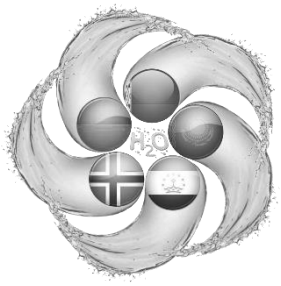
Selected publications
from the Water Harmony project:
Water Research and Technology

Избранные научные работы
проекта «Водная Гармония»:
Исследования и Технологии очистки Воды



Water Harmony project / Проект «Водная Гармония»
2015

Table of contents / Содержание

Purification of natural water of Dnieper River by ozonation A. Barannik, O. Smoliak, A. Smoliak, H. Stolyarenko

Wastewater treatment which passed the stage of aerobic digestion A. Barannik, A. Smoliak, O. Smoliak, H. Stolyarenko

Comparison of traditional aluminum and ferric-based coagulants with zirconium-based coagulant. Evaluation of zirconium-based coagulants A. Buchynska, A. Kulchynska, H. Ratnaweera

Сравнение традиционных алюминий- и железосодержащих коагулянтов с коагулянтами на основе циркония. Оценка цирконийсодержащих коагулянтов А. Бучинская, А. Кульчинская, Х. Ратнавира

Water cycle optimization for complex fertilizer manufacturing based on quality improvement of wastewater treatment O.Dormeshkin

Treatment of wastewater containing formaldehyde from wood processing enterprises A.V. Dubina, V.N. Martsul

Efficiency of ozonation for disinfection and removal of color and humic substances from surface water V. Fedorenko, H. Stolyarenko, H. Ratnaweera

Rational using of natural sorbents to receive the clean drinking water N. Fomina, H. Stolyarenko, D. Khyzhnyak

Технология применения комплексонов в жидких удобрениях и их роль в воде и почве Е.В. Груздева, В.В. Архипова, А.В. Бучинская, А.С. Кульчинская

Arsenic removal from drinking water using Reverse Osmosis V. Harkusha, H. Ratnaweera

Relationships between floc features and coagulation-flocculation treatment efficiencies of various model wastewaters Y. Kalashnykov, N. Sivchenko, H. Ratnaweera, K. Kvaal

Arsenic removal from drinking water by a zirconium–manganese composite adsorbent R. Kemalova, K. Sorochkina, H. Ratnaweera

Удаление мышьяка из питьевой воды при помощи цирконий-марганцевого композитного сорбента Р. Кемалова, К. Сорочкина, Х. Ратнавира

The investigation of Bromphenol blue removal from water by solvent sublation O. Kulesha, T. Obushenko, N. Tolstopalova, I. Astrelin

Improvement of plant availability of phosphates in coagulated sludge A. Martsul, L. Manamperuma, H. Ratnaweera

Улучшение биодоступности фосфатов в скоагулированном шламе Е. Марцуль, Л. Манамперума, Х. Ратнавира

Optimisation of phosphate removal with coagulation in a small scale biological WWTP A. Oliinyk, P. Kozminykh, A. Heistad

Оптимизация удаления фосфатов на локальной биологической станции очистки сточных вод с использованием коагуляции А. Олейник, П. Козьминых, А. Хейстад

Characterization of wastewater with regard to microbial and physicochemical parameters A. Oliinyk, F.E. Eregno, I. Tryland, A. Heistad

Определение физико-химических и микробиологических параметров сточных вод А.Олейник, Ф.Е. Ерегно, И. Трилан, А. Хейстад

Selection of polymers and optimization of the conditions of primary wastewater treatment V. Petrus, A.K. Sahu

Application of Game Theory Methods for Water Chemistry Mode Control O. Sanginova

Phosphorus recovery from effluents of sludge treatment using sorption materials Y.G. Sapon, V.N. Martsul

A model for sustainable water usage networks design A. Shakhnovsky, A. Kvitka, G. Poplewski, I. Dzhygyrey

Optimization of the sedimentation tank with CFD simulation O. Shelestina, H. Ratnaweera

Процесс отпимизации вторичного отстойника с помощью вычислительной гидродинамики (CFD) А. Шелестина, Х.Ратнавира

Механизм окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина

Thermal modification of films based on chitosan for use in manufacturing processes of water purification T. Solodovnik, H. Stolyarenko, N. Fomina, S. Kravchenko, Y. Dzihora

Arsenic removal by zirconium oxyhydroxide adsorbents K. Sorochkina, R. Smotraiev, H. Ratnaweera

Using the ion exchange reactor of continuous action H. Stolyarenko, V. Kostygin, A. Gromyko

Improvement of plant availability of phosphates in coagulated sludge L.Vasenko, L. Manamperuma, A. Heistad, H. Ratnaweera

Увеличение степени доступности фосфора растениям из осадков, полученных при коагуляционной очистке бытовых сточных вод Л. Васенко, Л. Манамперума, А. Хейстад, Х. Ратнавира

Impact of ozonation on coagulation properties in drinking water treatment N. Vereshchuk, L. J. Hem, H. Ratnaweera, I. Kosogina, I. Astrelin

Влияние озонирования на коагуляционный процес при обработке питьевой воды Н. Верещук, Л. Хем, Х. Ратнавира, И. Косогина, И. Астрелин

Оценка эффективности ингибиторов осадкообразования в условиях моделирования охлаждающего водооборотного цикла А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин

Исследование качества поверхностных вод реки Сырдарья (в пределах Согдийской области Республики Таджикистан) З.А. Разыков, Дж.Н. Шерматов, Д.Д. Ходжибаев, Х.М. Назаров

Правильный отбор проб и пробоподготовка – гарантия получения достоверных результатов анализа воды З.А. Разыков, Дж.Н. Шерматов, Д.Д. Ходжибаев, Х.М. Назаров

Изучение окислительно-восстановительного потенциала воды реки Сырдарья З.А. Разыков, М.М. Юнусов, Дж.Н. Шерматов, Д.Д. Ходжибаев

Определение содержания молибдена и меди в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии З.А. Разыков, Д.Д. Ходжибаев, Дж.Н. Шерматов, М.М. Юнусов

Подготовка проб проточной воды для определения ее качества З.А. Разыков, М.М. Юнусов, Дж.Н. Шерматов, Д.Д. Ходжибаев

Применение новых технологий для очистки сточных вод от фосфора и азота С. Мижгонаи, Д.Д. Ходжибаев, А.М. Саидов

Методы очистки сточных вод рыбоперерабатывающего предприятия А. Ашуров, Дж.Н. Шерматов, А.М. Саидов

Purification of natural water of Dnieper River by ozonation

A. Barannik, O. Smoliak, A. Smoliak, H. Stolyarenko*

Cherkassy State Technological University, 460, Shevchenko Boulevard, 18006, Cherkassy, Ukraine
* E-mail: ozon_gs@rambler.ru

Abstract

Here, we considered the problem of purification of natural waters of Dnieper river from pollution by ozone. Ozonation - the only modern method of water treatment that allows you to not only remove bacteria and germs, but also improve the organoleptic properties of water. It was conducted quantitative and qualitative analysis of the Dnieper water, the theoretical basis of the process of ozonation of water and investigated the possibility of using this method to clean the water. So, we studied the conditions of application of ozone for water purification of Dnieper River from various kinds of pollution in order to use this water for the city of Cherkassy as an economic - drinking water.

