

На правах рукописи

ТИХОМИРОВА
Анастасия Дмитриевна

**ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БАКТЕРИЦИДНЫМИ АГЕНТАМИ**

Специальность: 05.23.04 - водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Самонин Вячеслав Викторович

Официальные оппоненты: **Клушин Виталий Николаевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д. И.
Менделеева», (г. Москва),
профессор кафедры промышленной экологии;

Решняк Валерий Иванович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Государственный университет
морского и речного флота имени адмирала С.
О. Макарова», (г. Санкт-Петербург),
заведующий кафедрой химии и экологии

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Вологодский государственный университет»**

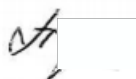
Защита состоится 17 октября 2017 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.223.06 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4, зал заседаний диссертационного совета (аудитория 219).

Тел./факс: (812) 316-58-72 Email: rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте <http://dis.spbgasu.ru/specialtys/personal/tihomirova-anastasiya-dmitrievna>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук,
доцент



Пухкал Виктор Алексеевич

I ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Актуальной проблемой современного общества является охрана окружающей среды и здоровья человека. Современная экологическая обстановка не позволяет использовать воду в питьевых целях без предварительной водоподготовки. Важной задачей технологии водоподготовки является удаление всех потенциально опасных примесей, способных нанести вред здоровью человека. В связи с этим в последние годы активно внедряются сорбционные технологии в процессы очистки воды, позволяющие устранять широкий спектр загрязняющих веществ.

Наибольшее распространение в представленной области получил активированный уголь (АУ), использование которого позволяет извлекать из воды органические примеси, удалять остаточный хлор, а также улучшать органолептические свойства воды.

АУ находит применение в процессах водоподготовки на станциях доочистки воды (Южная водопроводная станция (блок К-6), ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»), в бытовых сорбционных фильтрах (кассеты фильтрующие сменные для фильтров «Аквафор», «Барьер») для доочистки водопроводной воды, а также может быть использован в устройствах очистки воды малой производительности (переносные портативные фильтры).

В ходе эксплуатации в слое АУ могут накапливаться микроорганизмы в случае их поступления на стадию сорбционной очистки и проникновения в пористую структуру адсорбента. При этом сорбция органических веществ в пористой структуре способствует развитию микрофлоры в адсорбенте, что приводит к биообрастанию загрузки и, как следствие, ухудшению бактериологического состава воды на выходе с фильтра.

Перспективным направлением для устранения такого неблагоприятного эффекта и продления срока службы адсорбентов и сорбционных фильтров является применение сорбентов, импрегнированных бактерицидной добавкой. Наиболее распространенной такого рода добавкой является серебро. Механизм действия серебра на микрофлору обусловлен выходом его ионов в воду при концентрациях, превышающих его ПДК в воде, что придает ей значительную бактерицидность и оказывает негативное подавляющее воздействие на микрофлору желудочно-кишечного тракта человека.

Вышеперечисленные факты послужили причиной поиска альтернативных применению серебра компонентов, иммобилизованных на АУ, для подавления жизнедеятельности бактерий в водных средах.

Степень разработанности темы исследования. Основанием для исследований, проводимых в работе, явились работы российских и зарубежных ученых, изучавших методы доочистки питьевой воды, связанные с использованием различных материалов, оказывающих бактерицидное действие на микроорганизмы в водной среде: В. Л. Драгинский, Л. А. Кульский, В. П. Герасименя, Д. Г. Дерябин, К. Н. Генералова, В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, Ю. А. Феофанов, Б. Г. Мишуков, В. Н. Клушин, В. И. Решняк, С. М. Чудновский, Г. В. Андриевский, С. В. Ширинкин, А. Н. Ким, И. А. Тарковская и др.

Проведенный аналитический обзор свидетельствует об отсутствии опыта применения модифицированных углеродных сорбентов, альтернативных сереброросодержащему АУ, в области водоподготовки. При этом выявлен ряд бактерицидных добавок, неиспользованных ранее в качестве модифицирующего агента АУ, для повышения его способности к глубокой очистке водных сред.

Цель исследования заключается в разработке способа глубокой очистки воды углеродными адсорбентами, модифицированными бактерицидными агентами.

Задачи исследования:

1 Выбор наиболее эффективных бактерицидных добавок для получения модифицированного углеродного адсорбента и разработка методики их нанесения на АУ.

2 Определение влияния модифицирующей добавки на обеззараживающие и сорбционные свойства АУ.

3 Анализ особенностей процесса очистки воды на модифицированном углеродном адсорбенте.

4 Изучение обеззараживающего эффекта модифицированных материалов под действием света с различными характеристиками в условиях повышенного бактериального загрязнения воды.

Объектом исследования являлась вода, обогащенная клетками бактерий культуры *Escherichia coli* (*E. coli*).

Предметом исследования является способ глубокой очистки питьевой воды с применением модифицированного АУ.

Научная новизна заключается в следующем:

1 На основании экспериментальных микробиологических исследований исходного и модифицированного углей в статических условиях показано, что АУ, модифицированный красителем бриллиантовым зеленым (БЗ), обладает высокой бактерицидной активностью в отношении *E. coli* в воде.

2 Установлено, что введение в АУ микроконцентраций (0,001 % масс.) красителя не приводит к смыву агента из адсорбента в количествах, превышающих ПДК при взаимодействии с водной средой, при этом обеспечивая снижение фекального загрязнения воды более, чем на 97 %.

3 Нанесение красителя БЗ на АУ позволяет сохранять сорбционные характеристики материала, придавая ему дополнительные обеззараживающие свойства.

4 Установлена оптимальная концентрация фуллеренов для получения АУ, обладающего способностью подавлять микроорганизмы в водной среде, составляющая 0,004 % масс.

5 В результате исследований эффективности применения модифицированного материала в динамических условиях установлено, что АУ, импрегнированные как красителем БЗ, так и фуллеренами, обладают лучшими обеззараживающими свойствами по сравнению с немодифицированным и сереброросодержащим АУ.

6 Показано, что степень очистки воды от бактерий можно повысить путем изменения освещенности материалов, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами.

Теоретическая значимость работы заключается в составлении наиболее полного представления о процессе подавления жизнедеятельности бактериальных клеток посредством модифицированного активированного угля и выделении факторов, влияющих на данный процесс.

Практическая значимость состоит в следующем:

- разработан экономически эффективный способ совершенствования технологии подготовки питьевой воды с использованием углеродного сорбента, модифицированного красителем БЗ и фуллереном, для глубокой очистки воды от бактериальной микрофлоры в присутствии органических примесей;

- достигнута высокая эффективность работы материала по подавлению микрофлоры в водной среде, содержащего оптимальное количество фуллерена равное 0,004 % масс., на 35 % превышающая эффективность АУ, содержащего иное количество фуллеренов;

- установлено увеличение в два раза ресурса фильтра на основе АУ, модифицированного красителем БЗ, в сравнении с фильтрующей загрузкой АУ, импрегнированного серебром, в условиях бактериального загрязнения (на примере *E.coli*) очищаемой воды до 3000 КОЕ/см³.

- выявлено, что модифицирование АУ красителем БЗ позволяет полностью очищать воду с общим микробным числом равным 120 КОЕ/см³ в отношении микробиологического показателя и предотвращает биообрастание загрузки фильтра.

Результаты работы явились частью реализации задания №2014/191 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (Код проекта НИР № 678), а также использованы в рабочих программах дисциплин для подготовки бакалавров по направлению «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Материалы исследования испытаны и рекомендованы к внедрению компанией ООО «Инновации Строительных Решений» (Акт испытаний от 08.09.2016).

