

УДК 627.16

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Ю.Л. Сколубович, Е.Л. Войтов, А.Ю. Сколубович

Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет

Рассмотрен сорбционный метод очистки подземных вод от органических примесей. Представлены результаты экспериментальных исследований.

Ключевые слова: очистка, железо, марганец, подземные воды, органические примеси.

Содержание железа, марганца в воде большинства подземных источников водоснабжения населенных мест Тюменской, Омской, Новосибирской, Кемеровской, Иркутской областей, Красноярского, Алтайского краев, республик Саха (Якутии) и Бурятия в несколько раз превышает нормативные показатели. Во многих подземных водоисточниках превышаются предельно-допустимые концентрации (ПДК) по жесткости, перманганатной окисляемости, цветности, содержанию сероводорода, метана, фенолов, нефтепродуктов, нитратов, хлоридов, сульфатов, и других загрязняющих веществ природного и техногенного происхождения.

В составе органических веществ, комплексно характеризующихся показателем перманганатной окисляемости, существенную роль играют фенолы. Наличие фенолов в повышенных концентрациях в подземных водах, их высокая окисляемость является следствием процессов минерализации растительных остатков, что наблюдается на заболоченных территориях, распространенных в большей части Сибирского федерального округа [1].

Фенолы попадают также со сточными водами предприятий коксо- и нефтехимической промышленности, органического синтеза и др. в поверхностные водоемы, а затем – в связанные с ними подземные водоисточники

При наличии фенолов в воде побочным продуктом хлорирования воды для питьевого водоснабжения являются галогенированные фенолы, в частности хлорфенол и др.

Распространенным методом очистки воды от растворенных органических соединений является сорбция на активных углях.

Адсорбция фенола, хлороформа, их смеси, анилина, формальдегида, хлорфенола на исследованных марках активных углей имеет сходный характер, поэтому в исследованиях процесса сорбционной очистки акцент сделан на удалении фенола из подземных вод, а другие

органические примеси в связи с их большим разнообразием рассмотрены как сопутствующие основному компоненту – фенолу.

Ранее выполненные исследования позволили предварительно определить марки активных углей, позволяющих обеспечить достаточный эффект очистки при минимальных затратах [1]. Основные физико-химические характеристики исследуемых углей представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики и параметры пористой структуры активных углей

Наименование показателя	Марки активных углей				
	АГ-3	КАД-М	АГ-ОВ-1	F-200	
Насыпная плотность, г/дм ³	454	448	531	374	
Прочность, %	75	60	70	75	
Удельная поверхность, м ² /г	800-820	841	1097	766	
РН водной вытяжки	7,9	7,6	7,8	7,8	
Объем пор, см ³ /г	Микро	0,26	0,26-0,29	0,32	0,39
	Мезо	0,09	0,04-0,06	0,12	0,12
	Макро	0,55	0,3-0,35	0,36	0,4
Адсорбционная активность по йоду, % (в зерне)	60	80	65	65	
Форма гранул	Цилиндр	Неправильной формы	Цилиндр	Неправильной формы	

Комплексная оценка адсорбционных параметров исследованных активных углей позволила расположить их по эффективности извлечения фенола в равновесных условиях в ряд: F-200 > АГ-ОВ-1 > АГ-3 > КАД-М. Однако при рекомендациях для внедрения в практику водоснабжения необходимо учитывать и экономические соображения: стоимость сорбента, потери угля при регенерации, близость доставки. В связи с этим из рассмотренных активных углей для использования в водоподготовке населенных пунктов Сибири можно рекомендовать углеродный сорбент АГ-ОВ-1, т. к. это вид активного угля, полученный на ПО «Сорбент» (г. Пермь), оптимально сочетает хорошо развитую поверхность с максимальным наличием мезо-, микропор и хорошие сорбционные свойства. Потери этой марки угля при регенерации невелики (составляют примерно 5%), в сочетании с относительно невысокой стоимостью. По сорбционным качествам активный уголь марки F-200 лучше, но его высокая стоимость и расходы по доставке из Бельгии ограничивают его применение.

Для расчета сорбционных фильтров необходимо знать объем сорбента, обеспечивающий очистку воды с содержанием фенола в исходной воде C_0 до требуемой концентрации $C_{пр} = 0,001$ мг/дм³. Требуемый объем сорбента зависит от статических, кинетических и динамических характеристик, а также от технологических требований к конструкции фильтра. Таким образом, основными элементами оптимизации сорбционного фильтра являются: марка угля (его гранулометрический состав и параметры адсорбции), скорость фильтрования, обеспечивающая требуемый эффект очистки, высота слоя загрузки, определяемая технологическими и конструктивными параметрами сооружений, время работы загрузки.