Аннотация

Рассмотрена проблема очистки природных вод реки Днепр от загрязнения с использованием озона. Озонирование - единственный современный метод обработки воды, который позволяет не только удалить бактерии и микробы, но и улучшить органолептические свойства воды. Были проведены количественный и качественный анализ загрязнений воды реки Днепр, рассмотрены теоретические основы процесса озонирования и представлены исследования, которые показали возможность использования этого метода для подготовки питьевой воды. Таким образом, изучены технологические и экономические условия применения озона с целью получения питьевой воды для города Черкассы.

Keywords: water, ozonation, color, bacteria, ozone dose, cleaning.

Introduction

We studied the conditions of application of ozone for water purification of Dnieper River from various kinds of pollution in order to use this water for the city of Cherkassy as an economic - drinking water.

The scheme of experimental setup for treatment of natural water of the River of Dnieper by ozonation is shown in Figure 1.

Ozone is produced in the ozone generator with a system of drying gas flow of air, which is served into the system. The generator may operate in air, air - oxygen mixture and pure oxygen. During the experiments we used air. The Ozone generator - in fact, is a radiator, which consists of two electro conductive parts and electrodes, which are located at a small distance from each other. Constructively, the electrodes are two cylinders. If you connect the electrodes to a source of alternating current of high voltage, than ozone is formed between these electrodes (transformed air oxygen). The air, that passed through the source of silent discharge , must pass a deep cleaning and drying to a water content of not more than 0.05 g/cm^3. Possibility of production of ozone on place of consumption - this is a great advantage over the other chemical reagents. Drying system and air purification includes three vessels, which are series connected

with absorbers. The first of them - silica gel, the second – absorber of brand of NaX, the third - phosphorus pentoxide, which allows you to clean the gas flow from the water vapor.

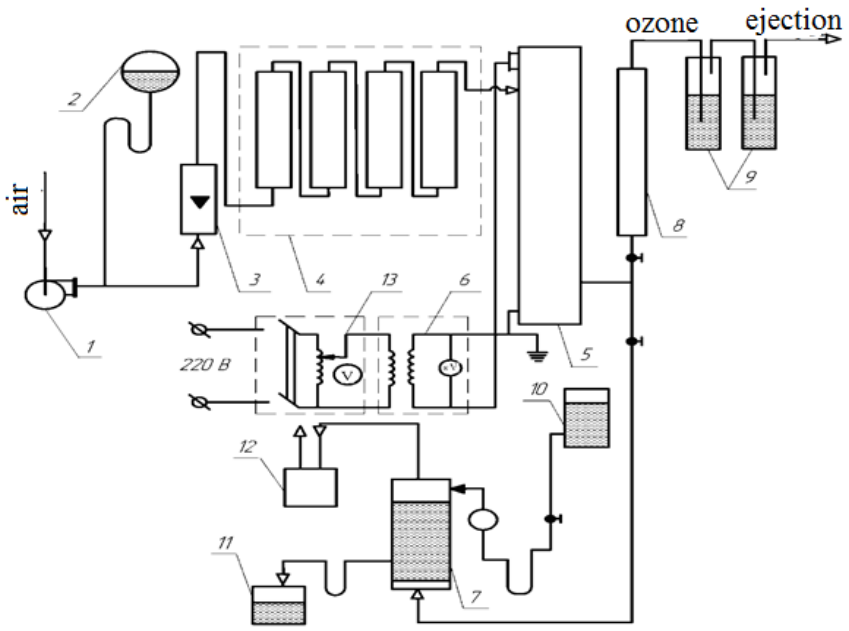


Figure 1 The scheme of plants for ozonation: 1 - compressor; 2 - monostat; 3 - flowmeter; 4 - the block of air drying; 5 - the ozone generator; 6 - step-up transformer; 7 - bubble column; 8 - spectrophotometer; 9 - Drexel glass with a solution of KI; 10 - a container of cleaning solution; 11- the tank with clean solution; 12 - drip tray; 13 - the linear autotransformer.

The dried gas mixture is sent to the ozonator, voltage is applied to electrodes from a step-up transformer (the voltage is 9.5 - 11 kV). The resulting ozone is fed into the bottom of the bubble column through the porous plate. For determining of ozone in the gaseous phase, we used a technique iodometric titration.

For the control of the gas phase, lines were connected to the scheme of the gas analysis, which consist of two series connected absorption vessel, the gas meter and rheometer.

Chromaticity of water is determined by the photometric method - by comparing the samples of test liquid with solutions, that mimic the color of natural water. Determination of the optical density was performed at a wavelength $\lambda = 430$ nm, the layer thickness 50 mm. The optical density was measured at the FEC at $\lambda = 430$ nm and $l = 50$ mm.

Photometric method for determination of iron is based on the reaction of formation of two - and trivalent iron with sulfosalicylic acid of complex compound of yellow color. Determination of the optical density was carried out at $\lambda = 430$ nm, the thickness of the liquid layer $l = 50$ mm.

The oxidizability of water is determined by the permanganate. Oxidation is carried out by potassium permanganate with heating.

When the water of the river of Dnieper treated with ozone-air mixture with low doses, there is a series of parallel physico-chemical and biological destructive-oxidation processes, competing with each other:

1. Ozonation of bacteria. The effect of water disinfection with ozone depends on several factors: number of bacteria, species of bacteria, water temperature, the presence of readily-

oxidizable impurities. The bactericidal dose of ozone for 99% inhibition of bacterial cells of all kinds in the Dnieper water at the time of vegetation is 2.1 - 2.4 mg/dm^3. The contact time: 6 - 8 minutes; the concentration of ozone in the ozone-air mixture is 20 g/m^3.

2. Destruction of spores, cysts, and various pathogens. The bactericidal 99% effect of is achieved at a dose of ozone from 0.3 to 1.85 mg/dm^3. The contact time - from several seconds to 20 - 25 minutes. The suppression of majority of colonies of microorganisms at a concentration of ozone in the ozone-air mixture 20 g/m^3 is 4 - 7 minutes.

3. The time of contact of the phases decreases with increasing doses of ozone with 15-16 minutes to 3 minutes.

4. Discoloration of water.

5. Removal of tastes and odors of water.

6. The reaction of ozone with an easy-oxidized microorganisms.

All these processes are competing with reactions of suppression of life aquatic, especially, the elimination of protozoa from the water (type of Dracena and microalgae).

In such a way, the ozone is used for the purpose, which we are interested In, partially, since it has a number of simultaneous processes, in which the speed of the same order.

Effect of ozone on bacteria and viruses is a high speed fast-flowing process. In parallel experiments, it was found, that the processing of the clarified water, which contains the microbe number of 1.7 million. pers / ml and the index number 10000, disinfection takes place completely at 20-40 seconds.

