

групп) и технологическими параметрами флокуляции (условиями смешения и хлопьеобразования).

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гандурина, Л. В. Современные способы повышения качества питьевой воды / Инженерное обеспечение объектов строительства: обзорная информация. – М. : ВНИИТПИ, 2003. – Вып. 4. – 59 с.
2. Книга Налко о воде / Под ред. Френка Н. Кеммера. – Нью-Йорк : Издательство McGraw – Hill Book Company, 1988. – Часть 2 : Типовые химико-технологические операции при очистке воды. – 1104 с.
3. Аксенов, В. И. Применение флокулянтов в системах водного хозяйства : учебное пособие / В. И. Аксенов, Ю. В. Аникин, Ю. А. Галкин, И. И. Ничкова, Л. И. Ушакова, Н. С. Царев. – Екатеринбург : УГТУ – УПИ, 2008. – 92 с.
4. Драгинский, В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. – М. : Науч. изд., 2005. – 576 с.
5. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Строительные нормы проектирования : ТКП 45-4.01-320-2018 (33020).
6. Журба, М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова. – М. : Издательство АСВ, 2010. – Том 2. – 552 с.
7. Санитарные правила и нормы Республики Беларусь СанПиН 10-124 РБ 99 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
8. О санитарно-эпидемическом благополучии населения : закон Республики Беларусь. – 7 января 2012 г. № 340-3.
9. Справочник химика 21 / Химия и химическая технология / Под редакцией Б. П. Никольского.

Материал поступил в редакцию 10.03.2019

VOLKOVA G. A., ANUFRIYEV V. N. Intensification of the process of biological treatment of waste waters of milk processing enterprises

The article deals with the intensification of the coagulation process by high-molecular flocculants in the purification of natural waters from surface water bodies. The use of flocculants in water treatment allows to speed up the cameras globeop education and lagoons, the formation of flakes and their deposition, increasing the effect of aswet-tion of water and increase the speed of its movement in structures.

УДК 628.196

Пропольский Д. Э., Романовский В. И., Романовская Е. В.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ ДЛЯ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Республики Беларусь являются подземные воды. Водоснабжение из подземных источников зависит от ряда факторов, таких как повышенная концентрация железа и марганца [1], высокий бактериологический индекс, повышенная минерализация. Допустимая концентрация ионов железа в питьевой воде регламентируется требованием стандартов. Примером таковых являются требования Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и составляют 0,2 мг/дм³. Для ряда других стран этот показатель составляет 0,3 мг/дм³.

Целью работы является подготовка новых эффективных модифицированных каталитических материалов, имеющих ряд преимуществ в виде высокой каталитической активности, простоты изготовления и низкой стоимости.

Для нормальной работы фильтров важным является подбор правильных параметров фильтрующих материалов. По своим свойствам загрузку можно разделить на каталитическую и фильтрующую в зависимости от их химических и физических свойств [1].

Важными характеристиками при выборе фильтрующего материала являются:

- химическая стойкость материалов к обрабатываемой воде;
- устойчивость к истиранию (износу);
- равномерное распределение зерна по размеру;
- соблюдение правильного фракционного состава материала;
- отсутствие различных примесей;
- экономическая выгода использования;
- возможность получения материала в зоне фильтрующего комплекса.

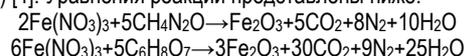
Наиболее распространёнными фильтрующими материалами являются кварцевый песок, антрацит, гранитная крошка, керамзит, и активированный уголь. В качестве каталитической загрузки могут быть использованы различные материалы: абсолютно новые (за-

грузка на основе пластмасс, природного цеолита [2]) и модифицированные материалы (антрациты [3], мезопористые материалы на основе кремнезёма [4], нано-абсорбенты на основе оксида меди [5]). В статье [2] был выполнен сравнительный анализ использования таких материалов.

Среди методов очистки воды от различных химических элементов можно выделить нанесение на поверхность фильтрующего материала эффективных окислителей [6–8]. Для целей обезжелезивания воды используют покрытия из оксида таких металлов как железо [3, 9–14], марганец [14–20] или медь [19, 21–23]. Для придания дополнительных свойств фильтрующей загрузке, таких как обеззараживающий эффект на микроорганизмы и профилактика биообрастания, может использоваться оксид цинка [24, 25].

