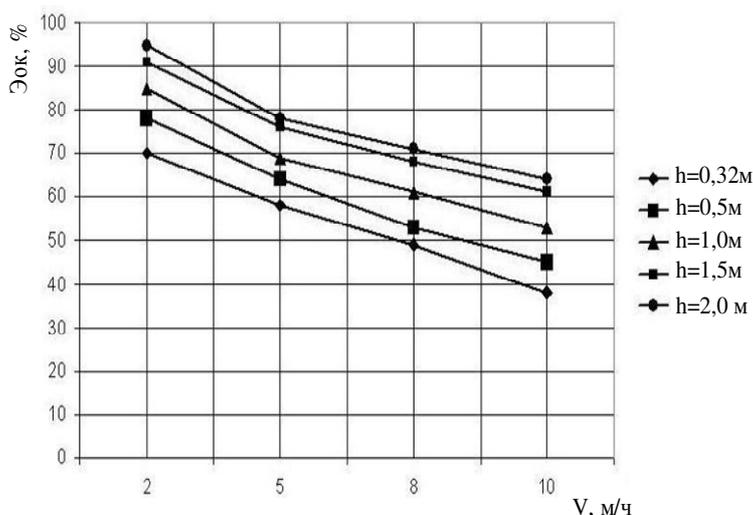


Рис. 2. Эффективность очистки исходной воды по окисляемости на АУМ^{бер} при различной высоте фильтрующей загрузки и скорости фильтрования

Так как грязевые нагрузки исходной обрабатываемой воды невелики, для проведения очистки модифицированными фуллеренами активированными углями, достаточно время контакта воды с сорбентом, меньшее, чем принятое в традиционной фильтрационной обработке воды. При этом эффективное время работы модифицированного фуллеренами активированного угля определяется предъявляемыми требованиями к качеству обработанной воды.

На рис. 3 представлены полученные по методу экспертных оценок зависимости продолжительности фильтроцикла от скорости фильтрования и время контакта обрабатываемой воды с модифицированным фуллеренами активированным углем.

При проведении продолжительного фильтроцикла на колонках с АУМ-бер в качестве пробной регенерации после фильтрования на колонках 3500 л воды была проведена химическая регенерация щелочью КОН 40 %. Результаты показали, что проведенная регенерация щелочью на эффективность очистки влияния практически не оказала. Для регенерации активных березовых углей с целью восстановления их сорбционной емкости был применен

окислитель гипохлорит натрия, вводимый в воду перед подачей на колонки с адсорбентами. Доза активного хлора в воде с гипохлоритом натрия для регенерации определялась экспериментально. Для этого через колонки с АУМ^{бер} и АУ^{бер} было пропущено 160 л исходной водопроводной воды с линейной скоростью 2,5 м/ч для снижения сорбционной емкости углей.

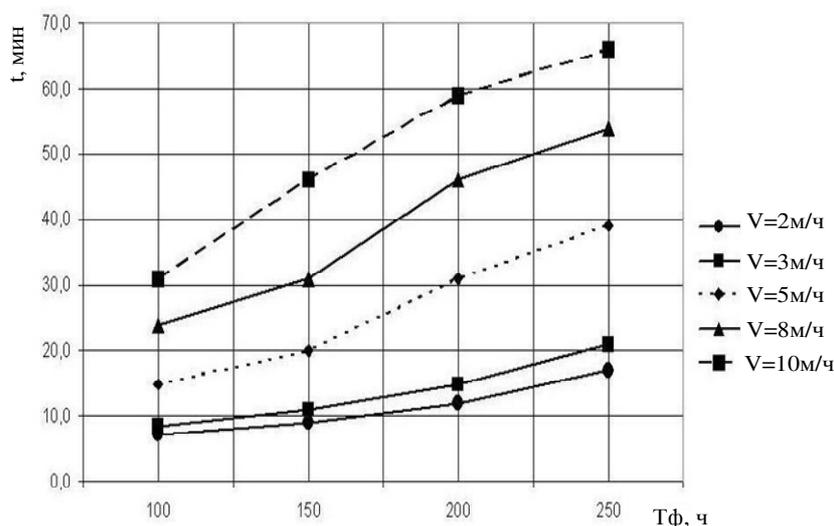


Рис. 3. Продолжительность фильтроцикла при обработке исходной воды АУМ^{бер} при различной скорости фильтрации и времени контакта воды с АУМ^{бер}