Moreover, for cold water (8 °C) - 25 seconds is enough; for water with a temperature of 16-20 °C - 40 seconds. The dose of ozone during the experiments was 1.65 mg/dm^3. Increasing the ozone dose up to 2.25 mg/dm^3 did not produce a significant growth of rate of bactericidal decomposition. The interesting fact is, what with increasing temperature increases the contact time of the phases. This shows, that ozone is the basic agent, which is dissolved in the water. It means, that the biological processes, that unlike the chemical liquid, depend on the concentration of dissolved ozone.

The results of the process of destruction of algae and protozoa for a contact time of 12 minutes are shown in the table 1. Number of protozoa was determined totally.

Table 1 The efficiency of the biological water purification of Dnieper River.

№	**Source water number of pieces./dm^3**		**Water after ozonation, number of pieces./dm^3**			
	winter	**summer**	**ozone dose**			
			1,0	1,65	2,25	3,0
1	28		12	2	0	0
2	16		9	4	0	0
3	14		7	1	0	0
4		46	30	10	9	0
5		42	25	18	9	0
6		38	22	17	8	0

By the graphical interpolation it was found, that for winter water the dose of ozone for the complete suppression of protozoa is 1.8-2.2 mg/dm^3. When the temperature increases in the summer, there is increase the number of protozoa in 1 liter of water, and also decrease the solubility of ozone. The dose of ozone increases and it is 2,8-2,84 mg/dm^3. Let us take as a basis the average result of 2.82 mg/dm^3.

While the ozonation, it was found, that complete suppression of life of blue-green algae achieved in the samples with the dose ozone - 2.25 mg/dm^3, for the ozone dose of 1.65 mg/dm3 - destroyed up to 90% of microalgae; to 1.0 mg/dm^3 - 70%.

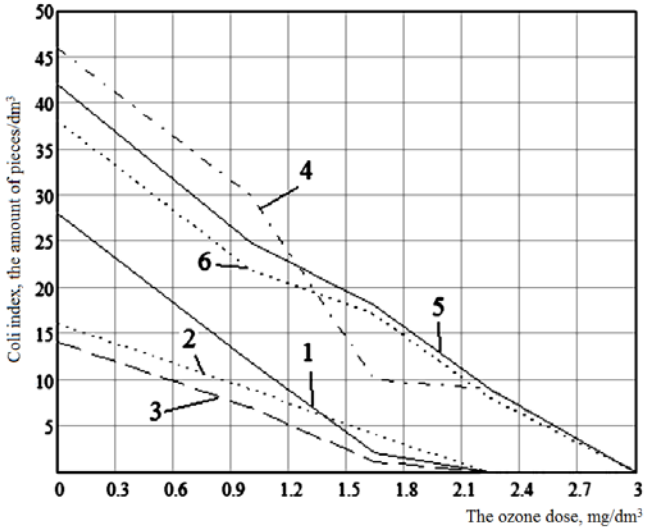


Figure 2 Results of oxidative action of ozone-air mixture on microorganisms at different concentrations of ozone. 1,2,3 - winter water; 4,5,6- summer water.

Reducing the contact time of the ozone-air mixture with water, leads to a dramatic reduction of effectiveness of the ozonation. So, with the ozone dose of 2.25 mg/dm^3 for a contact time of 12 minutes, achieved 80% inhibition protozoa, for a contact time of 9 minutes, it falls to 50%.

This is easily to explain by the rate of dissolution of ozone in the water. For distilled water the saturation time of ozone in the same apparatus over a wide range the concentration of O_3 and the ratio of gas: liquid is 11-12 minutes. Autoclaving of water samples produced in the standard laboratory autoclave with a mixer on 5 liters. The autoclave was filled with 3.4 liters of water and air was supplied with the ozone-air mixture (C (O_3) = 20 mg/dm^3). The air volume is 0.2-0.5 dm^3 depending on the necessary dose of ozone.

The system pressure was created by the technical nitrogen and maintained at 0.5-0.6 MPa. After staying the water in an autoclave 12-13 minutes, its samples were sent for analysis. Results of ozonation samples of the water of Dnieper river under the pressure are shown in Table 2.

Table 2 Efficiency of water purification of Dnieper River from the simplest under the pressure

№	**The dose of ozon, mg/dm^3**			
	0	1,0	1,65	2,25
1	46	25	12	0
2	42	22	12	0
3	38	20	10	0

By graphical interpolation we determine the required dose of ozone, for the calculation of the process of the bubble water treatment by the ozone-air mixture. It is 2.82 mg/dm^3. For injection system of ozonation under the pressure - 2.25 mg/dm^3.

Research showed, that the ozonation of water affects the water color. In this, the maximum rate of color is 37 ° at the dose of 5 mg/dm^3 and a contact time -10 min, without the further treatment, which corresponds to GOST 2872-84.

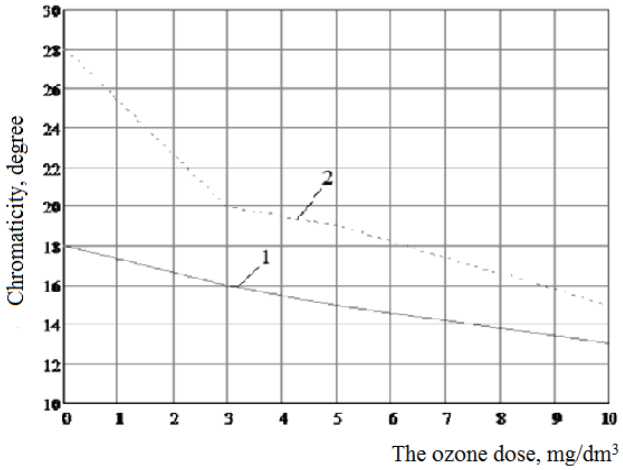


Figure 3 Graphical dependence of water color of the river of Dnieper and the ozone dose: 1 - the experience №1; 2 - the experience №2.

The turbidity of river water caused by organic substances and some substances of mineral origin -by suspended particles. The turbidity of both waters decreases already at the minimum ozone dose of 3 mg/dm^3 and more effectively extends the decrease than its index increase.

The results of ozonation of waters showed, that the process of reduction of turbidity take place gradually.

Following the ozonation, water, which investigated, been tested by oxidation. As the oxidizing agent it was taken the potassium permanganate, as the analysis with the oxidant with high precision can be carried out in the laboratory of the Institute, and more necessary reagents are available.

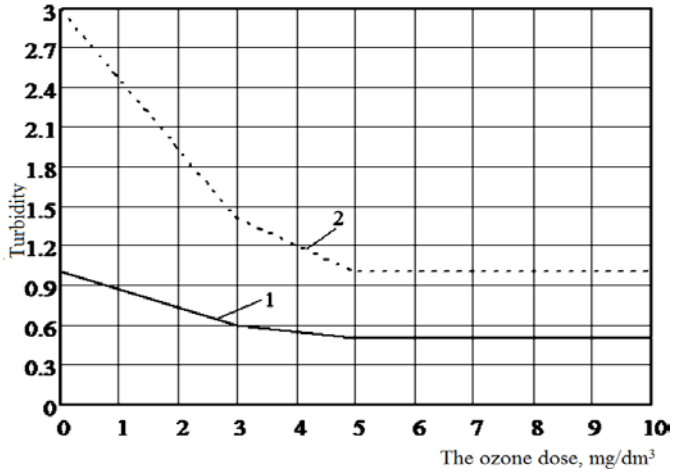


Figure 4 Graphical dependence of the turbidity of the water of Dnieper and ozone dose: 1 - the experience №1; 2 - the experience №2.

