

П. А. Клебеко¹, В. И. Романовский²

¹Центральный научно-исследовательский институт
комплексного использования водных ресурсов, Минск, Беларусь
²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ЖЕЛЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АНТРАЦИТАМИ

Аннотация: Одним из актуальных направлений повышения эффективности очистки подземных вод является поиск новых материалов, обладающих большей селективностью и каталитической активностью к извлечению ионов железа и марганца. На сегодняшний день в качестве загрузки наибольшее распространение нашли следующие материалы: кварцевый песок, щебень, антрацит и др. Объектом исследований служили антрациты. Гранулы антрацитов покрывали оксидами железа и марганца методом экзотермического горения в муфельной и СВЧ-печи. Изучен элементный состав поверхности полученных материалов. Представлены результаты сравнительного анализа полученных материалов с исходными антрацитами для очистки подземных вод от железа и марганца. Данные экспериментальных исследований, проведенных на водоканале, позволили сделать ряд выводов об эффективности использования полученных материалов.

Ключевые слова: подземные воды, водоподготовка, обезжелезивание, антрацит, метод экзотермического горения, модифицированный фильтр

Для цитирования: Клебеко, П. А. Очистка подземных вод от железа модифицированными антрацитами / П. А. Клебеко, В. И. Романовский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 104–109.

P. A. Klebeko¹, V. I. Romanovsky²

¹ Central Research Institute for Complex Use of Water Resources, Minsk, Belarus

² Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

CLEANING THE GROUND WATER FROM IRON USING MODIFIED ANTHRACITE

Abstract: One of the important ways to increase the efficiency of purification of groundwater is a search for new materials with greater selectivity and catalytic activity for removal of iron and manganese ions. Today, the following materials are most widely used as a load: quartz sand, anthracite and others. The anthracites were selected as research object. The anthracite pellets were coated with iron and manganese oxides by exothermic combustion in a muffle furnace and microwave furnace. The elemental composition of the surface of the obtained materials was investigated. The results of comparative analysis of the obtained materials in comparison with the initial anthracite for cleaning groundwater from iron and manganese are presented. A number of conclusions about the effectiveness of the obtained materials were made based on the experimental studies conducted on the water utilities.

Keywords: ground water, water treatment, removal of iron, anthracite, exothermic combustion method, a modified filter

For citation: Klebeko P. A., Romanovsky V. I. Cleaning the ground water from iron using modified anthracite. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 104–109 (In Russian).

Введение. Основным источником централизованного водоснабжения сельских и городских поселений Республики Беларусь являются подземные воды, имеющие практически повсеместно повышенное содержание железа, что не позволяет использовать их без очистки как для хозяйственно-питьевых, так и для технических целей. На рис. 1 изображено среднее содержание железа в подземных водах по областям Республики Беларусь.

При повышенном содержании железа природная вода должна подвергаться специальной обработке, т. е. обезжелезиванию. Выбор метода обезжелезивания и его технологических параметров является сложной технико-экономической задачей и зависит от химических свойств и обрабатываемых объемов воды. Наибольшее распространение по республике получили безреагентные аэрационные методы. Их распространенность обусловлена отсутствием необходимости