Снижение эффекта очистки по окисляемости до 30 % свидетельствовало о необходимости проведения регенерации; затем адсорбенты обрабатывались гипохлоритом натрия с заданной дозой активного хлора; после чего производилась обратная промывка колонок. Доза активного хлора варьировалась от 1 до 70 мг/л. Применение окислителя с малыми дозами активного хлора не оказали влияния на сорбционную емкость загрузки. Показатели качества обрабатываемой воды после регенерации АУМ^{бер} и АУ^{бер} позволили установить, что только после обработки колонок с углями водным раствором гипохлорита натрия с дозой активного хлора 70 мг/л, удалось добиться снижения цветности в водопроводной воде в режиме сорбции по сравнению с результатами ранее проведенных исследований. На рис. 4 и 5 графически представлены результаты исследований эффективности доочистки воды по цветности и содержанию железа общего.

Снижение эффективности очистки, получаемое при пропускании воды с гипохлоритом натрия через фильтрующие колонки, обусловлено окислением гуматов и других органических соединений, задержанных в порах углей на стадии сорбции и их выбросом в фильтрат, что, по сути, является регенерацией отработанных на стадии сорбции углей. Показано, что применение гипохлорита натрия в «классической» окислительно-сорбционной схеме обработки воды является менее эффективным, чем применение этого же реагента для регенерации углей периодически в больших дозах и кратковременно.

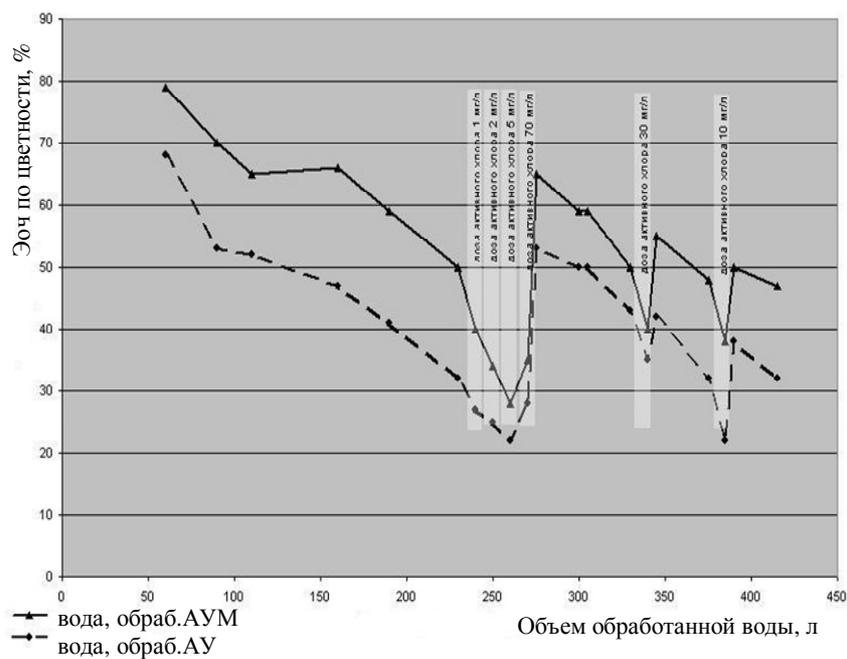


Рис. 4. Эффективность очистки по цветности воды, обработанной АУМ^{бер} и АУ^{бер}исх

