

Изобретение относится к засыпке для очистки питьевой воды с применением сорбционных материалов, содержащих активированный уголь и предназначено для получения питьевой воды.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является засыпка для получения питьевой воды [1].

Известная засыпка для получения питьевой воды состоит из смеси активированного угля, карбоксильного катионита в Na^+ -форме, сильноокислотного сульфокатионита в H^+ -форме, сильноосновного анионита в HCO_3^- -форме, сильноокислотного сульфокатионита в Ag^+ -форме при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Активированный уголь	9-23
Карбоксильный катионит в Na^+-форме	48-58
Сильноокислотный сульфокатионит в H^+-форме	14-18
Сильноосновной анионит в HCO_3^--форме	8-12
Сильноокислотный сульфокатионит в Ag^+-форме	0,2-6

Недостатком прототипа является дороговизна и многокомпонентность с оставляющих засыпки. Кроме того, изобретение по прототипу недостаточно эффективно очищает питьевую воду от органических и хлорорганических соединений. Это обусловлено тем, что в засыпке по прототипу доля активированного угля, обеспечивающего сорбцию органических и хлорорганических соединений, составляет 9-23 мас. %.

В основу изобретения поставлена задача упростить и удешевить засыпку для очистки питьевой воды при одновременном повышении эффективности очистки воды от органических и хлорорганических соединений, а также сохранении ее микробиологических показателей в пределах нормативных показателей.

Поставленная задача решается за счет того, что засыпка для очистки питьевой воды, включающая активированный уголь, согласно настоящему изобретению, дополнительно содержит фосфат титана при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Фосфат титана, в пересчете на титан	1,8-7,1
Активированный уголь	Остальное

Опытным путем нами установлено, что:

1. При отсутствии в активированном угле фосфата титана или его введении в активированный уголь в количестве менее 1,8% (в пересчете на титан) санитарно-бактериологические показатели качества воды (табл.2), контактирующей с сорбентом, не отвечают нормативно допустимым требованиям ГОСТ 2874-73.

2. Вводить в активированный уголь фосфат титана в количестве, превышающих 7,1 % (в пересчете на титан), нецелесообразно по двум причинам.

Во-первых, снижается пористость импрегнированного угля и, тем самым, понижается его адсорбционная активность по органическим и хлорорганическим примесям.

Во-вторых, было установлено, что фосфат титана распределяется не только в порах активированного угля, но и на его поверхности. Причем под воздействием воды фосфат титана, находящийся на поверхности активированного угля, пептизируется. При этом в воде (табл.2) обнаруживаются фосфатионы, в количествах превышающих нормативно допустимые (ГОСТ 2874-73).

Достижимый технический- результат, получаемый в изобретении можно объяснить следующим.

Фосфат титана является неорганическим катионообменником, селективно сорбирующим ионы тяжелых металлов (медь, цинк, кадмий, свинец и др.), а также радионуклиды цезия, урана, тория и др. [Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М., Мир, 1966, 188 с; Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа циркония. М., Энергоатомиздат, 1983, 110 с].

Фосфат титана является практически нерастворимым соединением, поэтому его введение в активированный уголь осуществляют путем многостадийной обработки активированного угля водорастворимыми соединениями титана и фосфора (5+). В качестве первых обычно используют водные растворы титана четыреххлористого, сульфата или нитрата титанила, а в качестве соединений фосфора (5+) – фосфорную кислоту или ее соли натрия, калия или аммония. Последовательность обработки активированного угля исходными реагентами не имеет существенного значения.

При проведении электронно-микроскопических исследований нами установлено, что фосфат титана, образованный путем пропитки активированного угля растворами четыреххлористого титана и фосфорной кислоты, представляет сфероидальные образования с размером 2-4 мкм. Последние образуют конгломераты, которые преимущественно заполняют макропоры угля.

Микропористая структура импрегнированного активированного угля отличается от структуры исходного угля. Так, объем микропор ($V_{\text{ми}}$), объем сорбционного пространства (V_s) и размер микропор ($r_{\text{эф.}}$) уменьшаются с ростом содержания введенного фосфата титана. Уменьшение микропор приводит к увеличению сродства импрегнированного активированного угля к органическим и хлорорганическим соединениям с малым размером молекул, например к хлороформу ($d_{\text{кр.}} = 0,49 \text{ нм}$) и четыреххлористому углероду ($d_{\text{кл.}} = 0,69 \text{ нм}$).