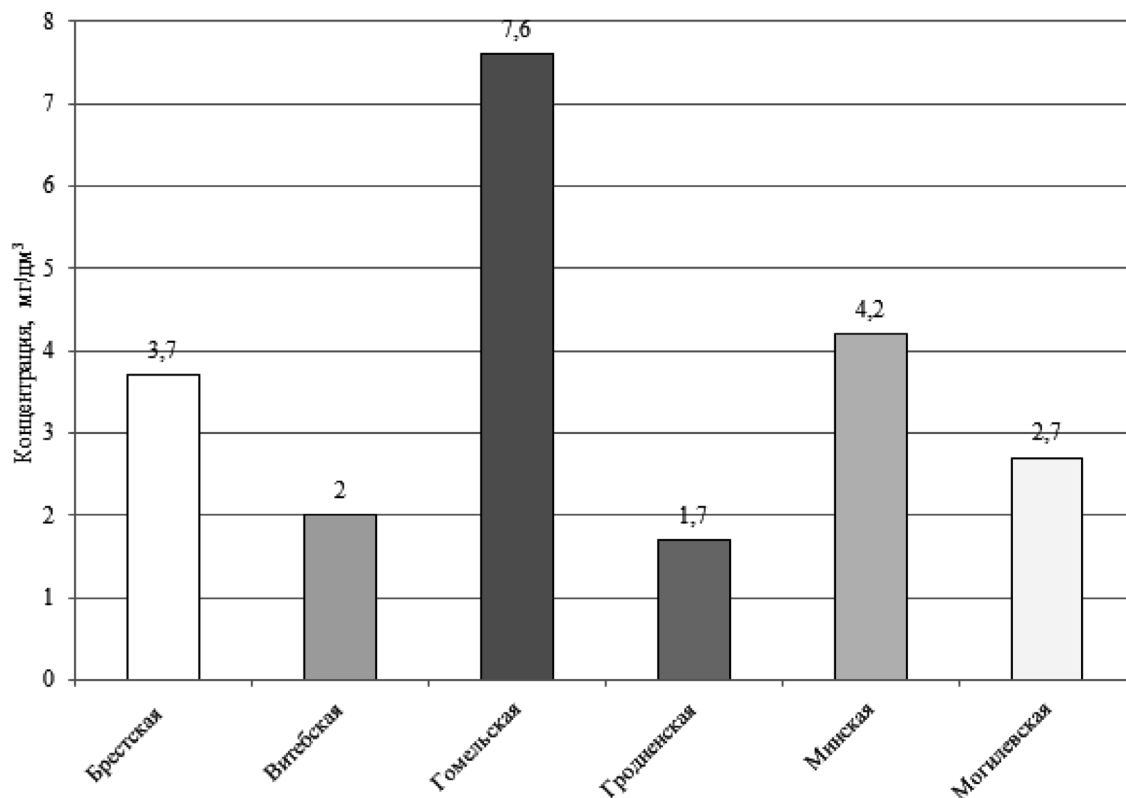


Рис. 1. Среднее содержание железа в подземных водах по областям Республики Беларусь, мг/дм³

Fig. 1. The average iron content in the ground water by regions of the Republic of Belarus, mg/dm³

введения в обрабатываемую воду химических реагентов (окислителей), что позволяет иметь низкие эксплуатационные издержки.

Наиболее широко используется метод упрощенной аэрации с последующим фильтрованием, сущность которого заключается в изливе воды с высоты не менее 0,5 м непосредственно на фильтрующую загрузку, что позволяет достичь концентрации растворенного в воде кислорода до 4,0–6,0 мг/дм³ (~50% от насыщающего значения). Типовые разработки предусматривают производительность от 12,0 тыс. м³/сут и выше. В качестве фильтрующих загрузок могут использоваться кварцевые пески, дробленый и недробленый керамзит, антрацит, шлаки, колотый гранитный щебень и др. Гранулометрический состав фильтрующих загрузок (1–2–5–10 мм), высота слоя загрузок (0,7–2,2 м), скорость фильтрации (4,0–5,0–15,0–20,0 м/ч), фильтроцикл (0,5–4,0 сут) зависят от химического состава воды и в первую очередь от содержания железа.

Основными видами фильтрующей загрузки в фильтрах являются: гранитный щебень, кварцевый песок, зернистый МФГ (материал фильтрующий из гранитных пород; калиброванные фракции) и МФГК (материал фильтрующий из гранитных и кварцевых пород; калиброванные фракции), сорбент АС, керамзит, доломит. Для повышения эффективности обезжелезивания подземных вод ведется поиск новых материалов, обладающих большей селективностью и каталитической активностью по извлечению ионов железа и марганца. В ряде литературных источников [1–4] приведен анализ использования альтернативных материалов загрузки.

Цель данной работы – получение модифицированных каталитических загрузок фильтров обезжелезивания и анализ эффективности их работы.