Продолжительность защитного действия загрузки t , рабочая высота слоя загрузки L_0 и другие технологические параметры определяются по уравнениям (1) – (9) [2; 3]:

$$\sqrt{t} = \sqrt{k_{Г} / V} \cdot \sqrt{L} - b \sqrt{k_{Г} / \beta} \quad (1)$$

где t – время работы слоя длиной L , с; V – средняя скорость потока, м/с; L – длина слоя сорбента, м; β – коэффициент внешнего массообмена, с⁻¹; $k_{Г}$ – коэффициент Генри, который рассчитывается по формуле

$$k_{Г} = \frac{a_p \cdot \rho}{C_p}, \quad (2)$$

где a_p – величина равновесной адсорбции, ммоль/г; ρ – насыпная плотность угля, г/см³; C_p – равновесная концентрация фенола в растворе, ммоль/дм³.

$$L_0 = L \frac{t_p - t_{np}}{t_p - (1 - \varphi) \cdot (t_p - t_{np})}, \quad (3)$$

где t_p и t_{np} – время появления фенола за слоем загрузки концентрации проскока фенола, равной $0,95C_0$ и $0,05C_0$ соответственно; φ – фактор симметричности выходной кривой.

Длина неиспользованного слоя находится по формуле:

$$h = L_0 \cdot \varphi \quad (4)$$

Скорость перемещения рабочей зоны, м/с :

$$u = \frac{V \cdot C_p}{a_0 + C_p}, \quad (5)$$

Потеря времени защитного действия:

$$\tau_0 = K \cdot h, \quad (6)$$

где K – коэффициент защитного действия, определяется по формуле:

$$K = 1/u, \quad (7)$$

где u определяется по формуле (5).

Продолжительность работы неподвижного плотного слоя адсорбента в колонне до проскока описывается уравнением Шилова

$$\theta = K \cdot (L - h) = K \cdot L - \tau_0, \quad (8)$$

Количество воды, очищенной до проскока загрязнений в фильтрат в колонне периодического действия (m^3) рассчитывается в соответствии с выражением:

$$W_{np} = V \cdot S \cdot [(a_0 / V \cdot C_p) \cdot L - \tau_0], \quad (9)$$

где S – площадь фильтра, m^2 .

Экспериментальные исследования сорбционного метода очистки подземных вод проведены в лабораторных и полупроизводственных условиях на насосно-фильтровальных станциях г.г. Зеленогорска, Кемерово и Промышленная, Ягуновская, Кедровка Кемеровской области, г. Новосибирска (Академгородок) Новосибирской области, г. Северска Томской области. Полупроизводственные установки на всех станциях представляли собой фильтрационные колонны, загружаемые активными углями различных марок. Кроме того, применялось и дополнительное оборудование, связанное с моделированием и расчетом отдельных сооружений технологической схемы очистки подземных вод. Так, например, в Новосибирском Академгородке были применены короткие колонки, моделирующие отдельные фильтрующие слои скорого фильтра, что позволило определить прочностные свойства осадка по слоям фильтра и определить его оптимальные конструктивные и технологические параметры.

На водоочистной станции г. Зеленогорска исследования эффективности использования объема сорбционных загрузок и продолжительности их работы до регенерации при очистке подземных

вод от фенола проводились на двух колонках диаметром 50 мм и высотой 3 м. По высоте колонки были оборудованы пробоотборниками. На колонки, работающие параллельно, но в разных режимах, подавалась одинаковыми дозированными расходами через бак-дозатор фильтрованная вода из производственных скорых фильтров. Одна из колонок работала в режиме неподвижного слоя, другая – в режиме периодического перемешивания путем промывки.

Колонки были загружены активным углем АГ-ОВ -1. Среднее содержание фенола за период исследований было равно 0,0019 мг/л. Скорость фильтрования составляла 10 м/ч. Продолжительность фильтроцикла фиксировалась по ухудшению качества очищенной воды до 0,001 мг/л по содержанию фенола.

Исследования, проведенные в течение полутора лет непрерывной работы колонок, позволили получить параметры, необходимые для расчета и разработки рекомендаций по эксплуатации производственных ныне действующих сорбционных фильтров.