We studied the dependence of the oxidizability from the ozone dose. Figure 5 shows plots, which show the degree of reduction of oxidizability from the ozone dose. In order to determine the actual amount of ozone, that went to the oxidation of organic matter as well as some easy-oxidizable inorganic compounds, were constructed the response function.

Line 1 shows the concentration of ozone at the inlet of the contact chamber.

Line 2 , which was obtained during the ozonation of natural water with layer of 1m (the height of the bubbling layer) and a contact time of 10 minutes.

The analysis, that showed the concentration of ozone, conducted the first two minutes – after 10 seconds, the second two minutes - 20 seconds, rest for 6 minutes. - after 30 seconds. On the basis of experience, we can conclude, that for the destruction of ozone the consumption of ozone is less than it is supplied in the contact chamber. Knowing the consumption of ozone and the volume of test liquid, we are building a dependency of using the ozone on the height of the liquid.

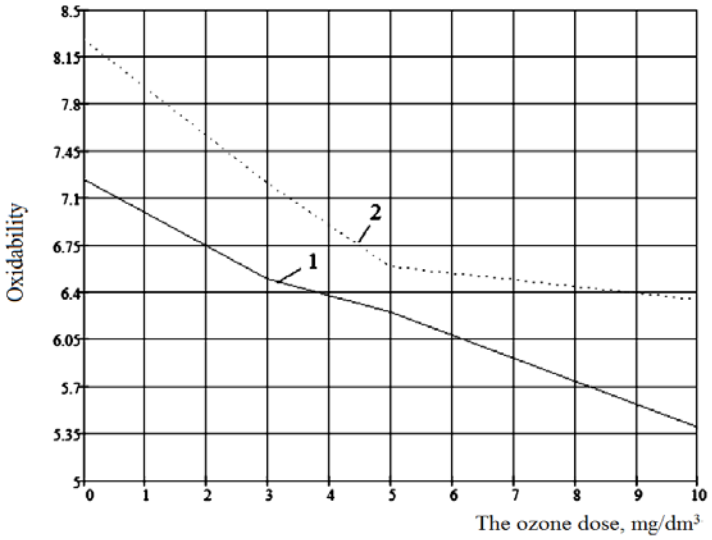


Figure 5 The graphical dependence of the oxidizability of water of the river of Dnieper and ozone dose: 1 - the experience №1; 2 - the experience №2

At the analyzed water, we also determined the iron content. Analysis has shown, underground sources contain it in large amounts, more than in the water of the river of Dnieper.

Experiments were carried out under the similar consumption of ozone. Dependence of the iron content from the ozone dose, shows, that the minimum dose of the oxidant affects the iron content and lowers it. The process goes smoothly, and almost in a straight line.

When the quantity of iron in water large, we observe a proportional relation of iron on the dose of ozone.

The curves, that show changes in the content of iron in the water, depending on the dose of ozone, are shown in Figure 6.

The obtained results of the study provided the basis for tehniko-economic calculations of the ozonation technology.

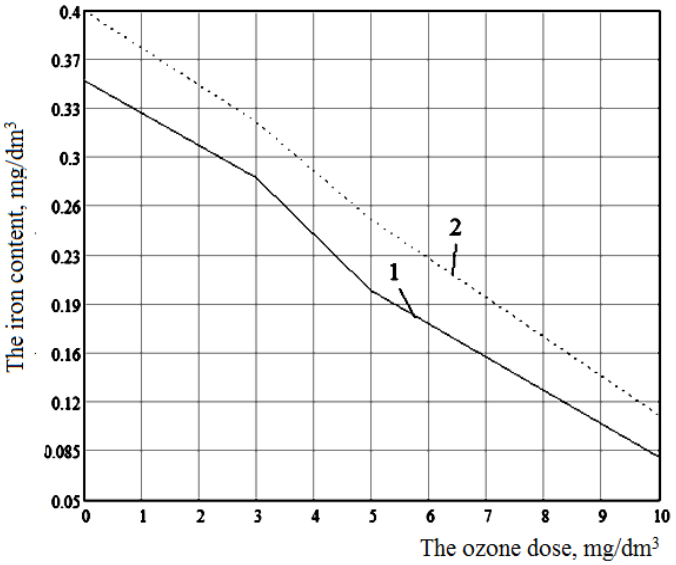


Figure 6 The graphical dependence of the iron content in the water of the river of Dnieper and the ozone dose: 1 - the experience № 1; 2 - the experience № 2

References

V.F. Kozhinov The ozonation of Water / *V.F. Kozhinov, I.V. Kozhinov* - M.: Stroyizdat. 1974. - 157 year.

S.D. Rozumovsky Ozone and its reactions with organic compounds / *S.D. Rozumovsky, G.E. Zaikov* - M.: Chemistry, 1974. - 324 year.

B.Y. Lan, R. Nigmatullin, G. Li Puma Ozonation kinetics of cork–processing water in a bubble column reactor – Water research elsevier science publishing company, inc. №10–11 2008 c.2473–2482

N.Ya. Shafikov, A.A. Gusmanov, Yu.S. Zimin, V.D. Komissarov Kinetics of the reaction of ozone with tert–butanol – Kinetics and Catalysis, MAIK " Science / Interperiodica " –№6, 2002 – 799 – 801c.

Fernando J. Beltran Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [the electron resource]: – CRC Press LLC, 2004.– C.392. – Mode of access: http://www.chipsbooks.com/ozonreac.htm

Waste water treatment which passed the stage of aerobic digestion

A. Barannik, A. Smoliak, O. Smoliak, H. Stolyarenko*

Cherkassy State Technological University, 460, Shevchenko Boulevard, 18006, Cherkassy, Ukraine,
* E-mail: ozon_gs@rambler.ru

Abstract

On the laboratory installation of ozonator studied the conditions of ozone using in wastewater treatment, which passed the stage of aerobic digestion from various organic impurities. To minimize the formation of trihalomethanes and other chlorinated compounds in the wastewater proposed to use the method of ozonation. Preliminary experiments showed that the selected method of oxidative degradation makes it possible to achieve the high quality of water. Results of research made it possible to calculate the technological parameters of the ozonation stage, parameters for calculating the performance of ozonator, power of energy rig and the size of ozonator chamber.

Аннотация

На лабораторной установке озонирования изучены условия применения окислителя для очистки сточных вод, которые прошли стадию аэробного сбраживания, от различных органических примесей. Возможная замена стадии хлорирования на стадию озонирования предотвратит образование хлорированных соединений в сточных водах, сбрасываемых в водоемы. Предварительные эксперименты по озонированию сточных вод показали, что выбранный способ окислительной деструкции позволяет достичь высокого качества воды. Произведены расчеты технологических параметров стадии озонирования; по параметрам выбраны: производительность озонатора, мощность энергетической установки и размеры камеры озонирования.

Keywords: ozonation, aerobic digestion, quality of water, organic impurities.

Introduction

On the laboratory installation of ozonator studied the conditions of ozone using in wastewater treatment, which passed the stage of aerobic digestion from various organic impurities.