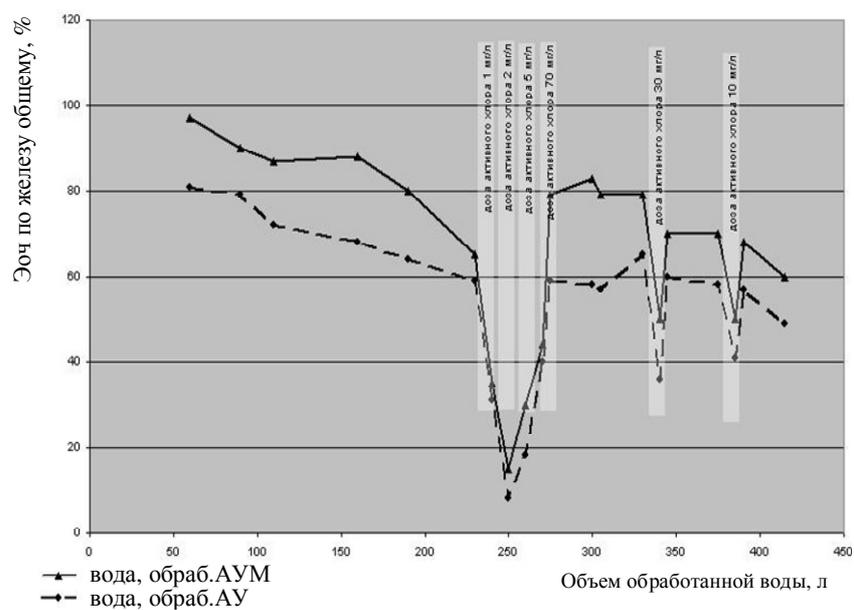


Рис. 5. Эффективность очистки по железу общему в воде, обработанной АУМ^{бер} и АУ^{бер}исх

Известно, что активированные угли представляют собой богатую питательную среду для микроорганизмов, что является причиной невозможности длительного использования углей для доочистки питьевой воды. Вместе с тем, есть данные о наличии бактерицидных свойств фуллеренов [3, 4]. Для определения эффекта очистки воды АУ^{бер} и АУМ^{бер} от возможных бак-

териальных загрязнений проводилось исследование по следующей методике: в исходную водопроводную воду вводился заранее приготовленный раствор, содержащий кишечную палочку; после перемешивания вода подавалась на фильтровальные колонки. Через каждую колонку пропусклось по 5 л воды, содержащей кишечную палочку, затем отбирались пробы, исследуемые кафедрой сорбентов СПбГТУ. Результаты бактериологического анализа (КОЕ), проведенного СПбГТУ: исходная вода – 100 шт/л; вода после АУ^{бер}_{исх} – 460 шт/л; вода после АУМ^{бер} – 5 шт/л.

Также для исследований бактерицидного эффекта АУМ был смоделирован цикл водоочистки: в качестве исходной обрабатываемой воды использовалась вода из реки Фонтанки объемом 30 л, содержащая большое количество бактериальных загрязнений; перед подачей воды на колонки с АУМ^{бер} и АУ^{бер} исходная вода была обработана коагулянтом ($Al_2(SO_4)_3$) и отфильтрована. Содержание бактерий в пробах воды определялось специализированной лабораторией ЗАО “Центр исследования и контроля воды”.

В качестве нормируемых бактериологических показателей были выбраны показатели по СанПиН 2.1.4.1074-01: общее микробное число; общие колиформные бактерии; термотолерантные колиформные бактерии; споры сульфитредуцирующих клостридий; колифаги. Для определения бактериальных загрязнений были отобраны пробы: исходной воды из открытого источника; исходной воды, обработанной коагулянтом и отфильтрованной; воды, обработанной коагулянтом, отфильтрованной и обработанной на колонке с АУМ^{бер}; воды, обработанной коагулянтом, отфильтрованной и обработанной на колонке с АУ^{бер}. Полученные результаты бактериологических исследований подтвердили наличие бактерицидных свойств у АУМ^{бер}, при этом следует отметить, что обработка воды на АУ^{бер} приводит к значительному росту колоний колиформных бактерий, количество которых не поддается определению.