Экспериментальная часть. При выполнении работы использовали антрациты, покрытые оксидами железа и марганца. Органическая масса антрацита характеризуется сравнительно большой влажностью (3–4%), низким выходом летучих веществ (до 9%). Элементный состав

антрацита составляет (%): 94–97 С, 1,0–3,0 Н и по 1,0–1,5 О и N. Антрацит не содержит гуминовых кислот, а кислород связан преимущественно в виде СО-групп.

Синтез оксидного каталитического покрытия на поверхности кускового антрацита фракции производился методом экзотермического горения в водных растворах (SCS) [5–8] стехиометрических смесей нитратов железа или марганца и соответствующего восстановителя: лимонной кислоты для синтеза Fe_2O_3 , глицина – для Mn_2O_3 . Соотношение восстановителя к окислителю $\varphi = 1,5$. Исходные компоненты растворяли в дистиллированной воде, после чего в полученные растворы при постоянном перемешивании медленно приливали аммиак до получения рН раствора 5,5–6. Исходные растворы при постоянном перемешивании переносили в термостойкие стаканы, содержащие кусковой антрацит так, чтобы слой раствора покрывал антрацит на 1–2 мм. Затем стаканы с раствором и антрацитом помещали в печь и подогревали для более быстрого удаления воды. Синтез оксидного покрытия производили двумя способами. В первом случае синтез вели в микроволновой печи, подогревая образцы до окончания реакции экзотермического синтеза. Во втором случае стаканы с антрацитом, покрытым высушенными гелями прекурсоров, помещали в предварительно разогретую до 600 °С муфельную печь. В печи прекурсор на поверхности антрацита загорался – протекала реакция взаимодействия нитрата железа и лимонной кислоты. В обоих случаях после реакции горения антрацит приобретал темно-красную или темно-коричневую окраску. Далее антрацит просеивали, отмывали проточной водой и высушивали.

Морфологию и элементный состав поверхности образцов осуществляли методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM – 5610LV (Япония), оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа JED22-01 с точностью до 0,5%.

В результате были получены следующие образцы: 1 – исходный антрацит (эксплуатируемый); 2 – антрацит с осажденными оксидами железа и алюминия; 3, 4 – антрацит с осажденными оксидами железа в муфельной печи; 5, 6 – антрацит с осажденными оксидами железа в СВЧ-печи; 7 – антрацит с осажденными оксидами марганца.

В качестве каталитических загрузок использовали образцы модифицированных антрацитов 1, 5, 6 и 7. Элементный состав поверхности полученных материалов представлен на рис. 2.

В модифицированных образцах 6 и 7 содержание железа в форме Fe_2O_3 составляет соответственно 51,1 и 35,5%, что в 4,44 и 3,09 раза выше чем в исходном образце. В них содержится также незначительное количество оксидов кальция (2,4 и 3,1%), алюминия (14,4 и 15,4%), кремния (10,6 и 16,0%) и др.