The process of reducing the amount of organic impurities in the water was carried out using the most active oxidant - ozone-air mixture. Simulation of the purification process of representative samples of industrial water was done on the pilot installation for ozonation, which is presented in the figure 1.

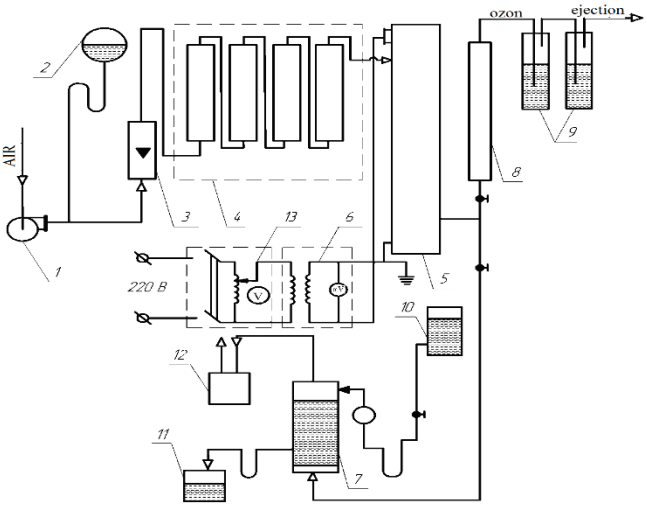


Figure 1 The scheme of installation for ozonation. 1 – compressor; 2 – monostat; 3 – rotameter; 4 – unit for air drying; 5 – ozone generator; 6 – step-up transformer; 7 – column of ozonation; 8 – spectrophotometer; 9 – Drexel glass with a solution of KI; 10 – with solution for cleaning; 11– container with clean solution; 12 – drip pan; 13 – linear autotransformer.

For determining of optimal operation of laboratory installation we investigated the dependence of the productivity of the installation from voltage. Results are shown in the table 1.

Table 1 The dependence of the performance installation from the voltage.

Voltage, kV	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Performance of O_3 10^{-2} g/min.	0	0,58	2,5	4,8	7,7	7,4

For determining the ozone in the gaseous phase was used the iodometric method. Measurement and control of ozone concentration was carried out outlet of the ozone generator and output of the contact column of ozonation. The results of analysis are shown in the figure 2.

For the purpose of simplify the method of determining the ozone in the gas phase, reduction the detection time, improving the accuracy of analysis, automation of control method was used the method of spectrophotometry. Was built the calibration graph for determination of ozone in the gas phase on the spectrophotometer SF-45 by correlating the results of determining of the optical density of the gas mixture and the actual content of ozone, which was determined by iodometric method. For the construction of the calibration graph the ozone - air mixture from the ozonizer was sent to the gas cuvette of spectrophotometer, and then passed through the vessels of Drexel which prepared for the research the ozone content by iodometric method. Samples were collected outlet of ozonator with constant mode at different air flow rates. At the same time measured the optical density of the gas flow at the wavelength of 254 nm.

The results of the definitions are shown in the table 2. From the obtained data was constructed the calibration graph which used in the research for determining the concentration of ozone in the gas phase by optical density.

Table 2 Dependence the concentration of ozone from the air flow.

№	Rotameter showing	The optical density of the gaseous mixture, nm	The volume 0,1 N $Na_2S_2O_3$, that gone to titration, ml	The ozone concentration in the gas phase , % vol.
1	0	680	3,6	0,29
2	10	650	4,0	0,212
3	20	610	4,7	0,145
4	40	595	5,0	0,118
5	60	575	5,25	0,075
6	80	505	5,3	0,06

Representative sample of water after aeration tanks and irrigation fields contains in its composition some organic impurities because of incomplete aerobic fermentation. To minimize the formation of trihalomethanes and other chlorinated compounds proposed to use the method of ozonation. Preliminary experiments showed that the selected method of oxidative degradation makes it possible to achieve the high quality of water. Decreasing the amount of organic contaminants in the working solution is easily achieved by single-stage ozonation.

The main indicators of ozonation process are the following factors:

1. The specific ozone consumption (g/m^3 of solution).
2. The contact time of the liquid and gas phases which are necessary for color reduction or COD reduction to the predetermined level.
3. Effect of pH on the time of ozonation and ozone consumption.
4. Effect of temperature on the bleaching solution and COD.
5. Kinetics the color change of the solution and COD reduction of solutions (the kinetics of oxidation reactions of organic compounds was not studied).
6. The coefficient of ozon using.
7. The amount of residual ozone in the liquid phase by varying the contact time (testing the possibility liquid-phase oxidation by bypass).

Methods of carrying out of experiments of ozonation the working solutions consisted of the following steps:

1) preparation the installation of ozonation for launch, sorbent regeneration from the water vapor;
2) preliminary work of ozonators for output the discharge tubes to mode;
3) adjusting the parameters of gas supply, stabilization of the ozone content in the gas stream, determining the concentration of ozone, ejection the ozone into the atmosphere is made by the bypass line to the atmosphere;
4) Connection the mixer in the ozonation column. There is a sample of the solution (the volume of the sample of ozonation is 250 ml). The value of volume of the sample is related to performance of the laboratory ozone generator and with the need (While studying the kinetics of bleaching solution and reducing COD) to eliminate the influence of diffusion processes of dissolution of ozone. While studying the kinetics of ozonation in the stationary conditions (expenditures of the liquid and gas phase are constant) establishment of expenditure of the liquid phase carried out in parallel with stage 3, depending on the expenditure of the gas phase.

5) determination of kinetic parameters is performed by measuring the concentration of ozone in the gaseous and liquid phases, by the response function of the ozonation column; measured by the speed of change the optical density of ozone while keeping constant the flow rates of the liquid and gaseous phases, the temperature in the an ozone generator, tension of high-voltage electrode, ozone concentration at the inlet of reactor.

The described technique of ozonization not different from known methods of studying the kinetics of ozonolysis, where the main parameters are changing the concentration of O_3 in the gaseous phase at the outlet of the reactor. The kinetic parameters of discoloration the liquid phase were determined by the changing the optical density of ozonated solution in the visible region of the spectrum (transparent for ozone).

To monitoring the changes in the amount of the organic impurities selected the change in the degree of cleaning solution by chemical oxygen demand (COD). COD was determined by dichromate method.

Preliminary experiments of ozonation of solutions found that for preventing the diffusion effects in the studies of kinetics of discoloration and reduction the COD for the liquid phase volume of 250 ml volumetric rate of gas flow is 7,7g / min. Specific consumption of ozone which was used for bleaching and absorption determined by the integral method, by calculation the equation of the material balance. Considering that bleaching for any class of organic compounds is the act of breaking one of ties in the molecule. Gross reaction of ozone - mixture of organic compounds can be considered as a first-order reaction (by ozone), based on this the kinetics of the bleaching phenomenon should be comply with the exponential function, which corresponds to the reaction of the 2nd order.

To eliminate the effects of various mineral impurities, accurate determination of the necessary parameters of ozonation, and above all the dose of ozone and the time of contact of phases, previous experiments were carried out on the model solutions, which contained some organic compounds with concentration of COD in the range of 150 - 220 mg/L.