Исследования подтвердили нестабильность качества водопроводной воды и необходимость ее доочистки; показали высокую эффективность использования модифицированных фуллеренами активных углей для доочистки водопроводной воды, загрязненной вследствие прохождения по водопроводным трубам низкого качества, превышающая эффективность доочистки на исходных углях до 30 % по цветности, содержанию железа и окисляемости. Установлено, что регенерация активных углей с применением водных растворов гипохлорита натрия увеличивает их сорбционную активность на 25 %, при этом эффективность очистки водопроводной воды после регенерации гипохлоритом натрия с дозой активного хлора 70 мг/л для модифицированных фуллеренами углеродных адсорбентов на 15–20 % выше, чем для исходных углей. Также подтверждено наличие бактерицидных свойств у АУМ по сравнению с АУ, при этом обработка воды на последних приводит к значительному росту колоний колиформных бактерий,

количество которых не поддается определению. Наличие у АУМ ярко выраженных бактерицидных свойств позволяет рассматривать их как альтернативу импрегнированному серебром активному углю.

Удорожание модифицированного сорбента АУМ по сравнению с исходными активными углями на 25 %, а также недостаточная востребованность данного сорбента в настоящее время, вызывает определенные проблемы, связанные с его массовым производством и делает обоснованными исследования очистки водопроводной воды углеродистыми материалами из местного сырья, имеющими невысокую стоимость. Кроме того, в условиях повышенной вторичной загрязненности исходной водопроводной воды, характерной, например, для некоторых районов СПб, где содержание общего железа в воде достигает 5 мг/л, решение вопросов, связанных с увеличением продолжительности фильтроцикла, является актуальным.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности процесса очистки воды на фильтрующих установках, наряду с разработкой модифицированных загрузок, является создание комплексных фильтрующих загрузок (КФЗ), применяемых в многослойных фильтрах, где в значительной степени повышается грязеемкость или сорбционная емкость загрузки, оказывающие непосредственное влияние на продолжительность фильтроцикла. Таким образом увеличение сорбционного ресурса АУ возможно путем поэтапного осуществления двух ступеней очистки водопроводной воды на фильтрующих установках с КФЗ, где в качестве первой ступени очистки используется углеродистый материал, полученный из высококачественного антрацита, термически обработанного в безвоздушной среде при температуре около 3000 градусов и являющийся по своей сути графитом, в качестве второй ступени – АУ марки БАУ-А.

Предположение об эффективной работе данной КФЗ основано на результатах исследований физико-химических свойств, технологических параметров и оценки эффективности работы графитовой загрузки определенного фракционного состава (например, эффективность очистки по концентрации общего железа составила 99 %, при этом содержание железа в исходной воде составляло 4,7 мг/л, в очищенной воде – менее 0,01 мг/л), позволяющих судить о ее пригодности к использованию в качестве фильтрующей загрузки для первой ступени очистки водопроводной воды.

Определение степени влияния защитной функции графитовой загрузки на адсорбционную емкость сорбционной загрузки АУ (БАУ-А) и на увеличение продолжительности фильтроцикла является предметом лабораторных исследований технологических параметров КФЗ, путем поэтапного фильтрования исходной водопроводной воды, имеющей повышенное содержание железа.

Общие выводы

1. Разработана технология исследования АУМ, основанная на лабораторных сравнительных анализах исходного и модифицированного угля в одинаковых условиях доочистки некондиционной водопроводной воды.

2. Результаты исследований показали, что для доочистки воды модифицирование фуллеренами наиболее целесообразно для березовых активированных углей, имеющих крупнопористую структуру.

3. Установлено, что применение модифицированного фуллеренами активированного березового угля для доочистки водопроводной воды позволяет увеличить до 30 % эффективность очистки по цветности, содержанию железа и окисляемости по сравнению с исходным углем.