Методология и методы исследования. В основу работы положено импрегнирование АУ различными добавками с их размещением на активной поверхности сорбента, что дает возможность придавать ему дополнительные свойства с целью расширения спектра применения. Данное модифицирование осуществляется за счет химического связывания агента с активными группами на поверхности сорбента, либо за счет физического взаимодействия модификатора и пористой структуры материала.

Большая часть экспериментальных данных была получена посредством проведения микробиологических исследований с использованием воды, обогащенной *E. coli*, а также воды из природных источников. В работе применялись классические методы анализа сорбционных характеристик модифицированных материалов и определения показателей качества воды.

В диссертации представлены результаты научно-исследовательских работ, полученные автором лично и в сотрудничестве с научными работниками кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ).

Положения, выносимые на защиту:

- модифицирование АУ красителем БЗ придает материалу бактерицидную активность в отношении *E. coli* в воде;
- введение микроконцентраций (0,001 % масс.) красителя в пористую структуру сорбента не приводит к выходу агента в водную среду в количествах, превышающих ПДК, при этом обеспечивая снижение содержания бактерий в воде более, чем на 97 %;
- модифицирование АУ красителем БЗ придает материалу обеззараживающие свойства, сохраняя сорбционные характеристики АУ, с достижением более глубокой степени очистки воды;
- сравнительными исследованиями модифицированных материалов установлено, что оптимальное содержание фуллеренов в АУ, эффективно подавляющем микроорганизмы в водной среде, составляет 0,004 % масс.;
- экспериментально показано, что АУ, импрегнированные как красителем БЗ, так и фуллеренами, обладают лучшими обеззараживающими свойствами в динамических условиях испытаний по сравнению с немодифицированным и серебросодержащим АУ;
- показана возможность повышения степени очистки воды от бактерий, путем изменения освещенности АУ, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами.

Область исследования соответствует требованию паспорта научной специальности ВАК 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов, пункт 5 «Методы обеззараживания и кондиционирования природных и сточных вод, обеспечивающие санитарно-гигиенические, токсикологические и эпидемиологические требования, технологические схемы и конструкции используемых сооружений, установок и аппаратов», пункт 7 «Применение коагулянтов, флокулянтов, катализаторов, сорбентов и других реагентов для очистки сточных и природных вод, обработки шламов и осадков».

Степень достоверности и апробации результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались в рамках ряда конференций (включая международные и всероссийские): IV Международная научная конференция «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012 г.); Научно-практические конференции, посвященные 184-й, 185-й, 186-й, 187-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2012, 2013, 2014, 2015 гг.); VIII, IX, X, XI Всероссийские олимпиады молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, СПбГУТД, 2012, 2013, 2014, 2015 гг.); III, IV, V, VI научно-технические конференции молодых ученых (с международным участием) «Неделя науки СПбГТИ(ТУ)» (Санкт-Петербург,

СПбГТИ(ТУ), 2013, 2014, 2015, 2016 гг.); XV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, Клязьма, 2013 г.); Научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Эволюция и революции в методологии химии и химических технологий» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2014 г.); I, II Всероссийские конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, Клязьма, 2014, 2015 гг.); Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 110-летию со дня рождения Т. Г. Плаченова (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2014 г.).

Результаты научных исследований отмечены Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга и субсидированы в рамках Конкурса грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и научных институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга (Дипломы Правительства Санкт-Петербурга серия ПСП №14510, 2014 г. и серия ПСП №15684, 2015 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК. Материалы исследования вошли в учебное пособие и внедрены в учебный процесс. В автореферате приведены основные научные публикации по теме исследования.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав с выводами по каждой главе, заключения и списка литературы из 182 наименований, 2 приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 33 рисунка.

Во введении отражены актуальность разрабатываемой темы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены сорбционные методы очистки питьевой воды с использованием АУ и его модифицированных форм. Представлены сведения о соединениях, способных выступать в качестве модифицирующих агентов для углеродных сорбентов, с целью придания им дополнительных обеззараживающих свойств. Определены цель и задачи исследования.

Вторая глава представляет информацию о методиках модифицирования АУ (марки – АКУ, АГ-3, NWC) добавками (красители, фуллерены) по различным схемам получения материалов. Рассмотрены методы оценки сорбционных характеристик модифицированных АУ, методики анализа их обеззараживающей способности по отношению к штамму бактерий *E. coli* в заданных условиях.

В третьей главе рассмотрены обеззараживающие свойства модифицирующих добавок по отношению к микрофлоре воды (на примере *E. coli*). Проводится выбор оптимальной методики нанесения модификатора, а также его содержания на пористом носителе, обеспечивающих максимальный обеззараживающий эффект.

В четвертой главе описаны особенности протекания процесса водоподготовки на модифицированных АУ. Установлены зависимости

изменения бактерицидной активности модифицированных материалов от вида пористой структуры модифицируемого АУ и качества очищаемой воды.

В пятой главе рассматривается возможность повышения эффективности обеззараживающих свойств материалов под действием светового излучения. Выявлено, что модифицирующие добавки обладают фотосенсибилизирующими свойствами. Продемонстрирована зависимость обеззараживающего эффекта, создаваемого модифицированными материалами, в водной среде от освещенности исследуемой системы.

В заключении приведены основные выводы по итогам выполненных исследований.

II ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1 На основании экспериментальных микробиологических исследований исходного и модифицированного углей в статических условиях показано, что АУ, модифицированный красителем БЗ, обладает высокой бактерицидной активностью в отношении *E. coli* в воде.

В результате рассмотрения ряда красителей, обладающих бактерицидной активностью, был выявлен наибольший обеззараживающий эффект в случае нанесения на углеродный сорбент красителя БЗ (рисунок 1).

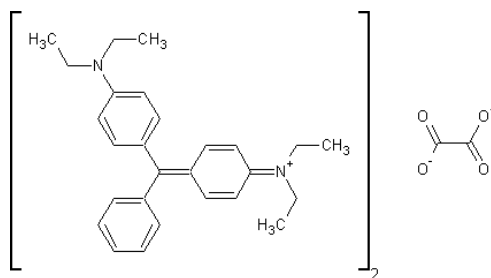


Рисунок 1 – Структурная формула красителя БЗ

Нанесение красителя БЗ на АУ, для получения материала с наиболее выраженными обеззараживающими свойствами при минимальном содержании добавки, целесообразно проводить по схеме, представленной на рисунке 2.

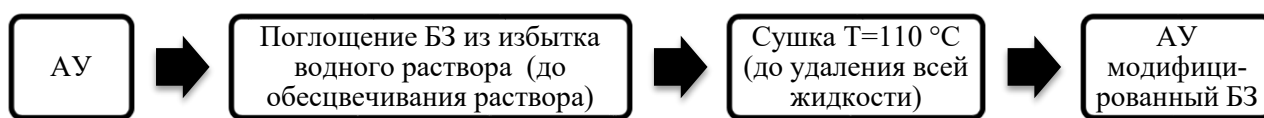
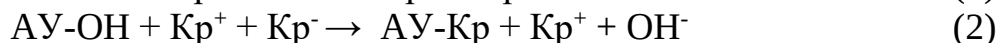


Рисунок 2 – Схема получения АУ, модифицированного красителем БЗ, по методике поглощения агента из водного раствора

Ввиду высокой каталитической способности АУ, краситель БЗ способен в присутствии сорбента диссоциировать на ионы. В водной среде согласно электрохимической теории Фрумкина внешнюю поверхность АУ покрывают ионы гидроксила. При распаде красителя образуется ион оксалата, который в

результате ионного обмена вытесняет часть гидроксил-ионов и притягивается к поверхности АУ.