1. To determine the dose of ozone (Do_3) constructed the graphical dependence of ozone concentration at the inlet and outlet of the ozonator ($CO_3 = f(\tau)$) from the time of handling the solution. A dose of ozone which is necessary for complete cleaning the sample of solution, defined as the difference between the amount of ozone, which was filed on the handling of solution in an amount of not absorbed ozon.

Graphical integration depending $Do_3 = f(\tau 0, \tau)$, on the figure 2, determined the area which corresponds to the unit costs of ozone. After scaling the values of the area and the graphical integration were identified the real unit costs of oxidant. Calculated Do_3 is 4,44.10-3 g/ml.

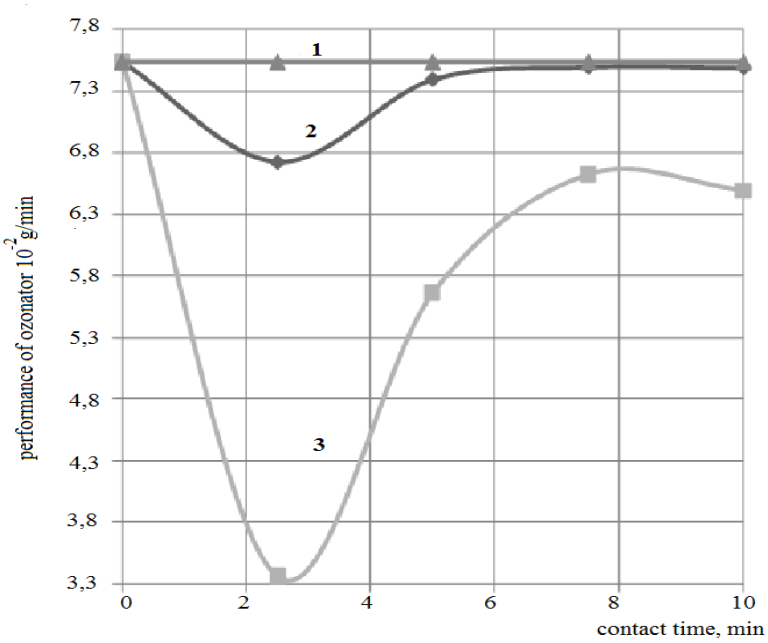


Figure 2 The dependence of the amount of ozone which is absorbed from time.
1 – O_3 content in the ozone - air mixture inlet of the bubbling apparatus,
2 – change the concentration of O_3 during processing of distilled water,
3 – change the concentration of O_3 during processing of waste water.

2. Investigated the dependence of the COD from the dose of ozone, the height of the liquid layer, the concentration of ozone in the initial ozone - air mixture, time of ozonation. Experimental data are presented in table 3.

Table 3 Experimental data of changing the value of COD from the time of ozonation

№	COD, mg O_2/L	The height of the liquid layer, cm	C of ozon, % об	The time of ozonation, min	
	before ozonation	after ozonation			
1	150	125	100	0,075	10
2	150	85	100	0,075	30
3	150	65	100	0,075	60
4	150	110	100	0,212	10
5	150	65	100	0,212	30
6	150	35	100	0,212	60
7	150	90	100	0,29	10
8	150	30	100	0,29	30
9	150	30	100	0,29	60
10	150	145	10	0,29	10
11	150	135	10	0,29	30
12	150	120	10	0,29	60
13	150	115	50	0,29	10
14	150	75	50	0,29	30
15	150	55	50	0,29	60
16	150	90	100	0,29	10
17	150	35	100	0,29	30
18	150	30	100	0,29	60

Relevant depending of changes the COD during the ozonation of solutions are shown in the figure 3.

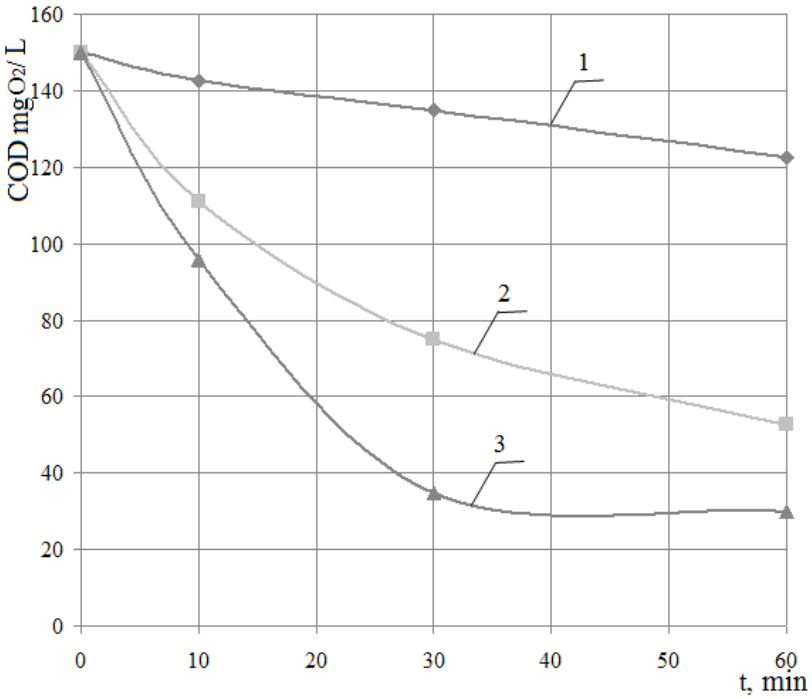


Figure 3 Dependence the COD from the concentration of ozone in the ozone - air mixture, % vol.: 1 - 0,075; 2 - 0,212; 3 - 0,29 .

The initial value of COD is 150 mg/L.

For further studies chosen C of ozon is 0.29 % vol. as the optimal mode of operation of industrial ozonators.

To determine the dose of ozone were calculated the settlements with integrating the area of the total costs of ozone - the dependence g1 = f (δ); the actual costs of ozone considering height of the liquid layer $g_i = f_i (\tau)$. Graphical integration carried out with using the standard program of Microsoft Office Excel 2003, distributed with the operating system.

3. To determine the extent of absorption, the real amount of ozone, that has gone to the oxidation of organic matter (according to experience) constructed the response functions of ozone reactors (figure 5). Dependence corresponds to the line 1, which corresponds the concentration of ozone at the inlet of ozonator - contact bubble chamber at the initial concentration of ozone in the ozone - air mixture of 0.29%. Line 2 obtained by ozonization the solution (1560 ml), which corresponds to the height of the bubble layer of 10 cm. Line 3 obtained by ozonization the solution (1580 ml), which corresponds to the height of the bubble layer of 30 cm. Line 4 obtained by ozonization the solution (1500 ml), which corresponds to the height of the bubble layer of 100 cm. The main difficulty of this research was the careful selection of glass tubes. The equation of the reaction volumes and selection the height achieved by introducing into the reaction zone of thin tubes which were sealed at the bottom.