4. Разработана оригинальная методика периодической регенерации активированного угля, модифицированного фуллеренами, заключающаяся в применении водных растворов гипохлорита натрия с дозой активного хлора 70 мг/л при снижении эффекта очистки исходной воды по окисляемости до 30 %. При этом исследования показали, что регенерация гипохлоритом натрия для модифицированных фуллеренами углеродных адсорбентов на 15–20 % выше, чем для исходных углей.

5. Изучены бактерицидные свойства активированного угля, модифицированного фуллеренами, при доочистке водопроводной воды. Подтверждено наличие бактерицидных свойств у АУМ по сравнению с АУисх, так же показано, что обработка исходной воды на последних приводит к значительному росту колоний колиформных бактерий, количество которых не поддается определению.

6. Предложены пути решения вопросов, связанных с увеличением продолжительности фильтроцикла, являющихся актуальными в условиях повышенной вторичной загрязненности исходной водопроводной воды требующие дальнейших исследований.

Список литературы

1. Грун Н. А. Доочистка водопроводной воды активированным углем, модифицированным фуллеренами : дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2013. 122 с.
2. Ким А. Н., Грун Н. А., Романова Ю. В. Совершенствование сорбционной дообработки водопроводной воды // Вода и экология. 2014. № 3 (59). С. 4–20.
3. Березкин В. И., Викторский И. В., Вуль А. Я., Голубев Л. В., Петрова В. Н., Хорошко Л. О. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 7.
4. Грун Н. А., Ким А. Н. Исследование активированного угля, модифицированного фуллеренами, применяемого для кондиционирования водопроводной воды // Вестник гражданских инженеров. 2010. № 2 (23). С. 146–150.
5. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода // УФН. 1995. № 9.
6. Керл Р. Ф., Смоли Р. Э. Фуллерены // В мире науки. 1991. № 12.
7. Ким А. Н., Грун Н. А. Проблемы кондиционирования водопроводной воды, пути их решения // Методы повышения ресурса городских инженерных инфраструктур : сборник материалов IV международного семинара / ХГТУСА. Харьков, 2010.

8. Ким А. Н., Грун Н. А., Мурашев С. В. Дообработка водопроводной воды на фильтрах с сорбционной загрузкой, модифицированной фуллеренами // *Материалы конференции, посвященной памяти академика РАН и РААСН Сергея Васильевича Яковлева*. СПб., 2010. 80 с.
9. Никонова В. Ю. Получение, свойства и применение модифицированных фуллеренами адсорбентов : дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2008. 119 с.
10. Самонин В. В., Маракулина Е. А. Адсорбционные свойства фуллеренсодержащих материалов // *ЖФХ*. 2002. Т. 76, № 5. С. 888–892.
11. Самонин В. В., Никонова В. Ю., Ким А. Н., Грун Н. А. Модифицирование активных углей фуллеренами и их исследование в процессах кондиционирования водопроводной воды в режиме сорбция-регенерация // *Известия СПбГТУ*. 2010. № 8 (34).
12. Самонин В. В., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А. Влияние модифицирующих фуллереновых добавок на бактерицидные свойства активированных углей // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. № 2. С. 59–62.
13. Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А., Шевкина А. Ю. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб. : Наука, 2009. 271 с.
14. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М., 2002. 76 с.

УДК 621.58

ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В УСЛОВИЯХ МНОГОЛЕТНЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

Н. Ю. Сапрыкина, П. В. Яковлев

Астраханский инженерно-строительный институт (Россия)

В статье представлена математическая модель температурного поля грунтового массива в период многолетней эксплуатации геотермальных тепловых насосов. Представлены графические модели температурного фона грунта, выполненные в программе Matlab.

Ключевые слова: *математическая модель, геотермальная скважина, температурное поле, грунтовый массив, температурный фон грунта, тепловой насос, многолетняя эксплуатация, ресурсосбережение, энергосбережение.*

The article presents a mathematical model of the temperature field in the soil mass during long-term use of geothermal heat pumps. Is a graphical model of soil temperature background made in the program Matlab.

Keywords: *mathematical model, geothermal wells, the temperature field, ground array background soil temperature, heat pump, long-term operation, resource conservation, energy saving.*