В данной статье производилась модификация активированного угля (activated coal – АС) на кокосовой основе с покрытием из оксида железа. Размер гранул материала составил 0,5–2,5 мм, а насыпная плотность 0,49–0,53 г/см³. АС обладает устойчивостью к воздействию нейтральных, кислых и щелочных сред, а также к истощению и дроблению во время фильтрации. Пористость материала составила 0,65 см³/г. Выбор материала был обусловлен его доступностью. Также изготовление активированного угля может осуществляться из различных недорогих материалов или сельхоз отходов [26], что является положительным фактором с точки зрения экономии и доступности.

Описание метода модификации. Для осуществления модификации АС был выбран метод экзотермического горения в растворе (solution combustion synthesis – SCS) в водных растворах с использованием стехиометрической смеси нитрата железа (окислитель) и лимонной кислоты (citric acid – СА) или мочевины (urea – U) (восстановитель) [4]. Уравнения реакции представлены ниже:



Пропольский Дмитрий Эдуардович, аспирант Учреждения образования «Белорусский национальный технический университет». Беларусь, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

Романовский Валентин Иванович, к. т. н., старший преподаватель Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Романовская Елена Владимировна, к. х. н., ассистент Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

Таблица 1 – Основные эксплуатационные характеристики исследуемых образцов загрузки

Эксплуатационные характеристики	Исходный АС	АС+Fe+CA (0,025)	АС+Fe+CA (0,05)	АС+Fe+U (0,025)	АС+Fe+U (0,05)
Гидравлическая крупность, мм/с	35,6±12,4	38,3±12,1	32,5±8,2	36,2±12,7	39,1±4,2
Насыпная плотность, кг/м ³	420±11,2	390±7,9	385±1,0	393±18,7	391±4,2
Угол естественного откоса, град.	33,2±0,4	28,8±0,8	36,6±1,8	36,0±1,7	34,4±1,5

Синтез загрузки производился с помощью раствора с концентрацией нитрата железа в растворе 0,025 и 0,05 Fe(NO₃)₃ на 1 грамм активированного угля. Для получения такого раствора исходные реактивы были растворены в дистиллированной воде. Полученная смесь с исходным углём была помещена в термостойкие стаканы. Поверхность раствора должна располагаться на 1–2 мм над поверхностью угля. После, для выпаривания воды, стаканы с раствором и углём были помещены на электрическую плитку. Модификация производилась в муфельной печи при температуре 600 оС до конца экзотермической реакции. Выбор такой температуры обусловлен тем, что при использовании лимонной кислоты в таких условиях обеспечивает полное выгорание углерода и отсутствие остаточного углерода на поверхности частиц оксида железа. В результате модификации активированный уголь приобрёл тёмно-красный или тёмно-коричневый цвет.

Анализ материалов. Морфология и элементный состав поверхности образцов были исследованы с помощью электронно-микроскопического анализа (Scanning Electron Microscopy, SEM). Для исследования качественного и количественного состава образца была использована энергодисперсная рентгеновская спектроскопия (EDX). Фазовый состав синтезированной твердой фазы определялся с помощью рентгенографического дифракционного анализа (XRD). Определение концентрации общего железа основано на взаимодействии в сильнокислой среде окисленного железа и роданида с образованием окрашенного комплексного соединения (с точностью 0,01 мг/дм³). Определение pH было выполнено в соответствии со стандартом ISO 10523-2009. Эксплуатационные характеристики, такие как гидравлическая крупность, насыпная плотность, угол естественного откоса определялись по крайней мере для пяти образцов.

Описание экспериментальной установки. Экспериментальная установка для исследования процесса обезжелезивания подземных вод с использованием модифицированных материалов представлена на рис. 1.