Учитывая, что поверхность бактериальных клеток носит отрицательный заряд, можно предположить, что катион красителя притягивается к молекуле, вытесняя атомы водорода из жизненно важных центров бактерии.

При этом осуществляется частичное присоединение атомов водорода к поверхности АУ, что в итоге приводит к перезарядке его поверхности. Также не исключается скопление бактериальных клеток вдоль поверхности (положительно заряженной) АУ, как и в случае немодифицированного образца, однако за счет добавки происходит подавление жизнедеятельности бактерий, что обеспечивает более качественный обеззараживающий эффект.

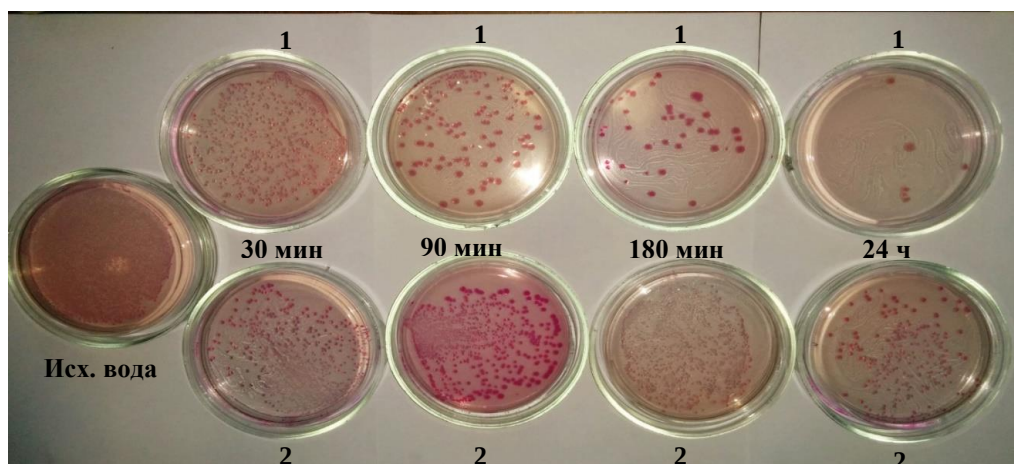
Кроме того, из литературных источников известно, что красители, в частности и БЗ, обладают фотосенсибилизирующими свойствами. После поглощения фотона с энергией $h\nu$ молекула красителя возбуждается и переходит из основного состояния S_0 сначала в синглетное $^1S^*$, а потом в триплетное возбуждённое состояние $^3S^*$ (реакция 3). Затем происходит взаимодействие с молекулой кислорода (реакция 4), в результате которой образуется синглетный кислород.



Молекула кислорода в возбуждённом состоянии чрезвычайно активна и способна окислять жизненно важные соединения в мембранах бактериальных клеток (например, белки). Ввиду малого радиуса и, как следствие, локальности действия синглетного кислорода, вероятно, эффект достигается за счет взаимного притяжения положительно заряженного сенсибилизатора (краситель) и отрицательно заряженной поверхности бактерий.

В работе преимущественно проводились исследования с АУ марки АКУ - дробленный кокосовый АУ, поставщик ООО «Аквафор», производство Индия. Эффективность обеззараживающих свойств образца АКУ(БЗ) оценивалась в сравнении с немодифицированным АКУ в статических условиях в режиме перемешивания (рисунок 3).

Отношение навески АУ к объему исследуемой воды, обогащенной бактериями, составляло 1 г к 50 см³. Полученные результаты отражены на рисунке 3, из данных которого можно сделать вывод об увеличении обеззараживающей способности модифицированного материала при интенсивном взаимодействии с очищаемой средой. Продемонстрированный эффект вызван диффузионными процессами, обеспечивающими более тесный контакт бактериальных клеток и обеззараживающего агента. При этом видно, что настоящий результат не был бы достигнут при отсутствии добавки в структуре АУ, о чем свидетельствует незначительное снижение числа микроорганизмов в воде при использовании немодифицированного образца.



1 – АКУ(БЗ); 2 – АКУ_{исх}

Рисунок 3 – Микробиологические исследования в статических условиях (режим перемешивания, $C_0 = (4000 - 7000) \text{ КОЕ/см}^3$)

2 Установлено, что введение в АУ микроконцентраций (0,001 % масс.) красителя не приводит к смыву агента из адсорбента в количествах, превышающих ПДК при взаимодействии с водной средой, при этом обеспечивая снижение фекального загрязнения воды более, чем на 97 %.

При фотометрическом анализе смыва красителя (в соответствии с пределом обнаружения методики определения) при содержании его на АУ 0,001 % масс. было отмечено, что концентрация красителя в промывном растворе не превышала $6 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$, что ниже ПДК красителей в воде. При увеличении вводимой концентрации красителя до 0,01 % масс. было выявлено загрязнение отфильтрованной воды красителем, что недопустимо для материала, нацеленного на применение в водоподготовке, в связи с чем концентрация 0,001 % масс. была выбрана как оптимальная и достаточная для получения безопасного для человека АУ с обеззараживающими свойствами.

Способность подавлять жизнедеятельность бактерий образца АКУ(БЗ) оценивалась в сравнении с контрольным образцом – АУ, импрегнированный серебром (0,1 % масс., поставщик ООО «Аквафор») в статических условиях при отношении навески АУ к объему исследуемой воды, обогащенной бактериями, 1 г к 50 см^3 (рисунок 4). Проведенные исследования показали, что в равных условиях испытаний обеззараживающие свойства образца АКУ(БЗ) проявляются эффективнее, чем в случае использования образца, содержащего серебро.

Кроме того, было выявлено и показано на рисунке 5, что образец, модифицированный БЗ, подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*) на 80 % вплоть до концентрации бактерий 25000 КОЕ/см^3 , что превышает работу немодифицированного АУ на 60 %. При этом стоит отметить, что вода, подходящая к стадии сорбционной очистки в реальных условиях будет содержать в разы меньшее количество микроорганизмов. В ходе проведения микробиологического анализа материалов в статических условиях по отношению к микрофлоре воды из природного источника (оз. Долгое, г. Санкт –

Петербург, содержание бактерий 100 ± 10 КОЕ/см³) было выявлено, что при пониженных концентрациях способность модифицированного материала подавлять жизнедеятельность микроорганизмов составляет 100 %, что соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01. При этом немодифицированный АУ снизил концентрацию бактерий лишь на 90 %.

В работе была проведена оценка влияния цветности и жесткости воды на бактерицидную активность материалов, а также проанализировано влияния разрабатываемых материалов на данные показатели. Гумат натрия, используемый для получения модельных растворов с различной цветностью, служит источником бактериального загрязнения воды, что явилось причиной снижения обеззараживающих свойств образцов с увеличением цветности очищаемой воды. При этом надо отметить, что использование материала, модифицированного БЗ, позволяет уменьшать цветность воды эффективнее на (10 – 30) %, чем уголь без введенной добавки.