Таким образом, при использовании в качестве засыпки импрегнированного активного угля, содержащего фосфат титана в количестве 1,8-7,1 мас. % (в пересчете на титан), решаются следующие задачи:

1) обеспечивает эффективную очистку воды от органических и хлорорганических соединений (хлороформ 74-100%, четыреххлористый углерод 84-100%);

2) микробиологические показатели качества воды сохраняются в пределах нормативных значений (ОМО < 100 КОЕ/см³, БГКП < 3 КОЕ/дм³);

3) обеспечивает эффективную очистку воды от соединений тяжелых металлов, например, меди на 39-100%;

4) удешевляются засыпка и устройство, так как в них отсутствует серебро и его соединения;

5) упрощается сборка устройства, так как в качестве засыпки используется один материал - импрегнированный фосфатом титана активированный уголь.

Ниже приводит конкретные примеры выполнения заявляемого изобретения.

Пример 1. Активированный уголь КАУ-1 (ДСТУ 2335-93 "Вугілля активне КАУ і КАУ-М. Технічні умови") обрабатывают водным раствором четыреххлористого титана, а затем водным раствором фосфорной кислоты. Импрегнированный уголь отмывают дистиллированной водой до pH 7,0 и сушат.

Содержание фосфата титана в импрегнированном активированном угле задают или путем изменения концентрации четыреххлористого титана в водном растворе, или путем изменения его объема (при постоянной концентрации соли титана).

Конкретное содержание фосфата титана (в пересчете на титан) в образцах импрегнированного угля составляет (мас.%): 1,2 (образец 1), 1,8 (образец 2), 3,8 (образец 3), 6,2 (образец 4), 7,1 (образец 5) и 8,2 (образец 6).

В табл.1 представлена микропористая структура импрегнированного и исходного углей, показывающая, что при введении в уголь КАУ 6,2 и 8,2% фосфата титана (в пересчете на титан) объем микропор ($V_{\text{ми}}$) падает на 0,48 и 31,8% соответственно, а удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) импрегнированного угля в первом случае растет и падает во втором. Размер микропор ($r_{\text{эф}}$) в импрегнированном угле меньше, чем в исходном угле. Он соизмерим с размерами молекул органических и хлорорганических примесей, присутствующих в питьевой воде.

Примеры 2-8. В шесть стеклянных колонок, имитирующих бытовой фильтр марки "Джерельце-1", помещают засыпку из импрегнированного активного угля (обр. 1-7) в количестве 9 г каждого. Для очистки питьевую воду (г. Киев) подают через входное отверстие колонки со скоростью 2 дм /мин (в пересчете на бытовой фильтр "Джерельце-1").

Объем пропущенной через стеклянную колонку воды составляет 90 дм³ или в пересчете на бытовой фильтр марки "Джерельце-1" - 2800 дм³.

Конкретное содержание фосфата титана (в пересчете на титан) в засыпке в примерах следующее, мас.%: пример 2 - 1,2; пример 3 - 1,8; пример 4 - 3,8; пример 5 - 6,2; пример 6 - 7,1; пример 7 - 8,2.

Для сравнения в седьмую колонку помещают засыпку из угля КАУ (пример 8), не содержащего фосфата титана.

Санитарно-бактериологические показатели качества воды определяют по ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая" и представляют в табл.2.

Из представленных в табл.2 данных видно, что при отсутствии в засыпке фосфата титана (пример 8) или при его малом содержании (пример 2) санитарно-бактериологические показатели качества пропущенной через засыпку воды не отвечают нормативным требованиям, а при содержании, превышающем 7,1% (пример 7), обработанная вода не отвечает нормативным требованиям по фосфатам.

Пример 9. Засыпку в количестве 400 г из импрегнированного активированного угля (обр.3), содержащего фосфат титана в количестве 3,8% (в пересчете на титан) помещают в бытовой фильтр марки "Джерельце-1". Через входное отверстие фильтра подают питьевую воду (г. Киев) для очистки со скоростью 2 дм /мин. Отбор обработанной воды проводят ежедневно по 12 дм³ (санитарная потребность в питьевой воде семьи из трех человек). Качество пропущенной воды по физико-химическим и санитарно-бактериологическим показателям контролируют в усредненных пробах: 1-3, 49-51, 499-501, 999-1001, 2499-2501, 2999-3001 и 3999-4001 дм³.

Физико-химические и санитарно-бактериологические показатели качества пропущенной через засыпку в бытовом фильтре марки "Джерельце-1" водопроводной воды, определенные по ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая", представлены в табл.3-5.

В табл.3 представлены физико-химические нормы и показатели качества исходной и очищенной (3500 дм³) воды.

В табл.4 показана динамика изменения содержания органического углерода, хлороформа, четыреххлористого углерода и меди в исходных и очищенных пробах воды.

