

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГОЛЬ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Д.Э. Пропольский¹, В.И. Романовский²

E-mail: d.propolsky@gmail.com

¹ Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

² Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

АННОТАЦИЯ: Повышенное содержание железа в воде оказывает пагубное влияние на здоровье человека и приводит к зарастанию сетей водоснабжения, а повышенный бактериальный индекс подземных вод является причиной микробного загрязнения питьевой воды. В связи с этим актуальным является вопрос о создании модифицированных полифункциональных фильтрующих материалов. В данной работе представлен модифицированный материал на основе активированного угля, покрытый наноструктурированными оксидами железа и цинка, созданный с целью обезжелезивания подземных вод и предотвращения биообрастания.

В качестве метода модификации использован метод экзотермического горения в растворе. Изучена морфология поверхности, химический и фазовый состав покрытий. Показано, что эффективность обезжелезивания подземных вод почти в три раза выше при использовании модифицированных углей в сравнении с исходным активированным углем.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: водоподготовка, подземные воды, фильтрующий материал, активированный уголь, обезжелезивание, полифункциональное покрытие.

Основным международным документом, нормирующим качество питьевой воды, является директива Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) «Руководство качества питьевой воды» [1]. В странах Европейского союза качество питьевой воды нормируется Директивой ЕС 98/83/ЕС [2], в Российской Федерации – гигиеническими нормативами, а также санитарными правилами и нормами СанПиН 2.1.4.1074-01 [3], в Республике Беларусь – СанПиН 10-124 РБ 99 [4]. Все перечисленные документы устанавливают гигиенические требования к качеству питьевой воды, а также правила контроля ее качества.

Одной из важных проблем водоподготовки является удаление тяжелых металлов из-за их тенденции к биоаккумуляции. Избыточное содержание

железа в питьевой воде приводит к ряду негативных последствий, отрицательно воздействуя на органы пищеварительной и сердечно-сосудистой систем человека. Высокие концентрации растворенного железа придают воде буроватую окраску, неприятный металлический привкус. Железосодержащие отложения активируют процесс коррозии в трубах и приводят к их более быстрому разрушению [5].

Оптимальным решением для водоподготовки подземных вод является использование модифицированных с помощью различных оксидов металлов каталитических фильтрующих материалов. Для целей деферризации возможна обработка активированного угля (АС) оксидами железа [6]. Однако микроорганизмы, способные попасть на поверхность и в поры АС, могут привести к вторичному загрязнению воды в процессе водоподготовки. Имеющиеся методы борьбы с биообрастанием [7] с использованием хлора или гипохлорита натрия зачастую не предотвращают образование биопленки, могут привести к значительным экономическим и экологическим издержкам [8], более быстрому образованию коррозии. Для подавления жизнедеятельности бактерий могут быть использованы наночастицы меди [9], серебра [10], титана [11] или цинка [12, 13].

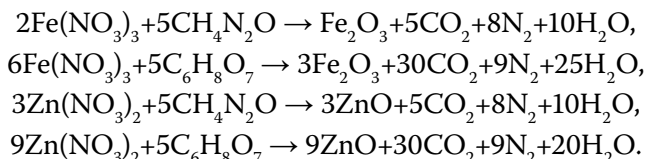
Цель данного исследования – разработка нового модифицированного фильтрующего материала для повышения эффективности очистки воды на станциях водоподготовки (удаление железа из подземных вод и предотвращение биообрастания загрузки). Задачей исследования является изучение эффективности выбранного полипокрытия, содержащего оксиды цинка и железа. Для обеззараживания в данном исследовании использован АС, модифицированный с помощью оксида цинка (ZnO) [12–14] и оксидов железа (Fe_xO_y) [6, 15, 17]. Присутствие оксидов железа на поверхности фильтрующего материала улучшает процесс обезжелезивания очищаемой воды [6, 16]. ZnO является распространенным и безопасным материалом для инактивации микроорганизмов при очистке воды и обладает высокой эффективностью: даже при относительно низком уровне концентрации цинка (0,593 мг/г) коэффициент подавления жизнедеятельности *E. Coli* составляет 99,99 % [7, 12–14].

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Размер гранул исходного АС составлял 0,5–2,5 мм. Измеряемая насыпная плотность – 0,49–0,53 г/см³, пористость – 0,07 см³/г. Модификация АС осуществлялась методом экзотермического горения в растворе (SCS) [6, 15] с использованием стехиометрических смесей нитратов металлов (Zn и Fe) и восстановителей мочевины (U) и лимонной кислоты (CA). Нанесение покрытия проводили посредством вымачивания АС в течение 20 мин в растворе прекурсоров, содержащем 50 г/л прекурсор металла.