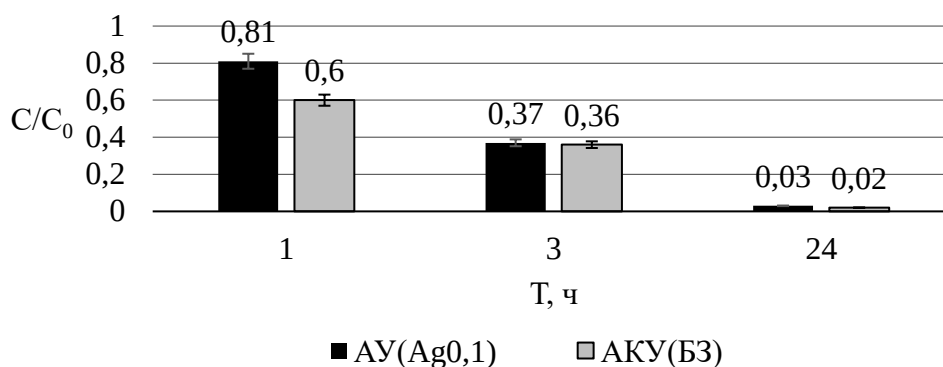


Рисунок 4 – Анализ обеззараживающей способности материалов в статических условиях ($C_0 = (3700 - 4500)$ КОЕ/см³)

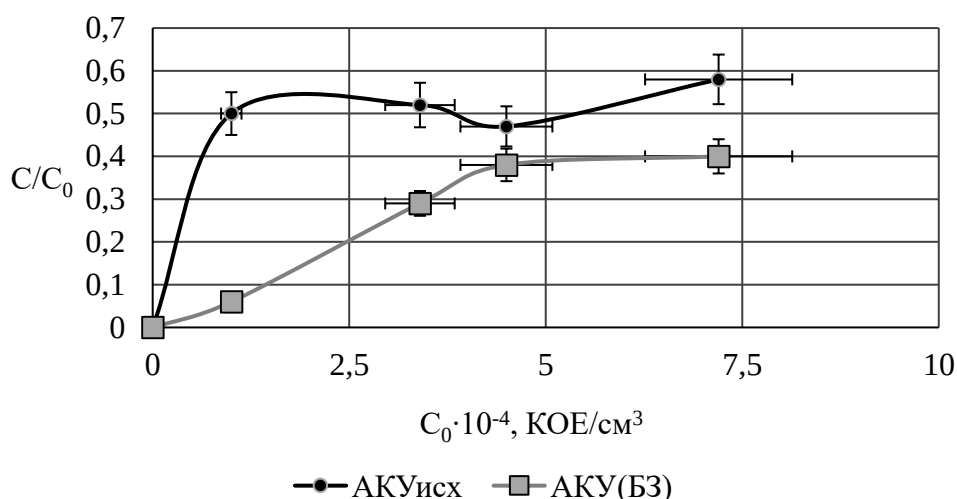


Рисунок 5 – Зависимость изменения обеззараживающих свойств модифицированного материала от исходного содержания бактерий в воде (время экспозиции 24 ч)

В ходе экспериментов с модельными растворами различной жесткости (создаваемых с помощью хлорида кальция) было выявлено, что при соответствии жесткости нормам СанПиН 2.1.4.1074-01 (7 – 10) мг-экв/дм³ эффективность модифицированного образца выше в сравнении с исходным АУ. При уровне жесткости воды свыше 10 мг-экв/дм³ обеззараживающий эффект постепенно ослабевает, что может быть обусловлено ингибированием процесса колонизации бактериальных клеток, вызванным увеличением концентрации ионов кальция.

В таблице 1 показано изменение показателей качества воды, взятой из р. Фонтанки (г. Санкт-Петербург, содержание бактерий 1800±200 КОЕ/см³) после взаимодействия с исследуемыми материалами. Было установлено, что жесткость воды остается неизменной – 11 мг-экв/дм³. При этом наблюдалось снижение цветности в случае образца АКУ(БЗ) на 11 %. Как видно из таблицы 1 в области значений показателей цветности и жесткости, незначительно превышающих ПДК, эффективность представленных образцов проявляется в равной степени, как и в исследованиях с водой, искусственно обогащенной бактериями.

Таблица 1 – Показатели качества воды, взятой из р. Фонтанки до и после взаимодействия с образцами АУ

Образцы	Цветность, град	Жесткость, мг-экв/дм ³	C/C ₀	
			Т, ч	
			1	24
Исходная вода	45,0±4,5	11,0±1,6	-	-
АКУ _{исх}	45,0±4,5	11,0±1,6	0,53±0,05	0,28±0,05
АКУ(БЗ)	40,0±4,0	11,0±1,6	0,27±0,03	0,08±0,01

3 Нанесение красителя БЗ на АУ позволяет сохранять сорбционные характеристики материала, придавая ему дополнительные обеззараживающие свойства.

Для оценки изменения сорбционных характеристик АУ были проанализированы предельный объем сорбционного пространства (W_s), адсорбционная активность по йоду (I_2) и по метиленовому голубому (МГ) модифицированных АУ. Результаты свидетельствуют о незначительном влиянии добавки на микро- и мезопористую структуру сорбента. В случае образца АКУ(БЗ) отмечается снижение W_s и МГ на 4 % в сравнении с исходным АУ, а также некоторое увеличение I_2 на 7 %.

Краситель БЗ наносился на АУ различных марок (таблица 2) после чего оценивались обеззараживающие свойства полученных образцов в статических условиях в режиме перемешивания (рисунок 6). Зависимости рисунка 6 демонстрируют, что модифицирование угля АГ-3 дает возможность достигнуть меньшего обеззараживающего эффекта, чем в случае угля АКУ. Вероятно, это связано с более активным поглощением бактерий АУ марки АГ-3 ввиду наличия

большого объема макропор, в которые способны проникать бактерии, и, как следствие, ослаблением взаимодействия бактерий и модификатора. В случае АУ марки NWC отмечается в целом низкая способность к поглощению бактерий (на основании зависимости для немодифицированного образца), в связи с чем обеззараживающий эффект при введении добавки проявляется с меньшей силой, в сравнении с другими марками АУ.

Таблица 2 – Характеристики АУ

Марка угля	Размер частиц, US Mesh	Насыпная плотность, г/см ³	W _S , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _Σ , см ³ /г	E, кДж/моль	МГ, мг/г
АКУ	12х40	0,46 – 0,53	0,41	0,31	0,11	0,30	0,72	23,8	250
АГ-3	7х14	0,48 – 0,50	0,36	0,49	0,10	0,26	0,85	19,4	240
NWC	6х12	0,48 – 0,52	0,63	0,26	0,16	0,47	0,89	20,7	240

Ввиду способности угольных фильтров удалять из воды растворенные органические примеси, проводилась оценка влияния заполнения пористой структуры АУ органическими соединениями (α) на обеззараживающие свойства модифицированного АУ (рисунок 7). АУ подвергался загрязнению раствором, содержащим: бензол, фенол, хлороформ (общая концентрация органики составила $40,0 \pm 0,1$ мг/дм³) и выдерживались в данной среде при нормальных условиях в течение заданных промежутков времени для достижения различной степени отработки АУ, которая отслеживалась по изменению I_2 и МГ. Эффективность бактерицидных свойств загрязненных образцов оценивалась в статических условиях по отношению к воде, содержащей 15000 ± 1800 КОЕ/см³.