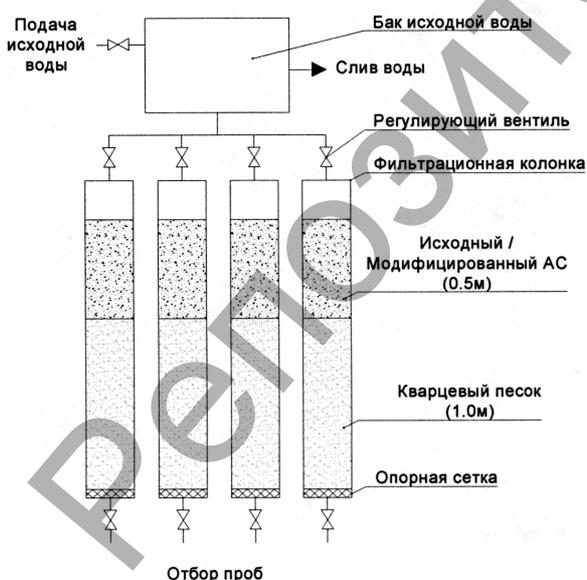


Рисунок 1 – Схема пилотной установки

Данная установка расположена в здании фильтров существующей станции обезжелезивания (Брестская область) и представляет собой колонки диаметром 20 мм и высотой 1,7 м. Высота слоёв исследуемых материалов составила 0,5 м для каталитического слоя и 1,0 м для фильтрующего слоя. Поставка исходной воды осуществ-

лялась из скважин с последующей аэрацией в градирне. Начальная скорость фильтрации составляла 12 м/ч. Уровень воды в баке поддерживался на одном уровне, а уровень воды над слоем загрузки составил 5 см. Проведение анализа воды проводилось в аккредитованной лаборатории станции. Эффективность очистки воды от железа наблюдалась в течение 6 часов работы фильтра.

Результаты. Эксплуатационные характеристики образцов представлены в таблице 1. На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что значительных изменений эксплуатационных характеристик модифицированных материалов в сравнении с исходным материалом не наблюдалось. Это является показателем того, что использование модифицированных материалов не потребует изменений в режимах работы фильтра и его промывки.

На основании рентгено-фазового анализа, результаты которого представлены в таблице 2, можно сделать вывод, что твёрдые частицы, образовавшиеся в результате синтеза, представляют собой кристаллическую фазу магнетита для образцов, полученных как с использованием лимонной кислоты, так и мочевины в качестве восстановителя.

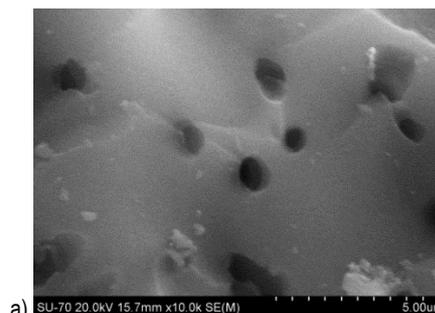
Таблица 2 – Результаты рентгено-фазового анализа

Фаза	Угол, 2θ	Плоскость
Магнетит	30,4	220
	35,8	311
	43,4	400
	53,9	422
	57,5	511
	63,2	440
Графит	90,0	731
	26,5	002

Расчётные значения среднего размера кристаллитов по результатам рентгено-фазового анализа для пика 35,56° полученных образцов, синтезированных с помощью лимонной кислоты, составляют 20,9 нм, с мочевиной – 19,5 нм.

Равновесное содержание железа в исходном угле составляет 0,26±0,06 мас.%. Материалы, модифицированные при дозе нитрата железа 0,025 и 0,050 грамм на грамм загрузки при использовании восстановителя лимонной кислоты составили 5,50±0,97 и 9,64±1,27 мас.%. При использовании мочевины – 4,99±0,09 и 17,33±0,71 мас.%. Таким образом, при дозе нитрата железа 0,05 грамм на грамм загрузки содержание железа на поверхности модифицированного угля почти в 2 раза больше, чем при использовании лимонной кислоты. При дозе 0,025 грамм на грамм загрузки содержание железа на поверхности получилось практически равным для обоих восстановителей.

Согласно результатам микроскопического анализа поверхности образцов (рис. 2), на поверхности присутствуют частицы магнетита с размерами кристаллов от 1 до 20 мкм.