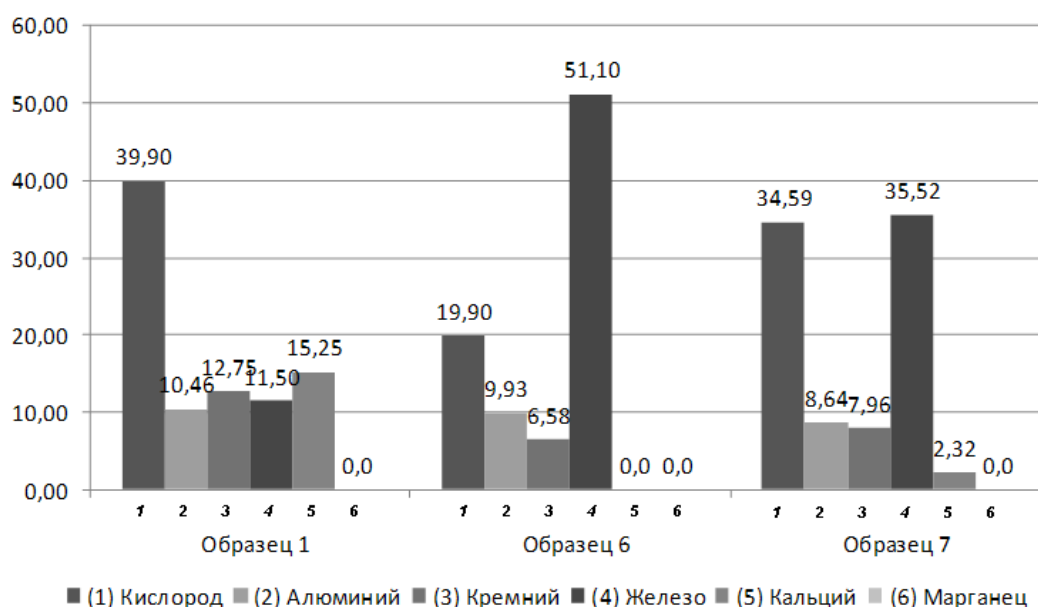


Рис. 2. Содержание элементов на поверхности полученных образцов, %

Fig. 2. The element content on the surface of the obtained samples, %

Испытания обезжелезивания подземных вод с использованием модифицированных загрузок были проведены на станции обезжелезивания Луинецкий КУП ВКХ «Водоканал». Испытания проводили на модельной установке, расположенной в здании фильтров обезжелезивания и представляющей собой колонки диаметром 20 мм и высотой 1,7 м. Высота загрузки составляла: 0,5 м верхний каталитический слой и 1,0 м нижний фильтрующий слой (кварцевый песок).

Вода, поступающая в установку на фильтрование, аэрировалась в градирне с хордовой насадкой. Установленная начальная скорость фильтрования составляла 12,0 м/ч; время фильтроцикла – 100 ч.

Обезжелезивание воды протекает на фильтрующей загрузке, при которой за счет растворенного в воде кислорода происходит обрастание материала оксидной каталитической пленкой и окисление железа до нерастворимой окисной формы, что приводит к выпадению железа в осадок на фильтрующей загрузке. Данные фильтрующие загрузки начинают эффективно работать только после наращивания на их частицах слоев гидроокиси железа $Fe(OH)_3$, работающей как катализатор дальнейшего окисления. Удержанное на загрузке железо удаляется в дренаж в дальнейшем цикле регенерации установки. Для восстановления исходных рабочих характеристик фильтрующей загрузки в цикле регенерации происходит ее обратная промывка.

Анализ состава воды проводили в аккредитованной лаборатории Луинецкого КУП ВКХ «Водоканал» (Беларусь) по следующим показателям: железо общее, железо (II), железо (III). Результаты испытаний полученных образцов в качестве каталитической загрузки представлены на рис. 3 и 4. Анализ эффективности работы каталитической загрузки проводили по остаточному содержанию Fe^{2+} (рис. 3), а эффективность работы фильтра в целом по остаточному содержанию Fe общего (рис. 4).

На основании полученных экспериментальных данных были построены уравнения регрессии, описывающие зависимость содержания железа общего в фильтрате ($C(Fe_{\text{общ}})$, мг/дм³) и содержания железа двухвалентного в фильтрате ($C(Fe^{2+})$, мг/дм³) от времени фильтрования (T , ч) и содержания железа на поверхности модифицированного антрацита (v_{Fe} , %). Уравнения построены для интервала значений: $T = 0-100$ ч, $v_{Fe} = 11,5-51,1\%$.

$$C(Fe_{\text{общ}}) = 0,4508 - 0,01808T - 0,01374v_{Fe} + 0,0002567T^2 + 0,0002494Tv_{Fe} + 0,0001342v_{Fe}^2, \quad (1)$$

$$C(Fe^{2+}) = 0,3086 - 0,0167T - 0,009306v_{Fe} + 0,0002924T^2 + 0,0001792Tv_{Fe} + 0,00008802v_{Fe}^2. \quad (2)$$