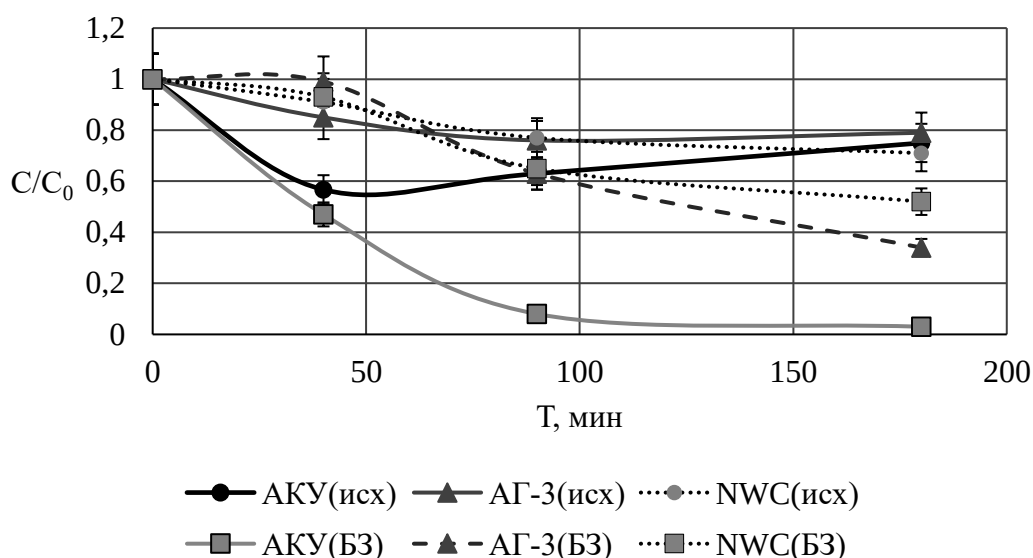


Рисунок 6 – Кинетические зависимости процесса обеззараживания воды в статических условиях с использованием модифицированных АУ различных марок ($C_0 = (2000 - 3000)$ КОЕ/см³)

Зависимости, представленные на рисунке 7, показывают, что АУ с введенными бактерицидными агентами, несмотря на частичную отработку по органическим веществам, превышают по эффективности обеззараживания работу немодифицированного АУ в отношении бактериального загрязнения.

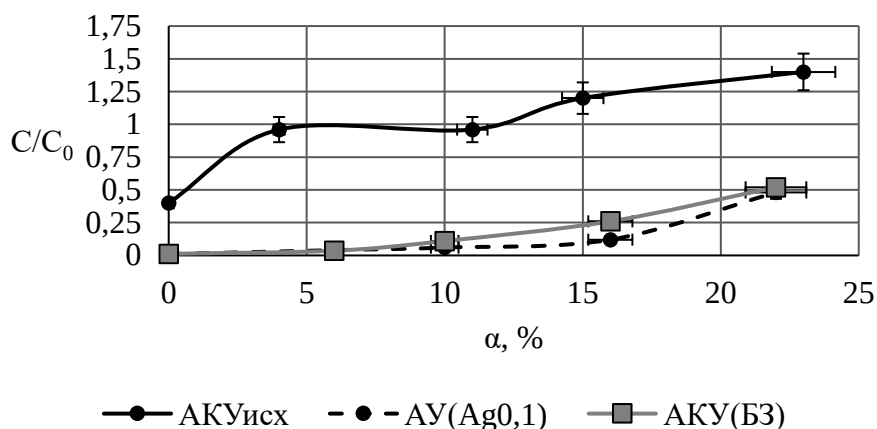


Рисунок 7 – Зависимость изменения бактерицидной активности модифицированных материалов от степени заполнения пористой структуры АУ органическими веществами

Показано, что увеличение степени отработки немодифицированного материала приводит к постепенному снижению его бактерицидных свойств, связанному с более интенсивным размножением бактерий на АУ с адсорбированными органическими веществами. В случае БЗ отмечается высокая бактерицидная активность: даже при отработке АУ на 22 %, эффективность снижения количества бактерий в воде выше аналогичной способности исходного АУ на 65 %. При этом бактерицидные свойства АКУ(БЗ) проявляются наравне с образцом, содержащим серебро.

4 Установлена оптимальная концентрация фуллеренов для получения АУ, обладающего способностью подавлять микроорганизмы в водной среде, составляющая 0,004 % масс.

В ходе проведения модифицирования АУ фуллеренами C_{60} (содержание C_{60} – 92 %, ЗАО «ИЛИП», г. Санкт-Петербург) было выявлено, что оптимальной методикой получения материала с обеззараживающими свойствами является способ, представленный на рисунке 8.

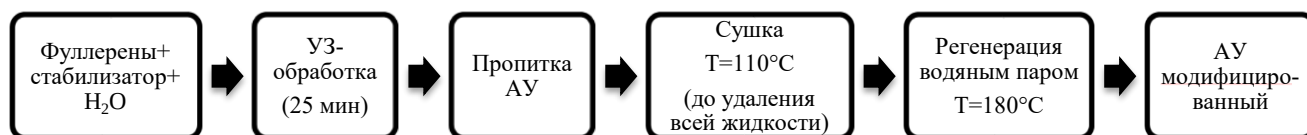


Рисунок 8 – Схема получения АУ, модифицированного фуллеренами

Использование стабилизатора и УЗ-обработки позволяет достигнуть более равномерного распределения агента в пористой структуре материала. Применяемый в качестве стабилизатора краун-эфир не оказывает действия на микрофлору воды. Кроме того, последующая регенерация способствует

удалению стабилизирующего агента, что позволяет сохранить сорбционные характеристики пористого материала.

В ходе экспериментов было обнаружено, что АУ, содержащие фуллерены в количествах (0,002 – 0,006) % масс. обладают высокой бактерицидной активностью (рисунок 9). При этом зависимость изменения обеззараживающих свойств от концентрации агента имеет экспоненциальный характер. В случае использовании образца АКУ_{0,004} наблюдается снижение количества микроорганизмов в среднем на 95 %, что превышает эффективность других модифицированных материалов, рассматриваемых на рисунке 8, на 15 % и немодифицированного АУ – на 65 %.

Также анализировались свойства фуллереносодержащих образцов в сравнении с контрольным образцом в статических условиях (рисунок 10).

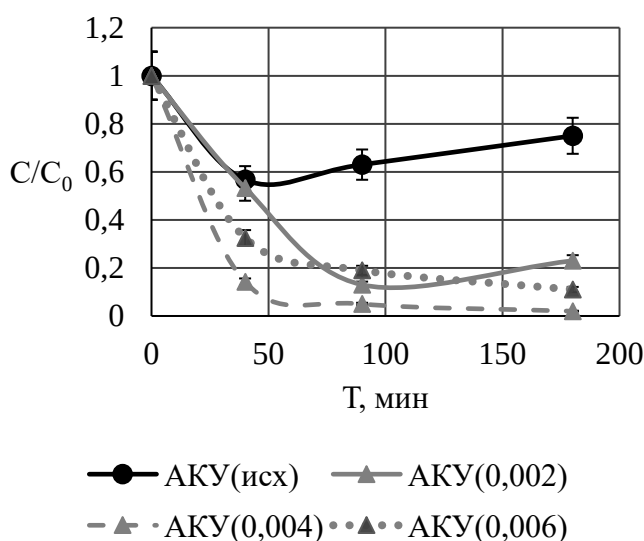


Рисунок 9 – Кинетические зависимости процесса обеззараживания воды в статических условиях с использованием АУ, модифицированных фуллеренами ($C_0 = 2000 \pm 200$ КОЕ/см³)

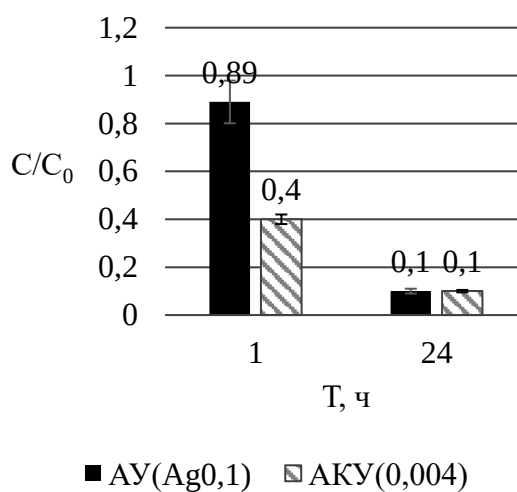


Рисунок 10 – Результаты сравнения бактерицидной активности модифицированных материалов с серебросодержащим образцом в статических условиях ($C_0 = (3000 - 4000)$ КОЕ/см³)

Из полученных результатов, можно отметить, что эффективность материала, содержащего фуллерены в количестве 0,004 % масс., проявляется наравне с образцом сравнения.