а) SU-70 20.0kV 15.7mm x10.0k SE(M) 5.00um

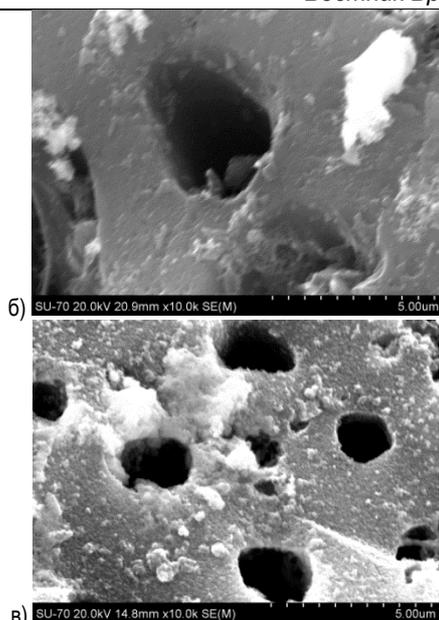


Рисунок 2 – Поверхность исходного и модифицированного угля (увеличение 10000 крат): а – исходный активированный уголь (АС); б – модифицированный с использованием лимонной кислоты в качестве восстановителя (АС+Fe+CA); в – модифицированный с использованием мочевины в качестве восстановителя (АС+Fe+U)

Эффективность использования модифицированных материалов была определена с точки зрения остаточного содержания железа общего. Исходная аэрированная вода, со средним содержанием железа общего 2,06 мг/дм³, имела pH в интервале 6,6–7,6. После фильтрации значение pH отфильтрованной воды практически не изменялось и в среднем составляло значение около 7,5. Остаточное содержание железа в фильтрате после колонок с модифицированными образцами уже в первых порциях фильтрата составляло около 0,13 мг/л, в то время как при прохождении колонки с немодифицированным углем оно составляло 0,32 мг/л.

Заключение. В результате проведенных исследований была установлена эффективность использования метода экзотермического горения в растворах для модификации фильтрующего материала – активированного угля. Данный метод способствует образованию микродисперсных кристаллических структур оксидов железа, что положительно влияет на каталитическую способность материала. Остаточная концентрация железа общего в первых порциях фильтрата, при использовании модифицированных образцов почти в 3 раза ниже, чем в случае использования исходного материала. Данная эффективность наблюдается уже для образцов с содержанием железа на поверхности около 5 мас.%. Дальнейшее увеличение содержания железа на поверхности приводит к незначительному росту эффективности обезжелезивания.

Модификация активированного угля не привела к изменению эксплуатационных характеристик материала. Это свидетельствует о том, что при использовании полученных модифицированных материалов нет необходимости в изменении режимов фильтрации и промывки фильтров.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Строительные нормы проектирования: ТКП 45-4.01-320-2018 (33020). – Введ. 01.10.2018. – Минск : Минстройархитектуры, 2018. – 76 с.
2. Barloková, D. Removal of iron and manganese from water using filtration by natural materials / D. Barloková, J. Ilavský // Polish Journal of Environmental Studies. – 2010. – Vol. 19, Iss. 6. – P. 1117–1122.
3. Romanovskii, V.I. Modified anthracites for deironing of underground water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort. // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2017. – Vol. 39, № 5. – P. 299–304.