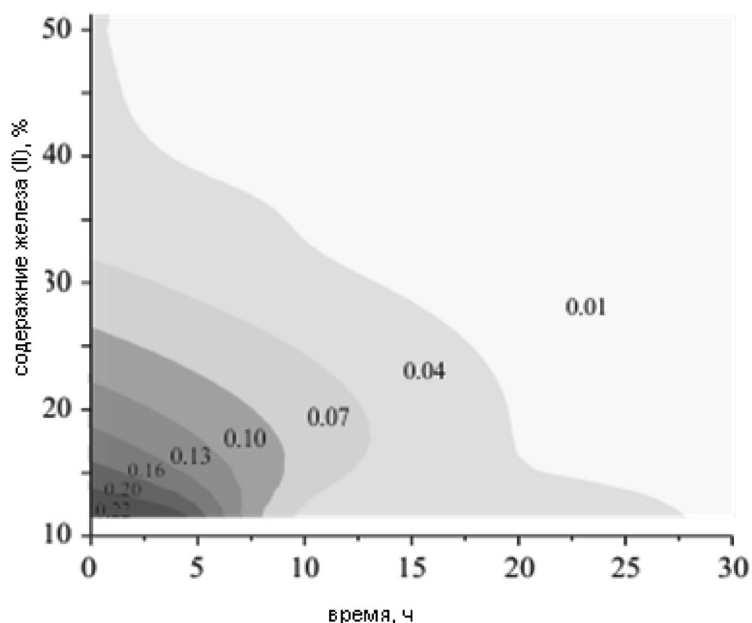


Рис. 3. Остаточное содержание $Fe_{\text{общ}}$, мг/дм³ в фильтрате

Fig. 3. Residual content of Fe_{tot} , mg/dm³ in the filtrate

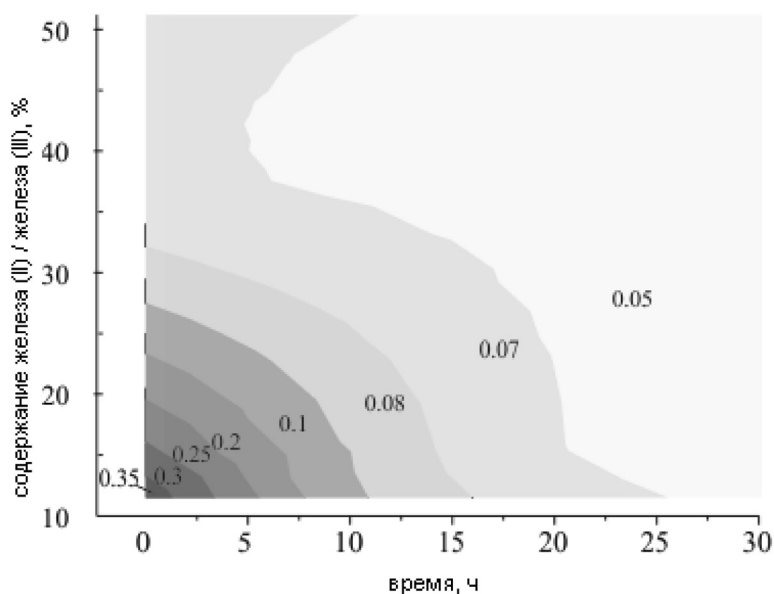


Рис. 4. Остаточное содержание Fe^{2+} , мг/дм^3 в фильтрате

Fig. 4. Residual content of Fe^{2+} , mg/dm^3 in the filtrate

Заключение. Полученные результаты испытаний свидетельствуют, что при использовании образцов антрацитов 5 и 6, покрытых оксидами железа, остаточная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в первых порциях фильтрата в 3,4 раза меньше, чем при использовании исходного антрацита (образец 1); при использовании образца 7, покрытого оксидами марганца, остаточная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в первых порциях фильтрата в 2,8 раза меньше, чем при использовании исходного антрацита (образец 1); зарядка поверхности исходного антрацита (образец 1) происходит через 6 ч после включения фильтра в работу, в то время как модифицированные антрациты обеспечивают высокую эффективность в первых порциях воды; при увеличении содержания железа на поверхности от 11 до 35% приводит к повышению эффективности окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} до 20%, дальнейшее же увеличение содержания железа до 52% повышает эффективность окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} всего на 2%; снижение установленной скорости фильтрования (12,5 м/ч) на 50% происходило по прошествии 54 ч работы фильтра, через 100 ч скорость фильтрации снизилась до 0,5 м/ч; основная масса марганца вымывается из загрузки в течение 24 ч и достигает норматива содержания в питьевой воде (менее 0,1 мг/дм^3) через 43 ч.