5 В результате исследований эффективности применения модифицированного материала в динамических условиях установлено, что АУ, импрегнированные как красителем БЗ, так и фуллеренами, обладают лучшими обеззараживающими свойствами по сравнению с немодифицированным и серебросодержащим АУ.

Условия динамических испытаний: высота слоя сорбента – 12 см, площадь сечения динамической трубки – 4,5 см², скорость пропускания – от 0,7 до 1,4 м/ч. Через слой АУ пропусклась вода, обогащенная бактериями в количестве (1000 – 3000) КОЕ/см³. Результаты отражены на рисунке 11.

Первоначально бактерицидная активность материалов проявляется в равной степени, однако при более длительном времени работы фильтров в случае немодифицированного АУ отмечалось постепенное ухудшение обеззараживающих свойств. Наблюдаемое изменение качества воды на выходе с фильтра обусловлено плавным «насыщением» АУ бактериальными клетками, которые при дальнейшем взаимодействии с водой постепенно начинают вымываться. Описанный эффект неуклонно ведет к снижению качества воды на выходе с фильтра. В случае модифицированных образцов эффект обеззараживания связан не только с процессом адсорбции, что и обуславливает увеличение ресурса работы фильтра на основе такого рода материалов. При использовании АКУ(БЗ) наблюдаются более эффективные бактерицидные свойства в сравнении с АКУ(С₆₀).

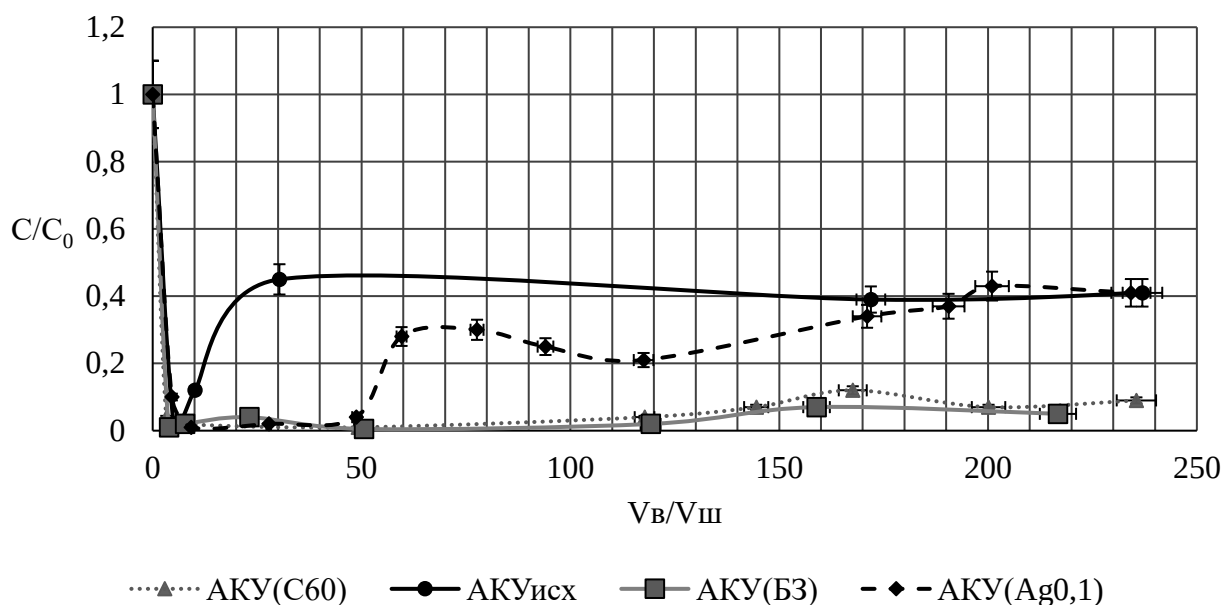


Рисунок 11 – Изучение обеззараживающих свойств модифицированных материалов в динамических условиях

В условиях повышенного бактериального загрязнения образец АКУ(Аg0,1) первоначально эффективно подавляет микрофлору воды (на примере *E.coli*), однако постепенно по эффективности сравнивается с немодифицированным образцом. Выявленная зависимость говорит о не высокой эффективности АУ с наиболее распространенной и допустимой концентрацией серебра 0,1%. Введение БЗ в загрузку позволяет повысить ресурс работы фильтра на основе АУ в два раза в сравнении с серебрясодержащим материалом, введение фуллеренов – в 1,5 раза.

В ходе оценки ресурса работы материалов в аналогичных динамических условиях наблюдалась эффективная работа фильтра на основе АКУ(БЗ) вплоть до пропускания через слой свыше 35 дм³ воды, обогащенной бактериями. Учитывая возможную степень вымывания агента (не более $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³) и ресурс работы слоя из модифицированного АУ, было выведено, что краситель вымывается в количестве не более $1,9 \cdot 10^{-4}$ мг при пропускании 1 дм³. С таким

показателем смыва загрузка из модифицированного материала в количестве 10 г (или 50 см³) способна очистить 526 дм³ воды от бактерий при среднем их содержании до 1500 КОЕ/см³. Для сравнения ресурс бытовых фильтров кувшинного типа составляет до 350 дм³, при этом такого рода фильтр содержит АУ в количестве не более 200 см³. Таким образом, можно отметить, что обеззараживающие свойства будут сохраняться дольше, чем сорбционные характеристики, и регенерацию целесообразно проводить по мере заполнения пористой структуры органическими веществами.

Учитывая разрушающее влияние температуры на красители, наиболее предпочтительным методом регенерации АУ, импрегнированного красителем БЗ, является регенерация водяным паром при 150 °С, что позволяет сохранить бактерицидную активность материала и удаляет органические соединения из пористой структуры АУ.

В ходе исследований было выявлено, что совместно использование БЗ и фуллеренов для модифицирования не приводит к усилению обеззараживающих свойств материала.

Стоимость модифицированных АУ, без учета затрат на оборудование и другие технологические издержки, при введении красителя БЗ практически не изменяется в сравнении с немодифицированным АУ, в то время как нанесение серебра увеличивает стоимость АУ на 20 %, а фуллеренов – на 11 %.

6 Показано, что степень очистки воды от бактерий можно повысить путем изменения освещенности материалов, модифицированных как красителем БЗ, так и фуллеренами.