Расчеты, выполненные по формулам с использованием параметров, полученных экспериментально на фильтрационных колонках, показали, что при фильтровании через неподвижный слой сорбционной загрузки эффективно используется 50–70% высоты слоя (рис. 1–2). Остальной объем сорбционной загрузки не участвует в работе фильтра. При полном использовании сорбционной загрузки возможно значительное (до 50%) увеличение продолжительности работы сорбционных фильтров. Для увеличения рабочего объема сорбционной загрузки необходимо ее периодическое перемешивание. Перемешивание осуществлялось путем ежесуточной обратной водяной промывки сорбционной загрузки активного угля. Результаты исследования представлены графиками на рис. 3.

По результатам исследований определено, что при периодическом перемешивании сорбционной загрузки рабочий объем слоя увеличился до 93% от общего объема загрузки, в то время как при неподвижном слое загрузки полезный объем загрузки составил около 70%. По результатам исследований рекомендована интенсивность подачи воды – 14 л/(с·м²).

Определены основные параметры промышленных сорбционных фильтров:

- марка угля – АГ-ОВ-1;
- скорость фильтрования – 8 м/ч;
- высота слоя загрузки – 2 м;
- время работы до регенерации – 1 год;
- периодичность промывки (перемешивания) загрузки – 1 раз в 7 дней;
- интенсивность промывки – 14 л/(с·м²).

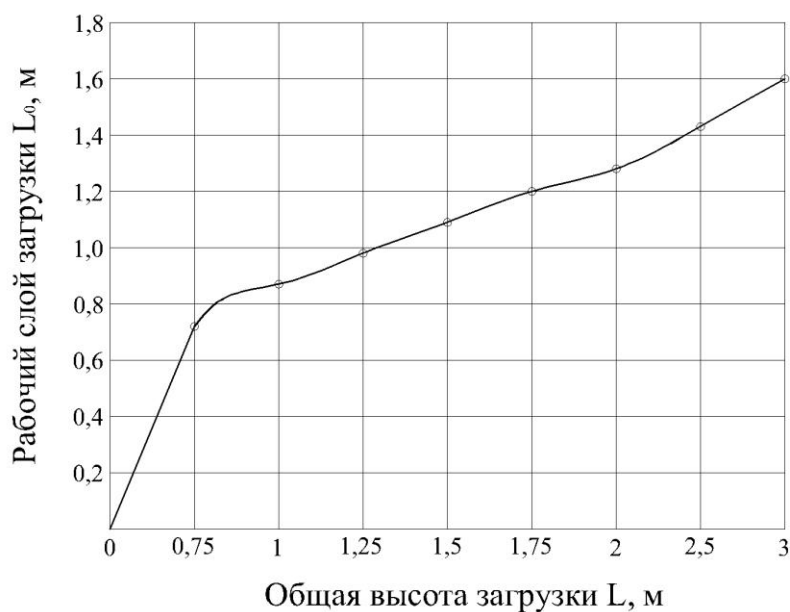


Рис. 1. Зависимость высоты рабочего слоя от общей высоты загрузки сорбента при адсорбции фенола из воды