Таким образом, использование полученных материалов позволяет значительно снизить объем (высоту слоя) используемой загрузки и повысить эффективность очистки при первом запуске фильтров после регенерации.

Благодарности. Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на конференции «Молодежь в науке – 2016», 22–25 ноября 2016 г.

Acknowledgements. This article is based on the materials presented at the conference «Youth in science – 2016», November 22–25th, 2016.

Список использованных источников

1. Barloková, D. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials / D. Barloková, J. Pavský // Polish J. of Environ. Stud. – 2010. – Vol. 19, N 6. – P. 1117–1122.
2. Pavský, J. Chémia vody a hydrobiológia/ J. Pavský, D. Barloková, F. Biskupič // STU. Bratislava, 2008. – 303 p.
3. Barloková, D. Natural Zeolites in Water Treatment / D. Barloková, J. Pavský. Vodní hospodářství. – 2007. – № 6. – P. 213.
4. Doula, M. K. Removal of Mn_{2+} Ions from Drinking Water by Using Clinoptilolite and Clinoptilolite-Fe Oxide System / M. K. Doula // Water Research. – 2006. – Vol. 40, № 17. – P. 3167.
5. Patil, K. C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites/ K. C. Patil, T. Mimani // Mater. Phys. Mech. – 2001. – № 4. – P. 134–137.

6. Patil, K. Combustion synthesis / K. Patil, S. Aruna, S. Ekambaram // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 1997. – № 2. – P. 158.
7. Patil, K. Combustion synthesis: an update / K. Patil, S. Aruna, T. Mimani // *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.* – 2002. – № 6. – P. 507.
8. Mukasyan, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials/ A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // *Proc. Combust. Inst.* – 2007. – Vol. 31. – P. 1789–1795.

References

1. Barloková D., Ilavský J., “Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010, vol. 19, no. 6, pp. 1117–1122.
2. Ilavský, J., Barloková, D., Biskupič, F., *Chémia vody a hydrobiológia*, STU, Bratislava, SK, 2008.
3. Barloková D., Ilavský J., “Natural Zeolites in Water Treatment”, *Vodní hospodářství*, 2007, no. 6, p. 213.
4. Doula M. K., “Removal of Mn²⁺ Ions from Drinking Water by Using Clinoptilolite and Clinoptilolite-Fe Oxide System”, *Water Research*, 2006, vol. 40, no. 17, p. 3167.
5. Patil K. C., Mimani T., “Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites”, *Materials physics and mechanics*, 2001, no. 4, pp. 134–137.
6. Patil K., Aruna S., Ekambaram S., “Combustion synthesis”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, no. 2, p. 158.
7. Patil K., Aruna S., Ekambaram S., “Combustion synthesis: an update”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, no. 6, p. 507.
8. Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P., “Combustion synthesis and nanomaterials”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, no. 31, pp. 1789–1795.

Информация об авторах

Клебко Павел Альбинович – магистр техн. наук, аспирант, Центральный НИИ комплексного использования водных ресурсов (ул. Славинского, 1, корп. 2, 220086, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pavkle@mail.ru.

Романовский Валентин Иванович – канд. техн. наук, ст. преподаватель, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-romanovski@ya.ru.

Information about the authors

Pavel A. Klebko – M. Sc. (Engineering), Ph. D. student, Central Research Institute for Complex Use of Water Resources, (1/2, Slavinskogo Str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pavkle@mail.ru.

Valiantsin I. Ramanouski – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-romanovski@ya.ru.