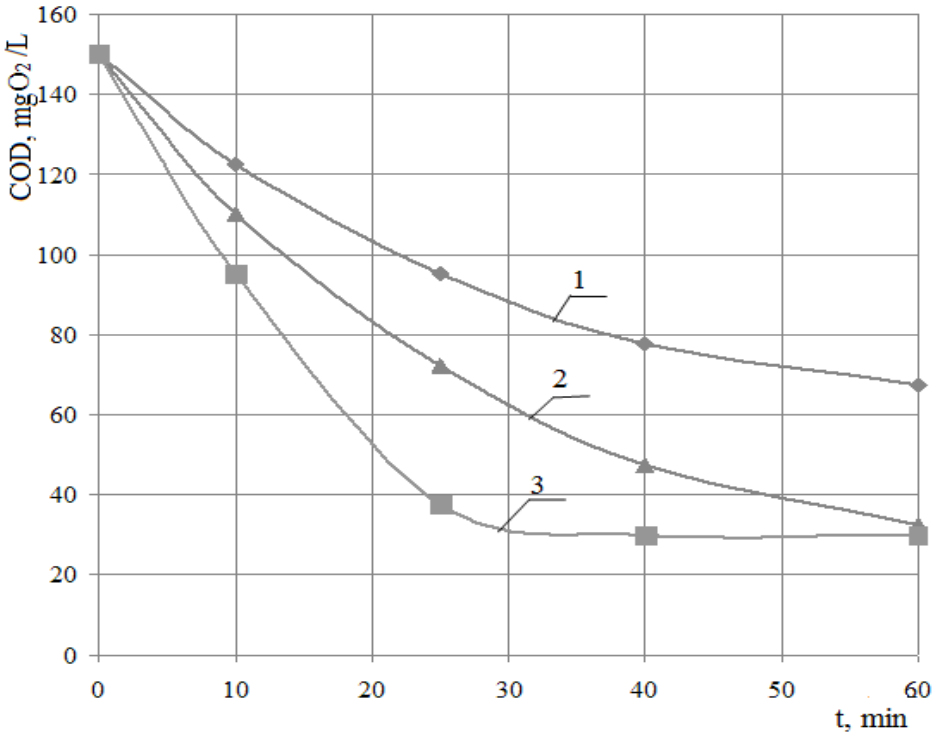


Figure 4 Dependence the COD doring the ozonation the solutions from the height of the liquid layer, mm: 1 - 100; 2 - 500; 3 - 1000 (the system of g - g).

The concentration of ozone in the ozone - air mixture is 0.29%.

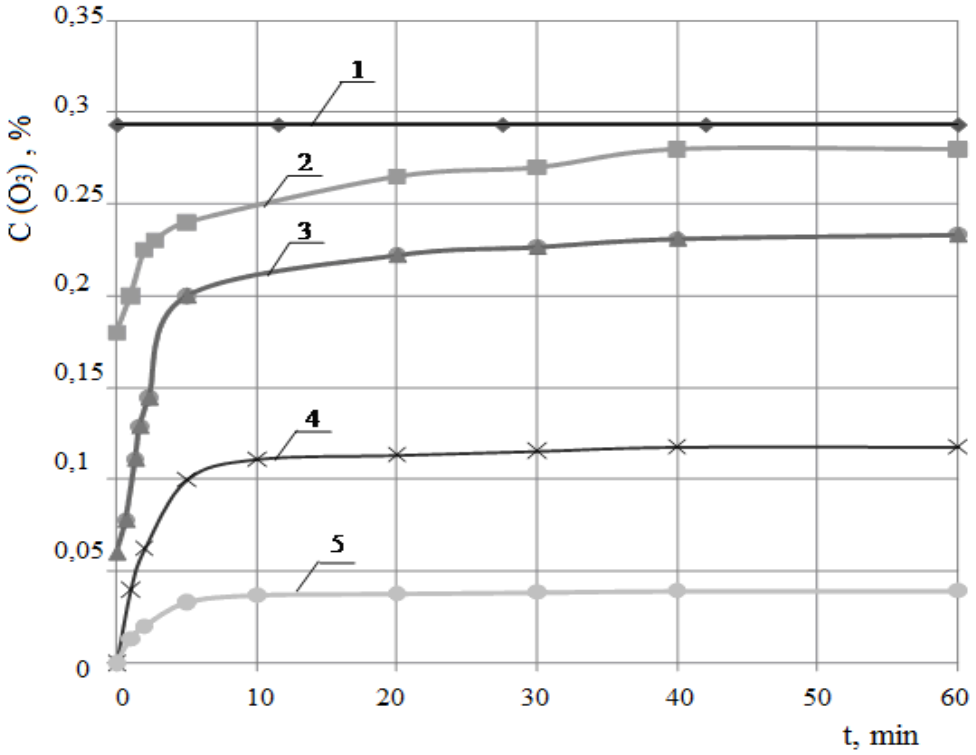


Figure 5 The influence of the height of the liquid layer to the degree of ozone using.
1 - ozone concentration at the inlet of the reaction zone; 2 - 5 - ozone concentration at the outlet at the layer height, mm: 2 - 100 (g-g); 3 - 300 (g-g); 4 - 1000 (g-g); 5 - 1000 (g-l-g);

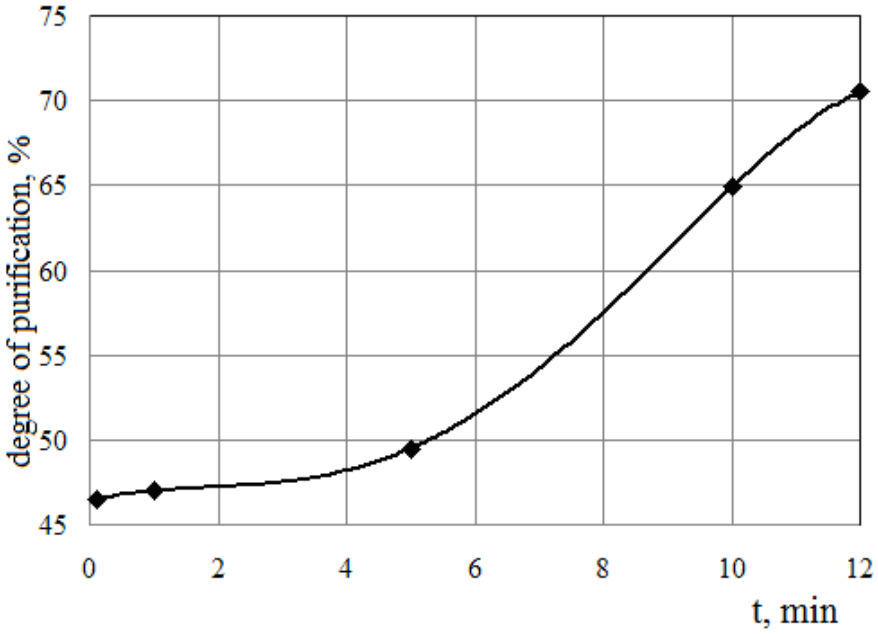


Figure 6 Dependence the degree of purification from the treatment time of working solution (by change the COD).

4. The results in the figure 5 which shows the actual amount of consumed ozone from the height of the liquid layer. Thus for the decomposition and oxidation of high-molecular compounds need the high dose of ozone, 3.5-3.8 g/L of solution.