В табл.5 представлена динамика изменения санитарно-бактериологических показателей качества исходной и очищенной воды по предлагаемому изобретению.

Как видно из приведенных данных (табл.2-5), только засыпка, состоящая из активированного угля, импрегнированного фосфатом титана в количестве 1,8-7,1 мас.% (в пересчете на титан), обеспечивает эффективную очистку воды от органических и хлорорганических соединений, а также сохраняет ее микробиологические показатели в пределах нормативных значений. Следует особо подчеркнуть, что микробиологические показатели качества очищенной воды соответствуют нормативным значениям даже в конце ресурса бытового фильтра. Кроме того, предлагаемая засыпка позволяет доочистить питьевую воду от примесей тяжелых металлов (медь, цинк и др.). Использование предлагаемой засыпки позволяет упростить и удешевить очистку питьевой воды.

Пример 10. Засыпку в количестве 320 г из импрегнированного активированного угля (обр.2), содержащего фосфат титана в количестве 1,8% (в пересчете на титан) помещают в бытовой фильтр марки "Gold Water". Через входное отверстие фильтра подают питьевую воду (г.Одесса) со скоростью 60 дм³/ч. Общий объем пропущенной воды составляет 3000 дм³ при ежедневном пропуске воды от 120 до 300 дм³.

В табл.6 представлены показатели качества исходной (2500-3000 дм³) и очищенной по примеру 10 воды.

Эффективность бытового фильтра марки "Gold Water" с засыпкой из импрегнированного активированного угля, содержащего 1,8% фосфата титана, в отношении очистки водопроводной воды от органических антропогенных загрязнителей составляет для:

Нефтепродуктов от 100 до 59,2%;

ГСС от 80,7 до 60,0%;

Окисляемости от 71,3 до 54,5 %;

Пестицидов от 98,0 до 80,0%.

Пример 11. С целью установления пригодности использования заявляемой засыпки в экстремальных ситуациях, в том числе в регионах с экологически неблагоприятной обстановкой, в районах экологических катастроф, засыпку в фильтре марки "Gold Water" дополнительно "нагружают" примесями железа, ГСС, E.coli, Ps.aeruginosa и мезофильными микроорганизмами.

Концентрация ионов железа в модельном растворе, которым трижды "нагружают" фильтр (после пропускания 650 дм³, 1350 дм³ и 2300 дм³ одесской водопроводной воды), составляет 2,6-3,5 мг/дм³ (8-12 ПДК). В очищенной воде не выявлено превышения концентрации железа выше ПДК, вплоть до завершения периода испытаний, т.е. очистки 3000 дм³ водопроводной воды.

Концентрация ГСС (по сумме хлороформа и четыреххлористого углерода при их соотношении 9:1) в модельном растворе, которым трижды "нагружают" фильтр (после пропускания 750 дм³, 1430 дм³ и 2500 дм³ одесской водопроводной воды), составляет 0,75-1,1 мг/дм³ (7,5-11 ПДК). В очищенной воде не выявлено превышения концентрации ГСС, вплоть до завершения периода испытаний.

"Нагрузку" фильтра модельным раствором, содержащим выделенные из водопроводной воды и "подрощенные" в термостате E.coli, Ps.aeruginosa и мезофильные микроорганизмы в концентрациях, соответственно, 10(2)/дм³ - 10(2)/дм³ - 10(2)/см³, микробиологические показатели соответствуют нормативным значениям.

Полученные в примере 11 результаты свидетельствуют о том, что заявляемая засыпка пригодна для использования в фильтрах для доочистки питьевой воды в экстремальных ситуациях.

Таблица 1

Образец	V _{ми} , см ³ /г	V _с , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	r _{эф} , нм
4	0,413	0,502	920	0,56
5	0,283	0,356	565	0,50
Исходный уголь	0,415	0,527	875	0,60

Таблица 2

Образец	Микробная обсемененность, (ОМО) число микроорганизмов в 1 см ³ воды	Индекс БГК, число бактерий группы кишечных палочек в 1 дм ³ воды	Содержание полифосфатов (фосфатов), мг/л
Норма по ГОСТ 2874-82	100	< 3	3,5
Вода исходная	86	< 3	0,2±0,02
Вода, пропущенная через засыпку:			
Примеры:			
2	150	23	0,2±0,02
3	98	<3	0,2±0,02
4	54	< 3	0,6±0,04
5	47	<3	0,9±0,06

Продолжение табл. 2

Образец	Микробная обсемененность, (ОМО) число микроорганизмов в 1 см ³ воды	Индекс БГК, число бактерий группы кишечных палочек 1 дм ³ воды	Содержание полифосфатов (фосфатов), мг/л
Примеры:			1,6±0,11
6	31	< 3	3,6±0,24
7	40	<3	0,2±0,02
8	1400	2380	