4. Diagboya P. N. E. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment / P. N. E. Diagboya, E. D. Dikio // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – Vol. 266. – P. 252–267.
5. Basheer A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water / A. A. Basheer // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 261. – P. 583–593.
6. Rashid, R. A. FeCl₃-activated carbon developed from coconut leaves: characterization and application for methylene blue removal / R. A. Rashid [et. al.]. // Sains Malaysiana. – 2018. – Vol. 47, №. 3. – P. 603–610.
7. Moona, N Partial renewal of granular activated carbon biofilters for improved drinking water treatment / N. Moona [et. al.]. // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2018. – Vol. 4, № 4. – P. 529–538.
8. Lee, W Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution / W. Lee [et. al.]. // Science of The Total Environment. – 2018. – Vol. 639. – P. 1432–1439.
9. Shi, Z Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide / Z. Shi, F. Liu, S. Yao // New carbon materials. – 2011. – Vol. 26, №. 4. – P. 299–306.
10. Ahammed, M. M. Performance evaluation of biosand filter modified with iron oxide-coated sand for household treatment of drinking water / M. M. Ahammed, K. Davra // Desalination. – 2011. – Vol. 276, №. 1–3. – P. 287–293.
11. De León, M. A. Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties / M. A. De León [et. al.]. // Journal of environmental chemical engineering. – 2017. – Vol. 5, №. 5. – P. 4742–4750.
12. Liu, H Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review / H. Liu, Z. Chen, Y. Guan, S. Xu // Chemosphere. – 2018. – Vol. 204. – P.51–62.
13. Lyubutin, I. S. Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles / I. S. Lyubutin [et. al.]. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 219. – P. 411–420.
14. Xuwen, H. E. Treatment of mine water high in Fe and Mn by modified manganese sand / H.E. Xuwen, Y. Huimin, H.E. Yong // Mining Science and Technology (China). – 2010. – Vol. 20, №. 4. – P. 571–575.
15. Schütz, T. Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend / T. Schütz [et. al.]. // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – Vol. 150. – P. 32–38.
16. Tiwari, D. Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions / D. Tiwari [et. al.]. // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 171, № 3. – P. 958–966.
17. Nieto-Delgado, C. Modified activated carbon with interconnected fibrils of iron-oxyhydroxides using Mn²⁺ as morphology regulator, for a superior arsenic removal from water / C. Nieto-Delgado, J. Gutiérrez-Martínez, J. R. Rangel-Méndez // Journal of Environmental Sciences. – 2019. – Vol. 76. – P. 403–414.
18. Grygo-Szymanko, E. Speciation analysis and fractionation of manganese: A review / E. Grygo-Szymanko, A. Tobiasz, S. Walas // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 80. – P. 112–124.
19. Gac, W. Structural and surface changes of copper modified manganese oxides / W. Gac, G. Slowik, W. Zawadzki // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 370. – P. 536–544.
20. Cecowski, S. Thin films of cubic mesoporous aluminophosphates modified by silicon and manganese / S. Cecowski [et. al.]. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 135, №. 1–3. – P. 161–169.
21. Vincent, M. Antimicrobial applications of copper / M. Vincent, P. Hartmann, M. Engels-Deutsch // International Journal of Hygiene and Environmental Health. – 2016. – Vol. 219. – P. 585–591.
22. Li, Y. L. Stable copper-zeolite filter media for bacteria removal in stormwater / Y. L. Li, D. T. McCarthy, A. Deletic // Journal of hazardous materials. – 2014. – Vol. 273. – P. 222–230.

23. Boycheva, S. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation / S. Boycheva [et. al.] // Journal of hazardous materials. – 2019. – Vol. 361. – P. 374–382.
24. Melo, L. F. Biofouling in water systems / L. F. Melo, T. R. Bott // Experimental thermal and fluid science. – 1997. – Vol. 14, iss. 4. – P. 375–381.
25. Huang, T. Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications / T. Huang [et. al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 206. – P. 124–129.
26. George, S. C. Production of Activated Carbon from Natural Sources / S. C. George // Archivos de medicina. – 2015. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 7.

Материал поступил в редакцию 21.02.2019

PROPOLSKI D. E., ROMANOVSKI V. I., ROMANOVSKAIA E. V. Modified activated carbon for underground water defferisation

The results of the analysis of the original and modified activated carbon for the catalytic removal of iron from groundwater are presented. The selection of the optimal dose of reagents for the effective process of the solution combustion synthesis was carried out. Influence of iron concentration of the modified coal surface on the iron oxidation efficiency was carried out.

УДК 628.196

Осинин М. С., Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Романовская Е. В.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОСАДКОВ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Введение. В процессе водоподготовки для очистки воды, преимущественно из поверхностных источников, используются коагулянты. Данные отходы в классификаторе отходов, образующихся в Республике Беларусь, имеют код 8410500 и относятся к 3 классу опасности [1]. Объем образования данных отходов за 5 лет (2010–2014) представлен на гистограмме рис. 1.