Далее АС помещался в разогретую до 600 °С муфельную печь на 5 мин для осуществления процесса синтеза покрытия.

Полифункциональное покрытие получено путем последовательного нанесения сначала оксида цинка, а затем оксидов железа. Уравнения реакции представлены ниже:



Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopic – SEM), элементный анализ поверхности образцов с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray – EDX). Состав синтезированной кристаллической фазы определяли с помощью рентгено-фазового анализа (X-ray diffraction – XRD). Эффективность полученных материалов изучали в процессе обезжелезивания подземных вод на станции обезжелезивания, расположенной в Брестской области Республики Беларусь.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно EDX, процентное содержание железа и цинка в двух образцах отличается несущественно (мас. %): Zn – 2,8, Fe – 1,0 для образца Zn/Fe-CA и Zn – 2,1, Fe – 1,4 для образца Zn/Fe-U. Это может свидетельствовать об одинаковой эффективности двух используемых восстановителей (U, CA). Осаждение оксида цинка происходит более эффективно, учитывая, что покрытие из железа осаждали во вторую очередь, а его содержание на поверхности модифицированного АС почти в два раза меньше, чем содержание цинка. Однако распределение цинка по поверхности двух образцов характеризуется неравномерностью, с имеющимися ярко выраженными очагами (рис. 1). Изучение карт распределения цинка и железа по поверхности модифицированного АС показывает, что для образца Zn/Fe-CA распределение железа на поверхности равномерно и не связано с распределением цинка. В случае с образцом Zn/Fe-U наблюдается аналогичное равномерное распределение железа по всей поверхности АС.

Результаты исследования XRD анализа подтвердили наличие на поверхности модифицированного угля оксида железа (Fe_3O_4) и цинка (ZnO) (рис. 2). В ходе анализа полученных дериватограмм отмечено, что для образца Zn/Fe-U пики оксидов цинка и железа характеризуются меньшей интенсивностью, что может быть связано с наличием остаточного углерода на поверхности полученных кристаллических структур металлов при использовании мочевины в качестве восстановителя [18].

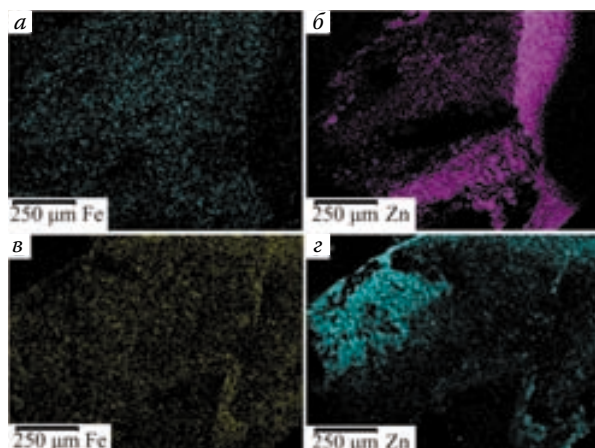


Рис. 1. Карты железа и цинка по результатам элементного анализа модифицированной поверхности АС: *a, б* – концентрация железа (Fe) и цинка (Zn) на поверхности образца Zn/Fe-CA; *в, г* – концентрация железа (Fe) и цинка (Zn) на поверхности образца Zn/Fe-U.

Fig. 1. Mapping of iron and zinc according to the results of elemental analysis of the modified AC surface: *a, b* – concentration of iron (Fe) and zinc (Zn) on the surface of the Zn/Fe-CA sample; *c, d* – concentration of iron (Fe) and zinc (Zn) on the surface of the Zn/Fe-U sample.

Расчетные (по формуле Шеррера) размеры кристаллитов для наиболее интенсивных пиков для оксида цинка (2θ 36,3) и оксида железа (2θ 35,5) составили 24,6 нм и 15,4 нм соответственно при использовании лимонной кислоты в качестве восстановителя и 23,1 и 17,3 нм при использовании мочевины.

В результате изучения эффективности обезжелезивания подземных вод с использованием двух полученных образцов (Zn/Fe-CA; Zn/Fe-U) на станции водоподготовки установлено, что оба образца одинаково эффективны для обезжелезивания воды в сравнении с исходным АС (рис. 3). При этом остаточное содержание железа общего в первых порциях фильтрата почти в три раза ниже, чем при использовании исходного АС. По прошествии 1,5 ч эта разница начинает нивелироваться за счет начала накопления на исходном АС уловленных нерастворимых соединений железа. За время проведения исследования (100 ч) через каждую из трех колонок фильтра отфильтровано около 2,4 м³ воды. Остаточное содержание железа в фильтрате колебалось в пределах 0,015–0,050 мг/л.