Фотосенсибилизирующие свойства красителей и фуллеренов дали основания полагать, что использование модифицированных материалов с дополнительным световым воздействием позволит создать новый способ фотообеззараживания воды. Источники света приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Освещенность исследуемых источников света

Источник света	Излучаемый свет	Ев, лк
Лампа накаливания	Белый свет (БЛН)	735±59
	Красный свет (КЛН)	560±45
	Синий свет (СЛН)	190±15
Светодиоды	Белый светодиод (БС)	810±65
	Красный светодиод (КС)	132±11
	Синий светодиод (СС)	139±11

На рисунке 12 оценивалось воздействие света на содержание бактерий в воде. Вода, обогащенная клетками кишечной палочки, облучалась в течении 3 ч с параллельным контролем содержания бактерий в воде, после чего источник

света устранялся и проводился повторный микробиологический анализ, когда общее время эксперимента составило 24 ч.

Лампа накаливания излучает практически все длины волн, однако коротковолновых в ее спектре меньше. Белый свет представляет собой смесь всех цветов видимого диапазона спектра, при этом только относительно короткая длина волны способна подавлять рост и жизнедеятельность многих микроорганизмов, что может стать причиной активного роста микрофлоры воды под воздействием БЛН. Также стоит отметить, что лампы накаливания и светодиоды в отличие от источника УФ-облучения сами по себе не обладают бактерицидными свойствами, в связи с чем существенного подавления микрофлоры воды не наблюдалось.

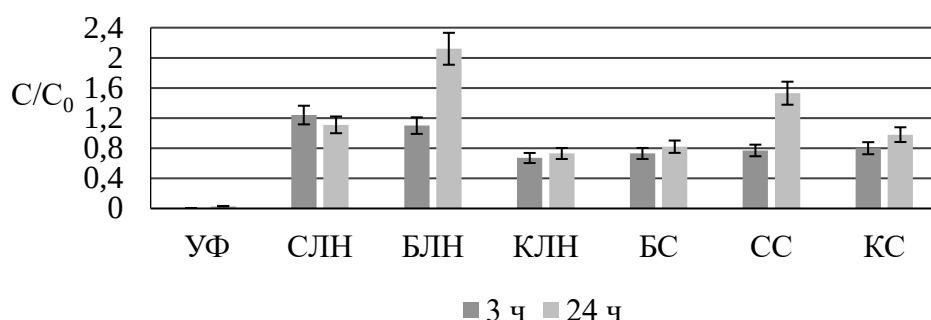
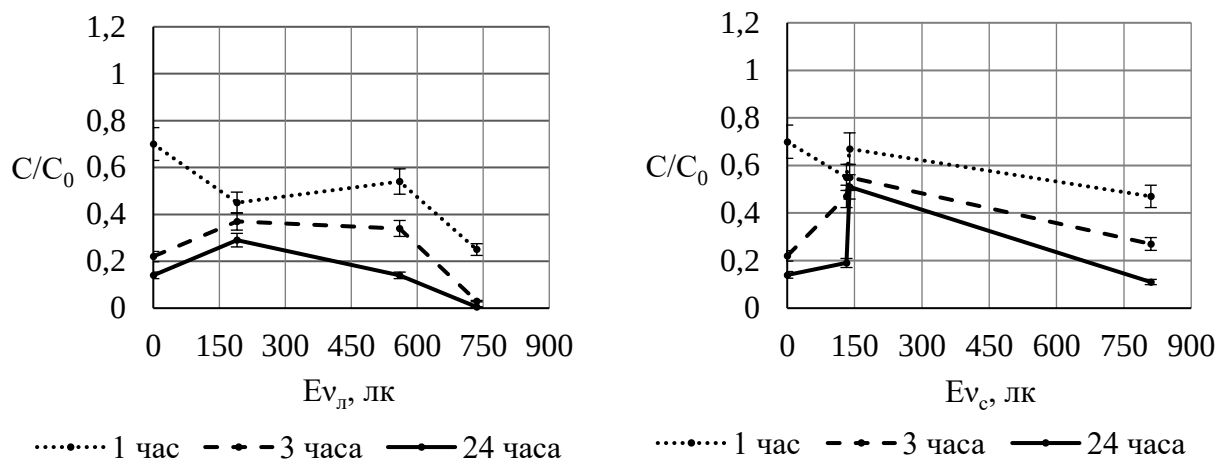


Рисунок 12 – Влияние различного светового излучения на микрофлору воды ($C_0 = 2000 \pm 200$ КОЕ/см³)

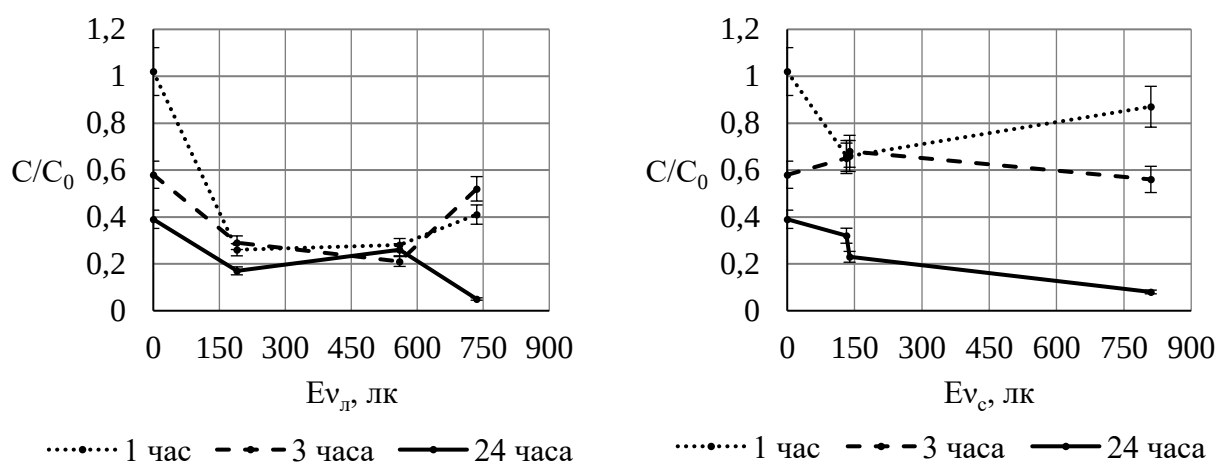
Эксперимент с образцами АУ проводился в условиях, аналогичных условиям эксперимента, проиллюстрированного рисунком 12, с дополнительным проведением микробиологического анализа по истечении 1 ч от начала опыта (рисунок 13). Из данных рисунка 13 видно, что эффективность обеззараживания зависит от освещенности (E_v), создаваемой световым источником и от длительности взаимодействия образца с водой. Таким образом, чем выше освещенность, тем выше бактерицидная активность материалов. Наилучшим образом фотосенсибилизирующее действие проявил АКУ(С₆₀) под воздействием БЛН и БС, снизив количество бактерий, в среднем на (91 – 95) %. В случае образца АКУ(БЗ) наиболее ярко выраженное фотосенсибилизирующее действие отмечалось под воздействием БЛН, способствующее подавлению микрофлоры воды на 99,5 %.

Таким образом, свет от БЛН является наиболее оптимальным для усиления обеззараживающих свойств модифицированных материалов. Выявленный эффект связан с высокой энергетической освещенностью, создаваемой БЛН и обеспечивающей более интенсивное воздействие на фотосенсибилизаторы.

Согласно данным рисунка 14 в отсутствии светового воздействия модифицированные материалы при исходном содержании микроорганизмов свыше 15000 КОЕ/см³, практически не оказывает обеззараживающего действия ввиду слишком короткого времени экспозиции (1 ч). Введение дополнительного светового воздействия в систему очистки позволяет расширить область рабочих концентраций.