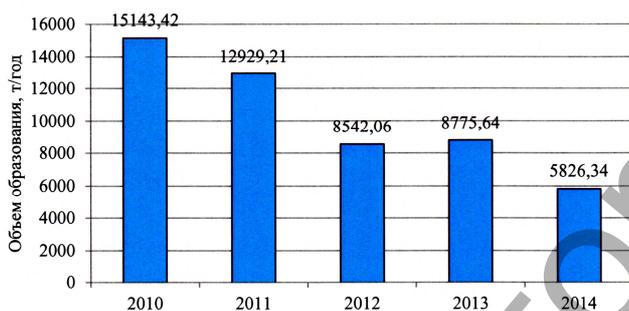


Рисунок 1 – Объемы образования осадков химводоподготовки

Значительное снижение объемов образования данных осадков в 2010–2011 годах связано с переводом источников питьевого водоснабжения с поверхностных на подземные.

В нашей стране данные отходы полезно не используются. Однако на сегодняшний день предложены различные варианты их использования. Приоритет направлений использования отходов снижается в ряду: сокращение отходов в источнике их образования, повторное использование, сжигание, захоронение. В нашей стране преимущество отдается направлениям, где требуется минимальная обработка отходов перед их полезным использованием. Для осадков коагуляции такими направлениями могут быть: изготовление извести, добавка в почву для ее подщелачивания, получение цемента. В связи с этим для данных отходов преимущественно и проработаны направления их использования при получении различных строительных материалов. В то же время существует ряд публикаций, посвященных исследованию процессов получения коагулянтов из данных отходов. В данном направлении важнейшей стадией является кислотное выщелачивание.

Целью работы является изучение закономерностей процессов кислотного выщелачивания железа из осадков коагуляции.

Анализ материалов. Элементный состав образца железосодержащего осадка коагуляции был исследован с помощью рентге-

нофлюоресцентного анализа (XRF). Для выщелачивания железа из образца осадка использовались серная кислота с концентрациями 5, 10, 15, 20, 33% и соляная кислота с концентрациями 1,8, 3,5, 5, 7,5 и 12%. Каждая кислота бралась в двукратном избытке от стехиометрического. Время выщелачивания: 5, 10, 20, 30 и 60 мин. На основании экспериментальных данных выщелачивания при механическом перемешивании были получены уравнения регрессии с помощью программного пакета MatLab.

Результаты. Микрофотография железосодержащего осадка коагуляции при увеличении 1000x представлена на рис. 2.

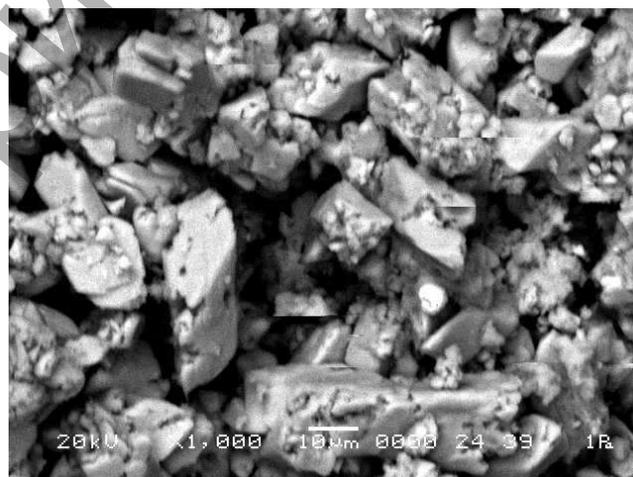
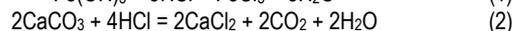
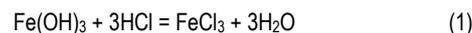


Рисунок 2 – Микрофотография осадка коагуляции

По результатам элементного анализа образцы содержат преимущественно (в мас.%): кислород – 20,391, магний – 2,380, кремний – 0,910, кальций – 39,990, железо – 3,0563, углерод не показан. Исходя из состава, осадок представляет собой преимущественно карбонат кальция и гидроксид железа.

Основные реакции осадка коагуляции с соляной кислотой представлены ниже:



Как видно из уравнений, катионы железа и кальция переходят в раствор в виде хлоридов, что будет приводить к практически полному растворению осадка. На рис. 3 приведены полученные экспериментальные данные процесса выщелачивания железа из осадков коагу-

Осинин Максим Сергеевич, аспирант Учреждения образования «Белорусский национальный технический университет».

Беларусь, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

Лихавицкий Виталий Викторович, старший преподаватель Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.