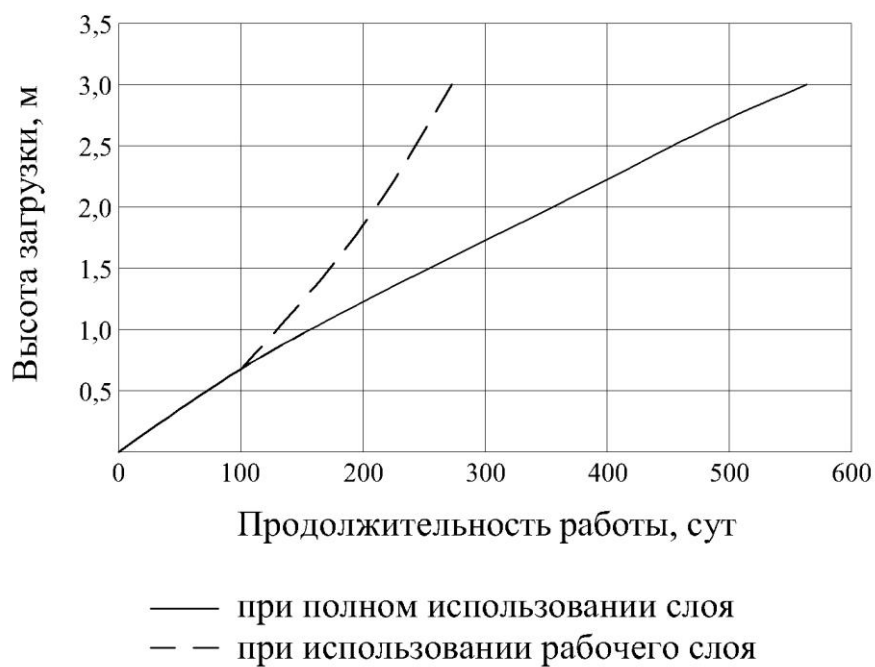


Рис. 2. Зависимость продолжительности работы сорбционного фильтра от высоты используемого слоя

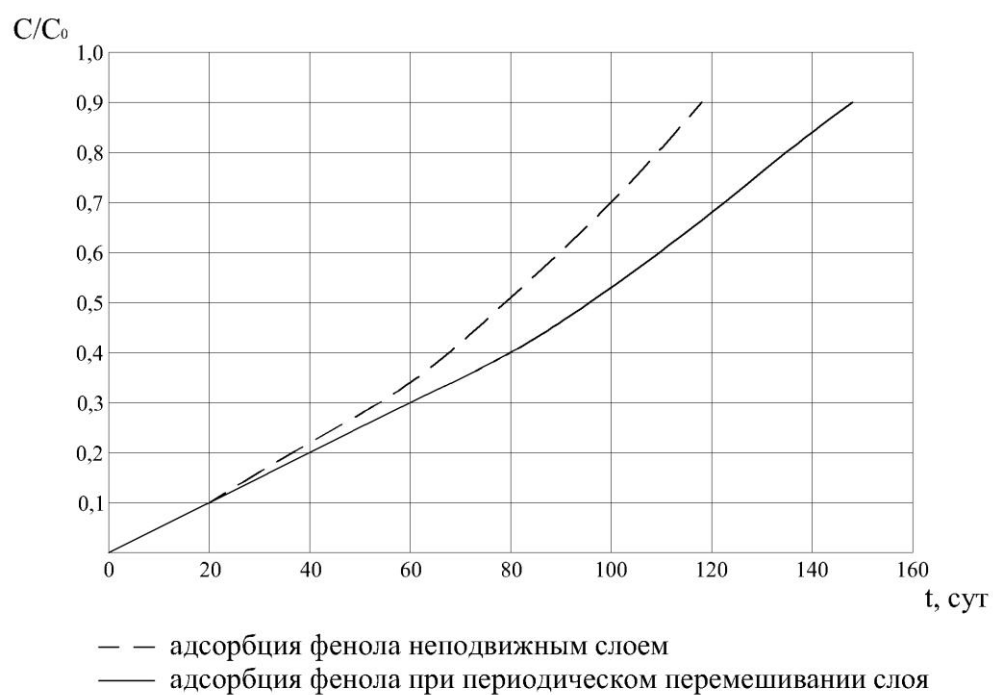


Рис. 3. Зависимости эффективности очистки от продолжительности непрерывной работы сорбционных фильтров

Таблица 2.

Результаты исследований эффективности сорбционной очистки подземной воды на полупроизводственных установках

Место и год проведения исследований	Этапы очистки воды	Усредненные показатели качества очищаемой подземной воды									
		CO ₂ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л	Mn ²⁺ , мг/л	Жесткость, мг-экв./л	Мутность, мг/л	Цветность, градусы	Окисляемость, мг O ₂ /л	Нефтепродукты, мг/л	Фенол	
1. г. Кемерово 1996 г.	Фильтрование на СФ	13	0,07	0,03	7,3	0,5	7,9	2,1	0,09	0,0010	
	Сорбция на УСФ	4	0,03	0,01	6,2	0,2	2,9	1,0	0,05	0,0005	
2. р.п. Зеленогорский Кем.обл. 1997 г.	Фильтрование на СФ	5	0,04	0,02	7,2	0,7	5,0	3,1	0,08	0,0009	
	Сорбция на УСФ	0	0,02	0,01	6,3	0,3	2,8	1,2	0,04	0,0003	
3. р.п. Промышленная Кем.обл. 1998 г.	Фильтрование на СФ	0	0,09	0,16	6,6	0,5	15,0	1,8	0,04	0,0018	
	Сорбция на УСФ	0	0,03	0,08	6,5	0,1	8,0	1,0	0,02	0,0010	
4. п. Кедровка Кем.обл.1999 г.	Фильтрование на СФ	0	0,08	0,03	5,6	0,5	12,0	2,2	0,07	0,0017	
	Сорбция на УСФ	0	0,03	0,02	5,5	0,1	6,8	1,1	0,03	0,0009	
5. п.ш. Ягуновская Кем.обл.2001 г.	Фильтрование на СФ	0	0,08	0,14	7,5	0,2	3,5	2,3	0,06	0,0008	
	Сорбция на УСФ	0	0,05	0,08	7,0	0,1	1,8	1,0	0,03	0,0003	
6. г. Новосибирск 2006 г	Фильтрование на СФ	9	0,19	0,19	4,8	0,2	3,5	2,2	0,02	0,0010	
	Сорбция на УСФ	3	0,06	0,09	4,6	0,1	1,9	1,0	0,01	0,0004	