а)



б)

а) АКУ(БЗ), б) АКУ(С₆₀)

Рисунок 13 – Зависимость обеззараживающих свойств, модифицированных образцов от освещенности, создаваемой световыми источниками

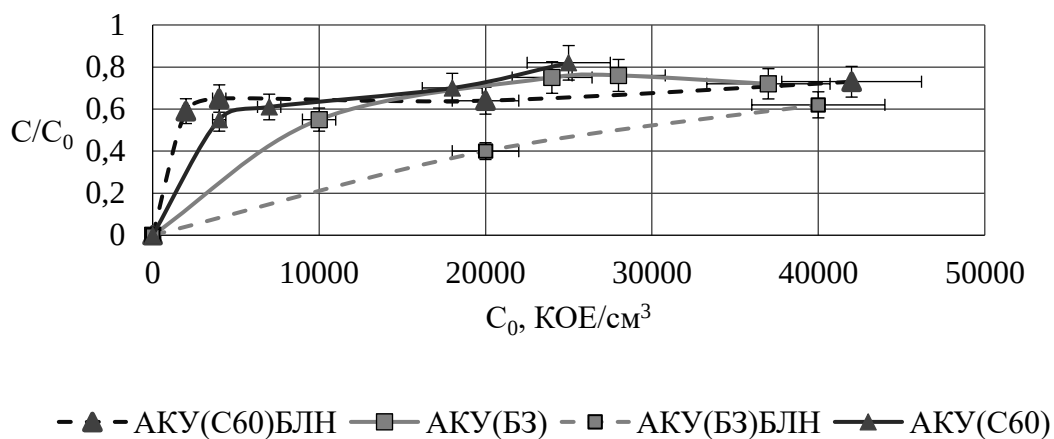


Рисунок 14 – Зависимость изменения обеззараживающих свойств материалов под действием света ($T = 1$ ч)

III ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1 Предложено применение красителя БЗ и фуллеренов C_{60} в качестве модифицирующих агентов АУ для придания ему дополнительных обеззараживающих свойств.

2 Установлено, что нанесение БЗ на АУ, методом самопроизвольного поглощения из водного раствора, обеспечивающим смыв агента не более $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, в концентрации 0,001 % масс. позволяет снижать бактериальное загрязнение воды (на примере *E.coli*) на 95 %, что превышает эффективность немодифицированного АУ на 70 %.

3 Выявлено, что при проведении модифицирования АУ фуллеренами C_{60} в концентрации 0,004 % масс. у материала отмечается способность подавлять жизнедеятельность бактерий на 90 %, что превышает эффективность немодифицированного АУ на 65 %.

4 Отмечено, что введение модификатора в структуру АУ позволяет увеличить ресурс работы фильтра на основе данного материала: в случае БЗ в два раза в сравнении с АУ, импрегнированным серебром (0,1% масс.), в случае фуллеренов – в 1,5 раза. На эффективность работы модифицированных материалов не оказывают влияние показатели жесткости и цветности воды при значениях на уровне ПДК.

5 Эффективность модифицированных образцов при частичном заполнении пористой структуры АУ органическими веществами в отношении снижения количества бактерий в воде выше на 65 % в случае БЗ и на 30 % в случае C_{60} , в сравнении с использованием немодифицированного АУ.

6 Установлено, что свойства модифицированных материалов не утрачиваются при хранении их сроком до трех лет в комнатных условиях. Наиболее предпочтительным методом восстановления сорбционных характеристик отработавшего модифицированного АУ с сохранением обеззараживающих свойств является регенерация АУ водяным паром при температуре 150 °С.

7 Показано, что дополнительное прямое воздействие светом на модифицированные образцы дает возможность увеличить степень очистки воды от бактерий и расширить диапазон рабочих концентраций, как в случае БЗ, так и C_{60} . Максимальный эффект достигается при использовании света, создаваемого освещенность свыше 700 лк. Дополнительное световое воздействие при содержании микроорганизмов в очищаемой воде свыше 5000 КОЕ/см³ позволяет повысить степень очистки воды в среднем на 30 % по отношению к случаю использования модифицированных АУ, лишенных дополнительного освещения.

8 Экономическая эффективность применения фильтра на основе модифицированных материалов заключается в проведении более глубокой очистки воды за счет удаления не только органических загрязнителей, но также и бактерий. Введение модификаторов в среднем увеличит стоимость АУ на 10 %. При этом выявлено, что модифицирование АУ красителем БЗ позволит снизить стоимость продукта в сравнении с серебросодержащим материалом в

среднем на 15 %. В то время, как введение фуллеренов даст возможность получить модифицированный АУ по стоимости аналогичный серебросодержащим материалам, поставляемым на современный рынок.

IV ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Научные статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Тихомирова, А. Д.** Изучение бактерицидной активности углеродных материалов, модифицированных красителями / А. Д. Тихомирова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 33(59). – С. 77-80.

2. **Тихомирова, А. Д.** Получение и исследование активных углей, модифицированных различными бактерицидными агентами / А. Д. Тихомирова, Е. А. Спиридонова, В. В. Самонин, М. Л. Подвязников // Журнал Прикладной Химии. – 2015. – Т.88. – Вып.8. – С. 1197-1202.

3. **Тихомирова, А. Д.** Влияние введения фуллеренов в воду на ее поглотительную способность по отношению к органическим соединениям / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, А. Д. Тихомирова, М. Л. Подвязников // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – №19(159). – С.63-69.

4. **Тихомирова, А. Д.** Исследование сорбционных и бактерицидных свойств углеродных адсорбентов и фуллеренов / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, М. Л. Подвязников, А. Д. Тихомирова // Журнал Прикладной Химии. – 2014. – Т.87. – Вып.7. – С.994-997.

Публикации в других изданиях:

5. **Tikhomirova, A.** Effect of the fullerene content on bactericidal properties of modified activated carbons / Ye. Spiridonova, A. Tikhomirova, M. Podvyaznikov, A. Naukenova, V. Samonin, M. Satayev, R. Altynbekov // Industrial Technology and Engineering. – 2015. – 3(16). – P.58-62.

Учебное пособие:

6. **Тихомирова, А. Д.** Использование модифицированных сорбционно-активных материалов для обеззараживания воды: практикум / Е. А. Спиридонова, А. Д. Тихомирова, В. В. Самонин, М. Л. Подвязников, Е. Д. Хрылова – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2016. – 56 с.

Список сокращений и условных обозначений

АУ – активированный уголь

УФ – ультрафиолет

УЗ – ультразвук

БЗ – бриллиантовый зеленый

КОЕ – колониеобразующая единица

E. coli – *Escherichia coli*

С – содержание бактерий в воде в заданный момент времени, КОЕ/см³

С₀ – исходное содержание бактерий в очищаемой воде, КОЕ/см³

Т – время экспозиции, мин или ч

α – степень заполнения пористой структуры АУ органическими веществами, %

W_S – предельный объем сорбционного пространства, см³/г

I₂ – адсорбционная активность по йоду, %

МГ – адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г

Е – энергия адсорбции, кДж/моль

V_{ми} – объем микропор, см³/г

V_{ме} – объем мезопор, см³/г

V_{ма} – объем макропор, см³/г

V_в – объем воды, см³

V_ш – объем шихты, см³

БЛН – белая лампа накаливания

СЛН – синяя лампа накаливания

КЛН – красная лампа накаливания

БС – белый светодиод

СС – синий светодиод

КС – красный светодиод

Ev_л – освещенность от лампы накаливания, лк

Ev_с – освещенность от светодиодов, лк