Таблица 3

Показатель	Норма ГОСТ 2874-82	Исходная вода	Очищенная вода, пример 9
Запах, балл	2	2	0
Привкус, балл	2	0	0
Цветность, град	20	25	18±0
Мутность, мг/дм ³	1,5	0,8	0,5±0
Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /дм ³		4,24	3,42±0,07
Азот аммиачный, мг/дм ³	2,0	0,15	0,12±0,008
Азот нитритный, мг/дм ³	3,3	0	0
Азот нитратный, мг/дм ³	45,0	1,35	1,2±0,01
Органический углерод, мг/дм ³		4,0	2,8±0,5
pH	6,0-9,0	7,4	7,2±0
Железо общее, мг/дм ³	0,3	0,12	0,07±0
Общая жесткость, ммоль/дм ³	7,0	5,5	5,5±0,03
Хлориды, мг/дм ³	350	19,88	19,8
Сульфаты, мг/дм ³	500	32,0	31,6±0,3
Цинк, мг/дм ³	5,0	0,2	0,16±0,009
Медь, мг/дм ³	1,0	0	0
Свинец, мг/дм ³	0,03	0	0
Остаточный хлор, мг/дм ³	0,8-1,2	0,71	0
Полифосфаты, мг/дм ³	3,5	0,15	0,5±0,04

Таблица 4

Наименование пробы воды	Объем пропущенной воды, дм ³	Органический углерод, мг/дм ³	Хлороформ, мкг/дм ³	Четыреххлористый углерод, мкг/дм ³	Медь, мг/дм ³
Исходная	1	2,1	33,0	0	0,020
Очищенная		0	0	0	0
Исходная	50	5,4	88,0	2,1	0,025
Очищенная		1,4	0	0,1±0	0,005±0
Исходная	500	5,9	100,0	1,9	0,020
Очищенная		1,0	26,0±1,9	0,3±0,05	0,005±0

Продолжение табл. 4

Наименование пробы воды	Объем пропущенной воды, дм ³	Органический углерод, мг/дм ³	Хлороформ, мкг/дм ³	Четыреххлористый углерод, мкг/дм ³	Медь, мг/дм ³
Исходная	1000	4,6	69,0	1,2	0,002
Очищенная		0,2	9,2±0,6	0,05±0	0
Исходная	2500	4,3	0	0	0,015
Очищенная		1,7±0,05	0	0	0,009±0
Исходная	3000	4,2	0	0	0
Очищенная		2,7±0,7	0	0	0
Исходная	4000	5,7	0	0	0
Очищенная		4,7±1,08	0	0	0
Норма [1]			30	3	
Норма [2]			60	6	

Примечания. 1. Руководство по контролю качества питьевой воды. – ВОЗ. – Женева, 1986, – т.1, – 106 с.

2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения: СанПиН № 4630-88, М., 1988, – 69 с.

Таблица 5

Наименование пробы воды	Объем пропущенной воды, дм ³	ОМО, КОЕ/см ³	Индекс БГКП, КОЕ/дм ³
Исходная	1000	20	< 3
Очищенная		39±15	< 3
Исходная	1500	58	< 3
Очищенная		15±5	< 3
Исходная	3000	70	< 3
Очищенная		93±3	< 3
Исходная	3500	32	< 3
Очищенная		16±3	< 3
Исходная	4000	13	< 3
Очищенная		25±9	< 3

Таблица 6

Показатель	Норма ГОСТ 2874-82	Исходная вода	Очищенная вода, пример 10
Цветность, град	20	17/25*)	9/11
Мутность, мг/дм ³	1,5	0,50/1,48	0,12/0,9
Остаточный хлор, мг/дм ³	0,8-1,2	0,40/0,55	0,10/0,18
Железо общее, мг/дм ³	0,3	0,03/0,25	0/0,11
Медь, мг/дм ³	1,0	0/0,05	0/0,02
Свинец, мг/дм ³	0,03	0/0,02	0/0,01
Марганец, мг/дм ³	0,1	0/0,10	0/0,02

Показатель	Норма ГОСТ 2874-82	Исходная вода	Очищенная вода, пример 10
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,3	0/0,24	0/0,08
Галогенсодержащие соединения (ГСС), мг/дм ³	0,1	0,056/0,15	0,024/0,11

Примечание. *) – в числителе – минимальные значения исследуемых показателей; в знаменателе – максимальное значение исследуемых показателей, определенные для интервала 2500–3000 дм³ воды.