Условные обозначения: СФ - скорый фильтр; УСФ - сорбционный фильтр.

Эффективность сорбционного метода очистки подземных вод подтверждена результатами испытаний полупроизводственных установок на станциях водоподготовки г.Новосибирска (Академгородок), г. Кемерово и нескольких поселков Кемеровской области (табл. 2).

Сорбционная ступень очистки воды от органических соединений и тяжелых металлов с оптимальными параметрами внедрена в технологической схеме производства экологически чистой воды "Хрустальная" (г.Кемерово – 1996 г.), на водоподготовительных сооружениях р.п. Зеленогорский (1997 г.), р.п. Промышленная (1998 г.), п. Кедровка (1999 г.), п.ш.Ягуновская (2001 г.), ДФГУП «Мечта» р.п. Промышленная (2003 г.) в Кемеровской области.

В процессе работы сорбционных фильтров требуется периодическая их регенерация (через 1 – 2 года). Для восстановления сорбционной способности активных углей рекомендуется известный способ термической регенерации, обеспечивающий восстановление сорбционной емкости на 90–98%.

ВЫВОДЫ

1. Для очистки природных вод, содержащих микроколичества химических и органических и биогенных веществ, наиболее универсальным и экономически целесообразным является сорбционный метод с использованием активных углей.
2. В связи с постоянным присутствием химических веществ в водах большинства рек Сибири наиболее надежным в санитарно-гигиеническом отношении и технически оправданным является применение зернистых активных углей в качестве загрузки сорбционных фильтров.
3. Установлены закономерности адсорбции фенола на сорбентах различного типа при фильтровании. Определены и рекомендованы наиболее рациональные марки сорбентов для применения в технологии подготовки питьевой воды из поверхностных и подземных источников Сибири (АГ-3 и АГ-ОВ-1 соответственно).
4. Обоснован метод увеличения продолжительности работы сорбционной загрузки за счет ее периодического перемешивания, позволяющий повысить эффективность работы сорбционной ступени на 25–30%.
5. Для подготовки высокоцветных вод, содержащих устойчивые металлоорганические комплексы, не удаляемые предварительным окислением, коагулированием, осветлением и сорбцией, на заключительном этапе очистки целесообразно применение окислительно-сорбционной очистки с введением в обрабатываемую воду рас-

творя перманганата калия с дозой до 5 мг/л в фильтрованную воду перед сорбционным фильтром.

6. По результатам исследований рекомендованы параметры работы и загрузки сорбционных фильтров.

Список литературы

1. Сколубович Ю.Л., Краснова Т.А. Использование подземных вод Кузбасса для питьевого водоснабжения. М.: Изд-во «Спутник+». 2001. 104 с.
2. Сколубович Ю.Л. Подготовка питьевой воды из подземных источников. Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). 2008. 188 с.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.

STUDY ON TREATMENT OF GROUNDWATER OF ORGANIC IMPURITIES

J.L. Skolubovich, E.L. Voitov, A.J. Skolubovich

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)

The article describes the method of sorption treatment of groundwater from organic impurities. The results of experimental studies

Keywords: Cleaning, iron, manganese, groundwater, organic impurities

Об авторах:

СКОЛУБОВИЧ Юрий Леонидович – доктор технических наук, профессор, ректор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: rector@sibstrin.ru

ВОЙТОВ Евгений Леонидович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: voitovel@ya.ru

СКОЛУБОВИЧ Алексей Юрьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: skolubovicha@mail.ru