Как показано в исследовании [6], очистка природных вод в диапазоне рН 6–9 не приводит к вымыванию металлов с поверхности модифицированного АС и к вторичному загрязнению обрабатываемой воды, что позволяет использовать их на постоянной основе.

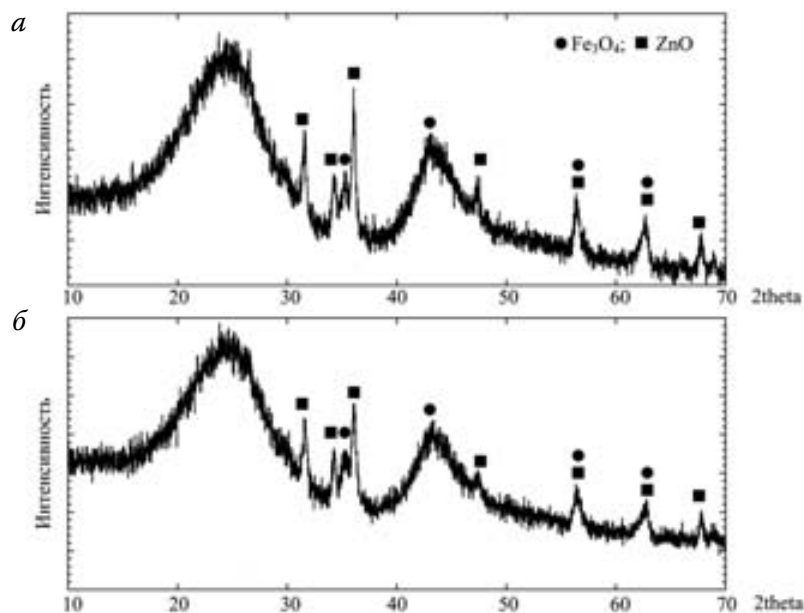


Рис. 2. Результаты анализа фазового состава полученных покрытий для образцов Zn/Fe-CA (а) и Zn/Fe-U (б).
Fig. 2. The results of the analysis of the phase composition of the obtained coatings for samples Zn/Fe-CA (a) and Zn/Fe-U (б).

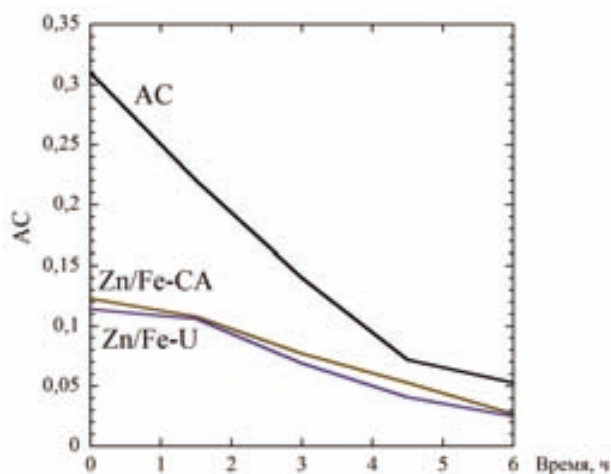


Рис. 3. Концентрация железа общего в фильтрате для исходного (AC) и модифицированных образцов.
Fig. 3. The concentration of total iron in the filtrate for the original (AC) and modified samples.

Себестоимость модифицированного угля – около 9 долларов США за 20 кг (расчет производился для линии мощностью 750 т/год), при этом стоимость модификации составляет почти половину. Для сравнения: рыночная цена фильтрующего материала Virn составляет около 100 долларов США за 20 кг, сорбента МС – 20 долларов за 30 кг, сорбента АС – 17 долларов за 15 кг, пиролюзита – 27 долларов за 15 кг.

ВЫВОДЫ

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы. Метод экзотермического горения в растворах для получения железо- и цинксодержащих модифицированных покрытий показал свою эффективность и практичность:

- оксиды цинка и железа на модифицированном АС представлены в виде отдельных фаз, при этом железо представлено фазой магнетита;
- полученные покрытия почти в три раза эффективнее исходного АС по содержанию железа общего в первых порциях фильтрата, что в совокупности с новым методом их получения открывает конкурентную перспективу для использования полученных материалов в процессах водоподготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edition F. Guidelines for drinking-water quality //WHO chronicle. 2011. Т. 38. No. 4. С. 104-108. Режим доступа: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/, (дата обращения 25.02.2020).*
2. *Directive 1998/83/EC of European Commission and of the Council of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption// Official Journal of the European Communities. 2011 L 41. P. 32–54. Режим доступа: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>, (дата обращения 25.02.2020).*
3. СанПиН Н. 2.1. 4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения». Минздрав России, 2002. 90 с.
4. СанПиН 10–124 РБ 99 «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарные правила и нормы». Минздрав Республики Беларусь, 2000. 112 с.
5. *Chapman D.V. Water quality assessments – a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring, second edition, Cambridge: UNESCO/WHO/UNEP, 1996. 18 p.*
6. *Propolsky D., Romanovskaia E., Kwapinski W., Romanovski V. Modified activated carbon for deironing of underground water // Environmental Research. 2020. L. 182. P. 108996.*
7. *Cloete T.E., Jacobs L., Brözel V.S. The chemical control of biofouling in industrial water systems // Biodegradation. 1998. Vol. 9 (1). P. 23–37.*

8. *Melo L.F., Bott T.R.* Biofouling in water systems // *Experimental thermal and fluid science*. 1997. Vol. 14 (4). P. 375–381.
9. *Shimabuku Q.L., Arakawa F.S., Fernandes Silva M., Ferri Coldebella P., Ueda-Nakamura T., Fagundes-Klen M.R., Bergamasco R.* Water treatment with exceptional virus inactivation using activated carbon modified with silver (Ag) and copper oxide (CuO) nanoparticles // *Environmental technology*. 2017. Vol. 38. P. 2058–2069.
10. *Karthik C., Radha K.V.* Silver nanoparticle loaded activated carbon: an escalated nanocomposite with antimicrobial property // *Oriental Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 32 (1). P. 735–741.
11. *Zhiyuan L., Shuili Y., Heedeung P., Qingbin Y., Guicai L., Qi L.* Impact of titanium dioxide nanoparticles on the bacterial communities of biological activated carbon filter intended for drinking water treatment // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 23. P. 15574–15583.
12. *Huang T., Zhou R., Cui J., Zhang J., Tang X., Chen S., Feng J., Liu H.* Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 206. P. 124–129.
13. *Zhang L., Ding Y., Povey M., York D.* ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent // *Progress in Natural Science*. 2008. Vol 18 (8). P. 939–944.
14. *Baruah S. K., Pal S., Dutta J.* Nanostructured zinc oxide for water treatment // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2012. Vol. 2 (2). P. 90–102.
15. *Liu H., Chen Z., Guan Y., Xu S.* Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review // *Chemosphere*. 2018. Vol. 204. P. 51–62.
16. *Romanovskii V.I., Khort A.A.* Modified anthracites for deironing of underground water // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39 (5). P. 299–304.
17. *Shi Z.L., Liu F.M., Yao S.H.* Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide // *New carbon materials*. 2011. Vol. 26 (4). P. 299–306.
18. *Романовский В.И., Куличик Д.М., Пилипенко М.В., Романовская Е.В.* Железо-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2019. № 5. С. 24–28.

Для цитирования: Пропольский Д.Э., Романовский В.И., Полифункциональный модифицированный уголь для очистки подземных вод // *Водное хозяйство России*. 2020. № 4. С. 103–111.

Сведения об авторах:

Пропольский Дмитрий Эдуардович, ассистент, кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, 220013, пр. Независимости, 65, Минск, Республика Беларусь, e-mail: d.propolsky@gmail.com

Романовский Валентин Иванович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь, 220072, Сурганова 9/1; e-mail: V.Romanovskiy@yandex.ru

MULTIFUNCTIONAL MODIFIED CARBON FOR PURIFICATION OF GROUNDWATER

Dmitry E. Propolsky¹, Valentin I. Romanovski²¹ Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus² Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Abstract: Increased iron content in water has a detrimental effect on human health and leads to overgrowth of water supply networks, and an increased bacterial groundwater index causes microbial contamination of drinking water. In this regard, the urgent issue is the creation of modified multifunctional filtering materials. A modified material based on activated carbon coated with nanostructured iron and zinc oxides was obtained in order to deferrization of groundwater and prevent biofouling. As a modification method, the method of solution combustion synthesis was used. The surface morphology, chemical and phase composition of the coatings were studied. It has been shown that the effectiveness of deferrization of groundwater is almost 3 fold higher when using modified carbons comparing to the initial activated carbon.

Key words: water treatment, groundwater, filter material, activated carbon, iron removal, polyfunctional coating.

About the authors:

Dmitry E. Propolsky, Assistant Lecturer, «Water Supply and Water Disposal» Department of Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus, 220013, Nezavisimosti, 65, Minsk, Belarus, e-mail: d.propolsky@gmail.com

Valentin I. Romanovski, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, 220072, Surganova 9/1, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: V.Romanovski@yandex.ru

For citation: Propolsky D.E., Romanovskiy V.I. Multifunctional Modified Carbon for Purification of Groundwater // *Water Sector of Russia*. 2020. No. 4. P. 103–111.

REFERENCES

1. *Edition F*. Guidelines for drinking-water quality // WHO chronicle. 2011. T. 38. No. 4. Pp. 104–108. Rezhim dostupa: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/, (date of access 25.02.2020).
2. Directive 1998/83/EC of European Commission and of the Council of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption// Official Journal of the European Communities. 2011 L. 41. P. 32–54. Rezhim dostupa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>, (date of access 25.02.2020).
3. SanPiN N. 2.1. 4.1074-01 «Pit'evaja voda. Gigienicheskie trebovanija k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzhenija. Kontrol' kachestva. Gigienicheskie trebovanija k obespecheniju bezopasnosti sistem gorjachego vodosnabzhenija» [SanPiN N. 2.1. 4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to the centralized water supply systems' water quality. Quality control. Hygienic requirements to safety of hot water supply systems"]. *Minzdrav Rossii*, 2002. 90 p.
4. SanPiN 10–124 RB 99 «Pit'evaja voda i vodosnabzhenie naselennyh mest. Pit'evaja voda. Gigienicheskie trebovanija k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzhenija. Kontrol' kachestva. Sanitarnye pravila i normy» [SanPiN 10-124 RB 99. Drinking water and water supply for inhabited locations. Drinking water. Hygienic requirements to

- the centralized water supply systems' water quality. Quality control. Sanitary regulations and norms]. Minzdrav Respubliki Belarus, 2000. 112 p.
5. *Chapman D.V.* Water quality assessments – a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring, second edition, Cambridge: UNESCO/WHO/UNEP, 1996. 18 p.
 6. *Propolsky D., Romanovskaia E., Kwapinski W., Romanovski V.* Modified activated carbon for deironing of underground water // *Environmental Research*. 2020. L. 182. P. 108996.
 7. *Cloete T.E., Jacobs L., Brözel V.S.* The chemical control of biofouling in industrial water systems // *Biodegradation*. 1998. Vol. 9(1). P. 23–37.
 8. *Melo L.F., Bott T.R.* Biofouling in water systems // *Experimental thermal and fluid science*. 1997. Vol. 14 (4). P. 375–381.
 9. *Shimabuku Q.L., Arakawa F.S., Fernandes Silva M., Ferri Coldebella P., Ueda-Nakamura T., Fagundes-Klen M. R., Bergamasco R.* Water treatment with exceptional virus inactivation using activated carbon modified with silver (Ag) and copper oxide (CuO) nanoparticles // *Environmental technology*. 2017. Vol. 38. P. 2058–2069.
 10. *Karthik C., Radha K.V.* Silver nanoparticle loaded activated carbon: an escalated nanocomposite with antimicrobial property // *Oriental Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 32 (1). P. 735–741.
 11. *Zhiyuan L., Shuili Y., Heedeung P., Qingbin Y., Guicai L., Qi L.* Impact of titanium dioxide nanoparticles on the bacterial communities of biological activated carbon filter intended for drinking water treatment // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 23. P. 15574–15583.
 12. *Huang T., Zhou R., Cui J., Zhang J., Tang X., Chen S., Feng J., Liu H.* Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 206. P. 124–129.
 13. *Zhang L., Ding Y., Povey M., York D.* ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent // *Progress in Natural Science*. 2008. Vol 18 (8). P. 939–944.
 14. *Baruah S. K., Pal S., Dutta J.* Nanostructured zinc oxide for water treatment // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2012. Vol. 2 (2). P. 90–102.
 15. *Liu H., Chen Z., Guan Y., Xu S.* Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review // *Chemosphere*. 2018. Vol. 204. P. 51–62.
 16. *Romanovskii V.I., Khort A.A.* Modified anthracites for deironing of underground water // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39 (5). P. 299–304.
 17. *Shi Z.L., Liu F.M., Yao S.H.* Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide // *New carbon materials*. 2011. Vol. 26 (4). P. 299–306.
 18. *Romanovskiy V.I., Kulichik D.M., Pilipenko M.V., Romanovskaja E.V.* Zhelezosoderzhashie fotokatalizatory iz osadkov oчитki promyvnyh vod fil'trov obezzhelezivaniya [Iron-containing photo-catalyzers from the iron-removing filters washing waters precipitates] // *Vodooчистka. Vodopodgotovka. Vodospabzhenie*. 2019. № 5. P. 24–28.