5. Results of research made it possible to calculate the technological parameters of the ozonation stage, parameters for calculating the performance of ozonator, power of energy rig and the size of ozonator chamber.

Conclusions

1. It was found that to achieve the desired quality of water should be used a method of oxidative degradation.
2. It was determined that best results are achieved at the optimal dose of ozone of 3.5 - 3.8 mg/L.
3. Reduction of COD after processing solutions reaches 70.5% at the time of ozonation of 12 min, the concentration of ozone in the ozone - air mixture is 0.29% vol. at the height of the aqueous layer of ozonation is more than 1 meter.

References

Kozhinov V. Ozonation of Water / / *Kozhinov V., Kozhinov I.*–M.: Stroyizdat. 1974. – 157 p.

Rozumovsky S. Ozone and its reactions with organic compounds / *Rozumovsky S., Zaikov G.* – M.: Chemistry, 1974. – 324 p.

B.Y. Lan, R. Nigmatullin, G. Li Puma Ozonation kinetics of cork–processing water in a bubble column reactor – Water research elsevier science publishing company, inc. №10–11 2008 c.2473–2482

N.Ya. Shafikov, A.A. Gusmanov, Yu.S. Zimin, V.D. Komissarov Kinetics of the reaction of ozone with tert–butanol – Kinetics and Catalysis, , MAIK " Science / Interperiodica " –№6, 2002 – 799 – 801p.

Fernando J. Beltran Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [E-resource]: – CRC Press LLC, 2004.– C.392. – access mode: http://www.chipsbooks.com/ozonreac.htm

Comparison of traditional aluminum and ferric-based coagulants with zirconium-based coagulant. Evaluation of zirconium-based coagulants

A. Buchynska*, A. Kulchynska*, H. Ratnaweera

Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway

* Corresponding authors; E-mail: anastasiia.buchynska@nmbu.no, alina.kulchynska@nmbu.no

Abstract

Currently, there is no doubt of needing to develop and improve the treatment processes. Nowadays, increasingly used methods of water purification with the help of reagents, such as coagulation and flocculation. So there is need for improvement and finding more effective chemicals (EDZWALD & TOBIASON, 1999). An important role are playing environmental, natural and economic factors (P Jarvis, Jefferson, Gregory, & Parsons, 2005). The purpose of these studies is to compare the quality of water treatment of zirconium-based coagulants with traditional coagulants based on aluminum and iron. For achieving this goal, setting minimum dose of coagulants and working conditions for the occurrence of effective coagulation, coagulant doses studied depending on the residual turbidity and purities of suspended solids, phosphates and orthophosphate (Sharp, Jarvis, Parsons, & Jefferson, 2006). Data collected during the "Jar-test-experiments" and further analysis of selected water samples after coagulation. After carrying out the experiment on a model water in the laboratory, coagulants were tested in real conditions on the water treatment plant. Based on the results obtained by experiment, it was found that the minimum dose of the coagulants ZrNo, AlS, PIX-318 and ZrUkr are 3.3 mg / l, 3.4 mg / l, 3.5 mg / l and 4.4 mg, respectively. In this study results for the model solution are close to those obtained on the real waste water. That's why it indicates the correct choosing the dosing of coagulants and performance not only in laboratory conditions, but also in the production.

Keywords: water, treatment, coagulation, aluminium, ferrum, zirconium, phosphate removal

Introduction

Water treatment with chemicals is one of the most effective methods of water purification (Faust & Aly, 1998). Although many chemicals, namely coagulants available in the wastewater treatment, the rate of industrial development, climate change and economic problems forced to develop the traditional method. Common coagulants based on aluminum and iron, have several disadvantages such as residual aluminum (XIAO, ZHANG, & LEE, 2008) and reduce the quality of treatment water at a low pH of coagulants based on aluminum and iron, respectively (Duan & Gregory, 2003). The aim of this work is to evaluate the use of zirconium-based coagulants with traditional coagulants based on aluminum and iron. The report describes the degree of purification of water using conventional coagulants and compare them with the newer ones. Application of the proposed chemicals based on zirconium should simplify conditions of the coagulation process. It should extend the range of different degrees of purification of water pollution, making the process more economical (Peter Jarvis et al., 2012).

Materials and methods

Model water, was used in this research, hard and contained middle content of suspended particles (Engelbrecht & Mckinney, 2014). Its initial turbidity was approximately 300.0 nephelometric turbidity units (NTU) (Meozzi, n.d.). Its other properties were as follows:

pH=8.3; T-SS=120 mg/l; T-P=12.6 mg/l; OP=5.8 mg/l. The coagulants under investigation were an aluminum sulphate (AlS, Kemira), polyaluminium chloride (PAX XL-61), ferric sulphate (PIX-318, Kemira), and zirconium oxychloride based coagulants (ZrNo, Norwegian; ZrUk, Ukrainian).

The Zr coagulant contained 27% and 42% weight equivalent ZrO_2 respectively. Coagulants had specific gravity at 1.24 (ZrNo) and 1.38 (ZrUk) mg/l and a pH of <1 for both (Table 1).

Table 1 Coagulants properties

	Zr+4		**Al+3**		**Fe+3**
	ZrUk	ZrNo	AlS	PAX XL 61	PIX Xl-61
Ion, g/l	8.4	6.6	4.3	5.4	11.6
M, g/mol	322.2	322.2	342.2	342.2	815.55
density, g/cm3	1.38	1.24	1.3	1.27	1.50
pH	<1	<1	>2	>2,5	<1

After validation of the coagulant performance in laboratory jar tests, further experiments were carried out on real wastewater on NRV (Lillestøm).

Jar tests

Coagulation trials were undertaken on a Floculator 2000 jar tester using 6 cylindrical jars containing 1 L of raw water. Coagulation is performed in three steps of mixing: a rapid (60 sec, 400 rpm), the slow (10 min, 30 rpm), mixing and settling (30 min.) Using an automatic pipette, after the start phase of rapid stirring was added a coagulant, as well as during slow stirring, pH was measured. Water samples were analyzed for turbidity ("2100Q Portable Turbidimeter - Hach ®," nd), particulate matter (filtration, glass fiber filters), total phosphate and orthophosphate, which was carried out after filtration through 0.45 mm glass microfibre filter (Fisher Scientific, Loughborough , UK). This method for the determination of phosphate and orthophosphate based on spectrometric measurements of molybdenum complex with a further reduction of its ascorbic acid (ISO 6878:2004 "Water quality. & Method", 2004).

Jar-test on real wastewater includes all the steps that have been mentioned above. Except for the measurement of total phosphate and orthophosphate, which were carried out using the technology Lange Hach. Hach Lange is based on the method of formation of the molybdenum complex and ascorbic acid, but it is faster and easier to use.

Results and discussions

During the research work was conducted to compare the efficacy of purification the model and real wastewater using conventional coagulants based on aluminum and iron (AlS, PAX-Xl-61, PIX-318), and evaluation of zirconium-coagulants (ZrNo, ZrUkr).

One of the most important conditions for the effective conduct of the coagulation process is to determine the optimal doses of coagulants. The experiment was tested a dose range from 0 to 12 mmol / l of coagulant. Data obtained are reported in Figure 1.

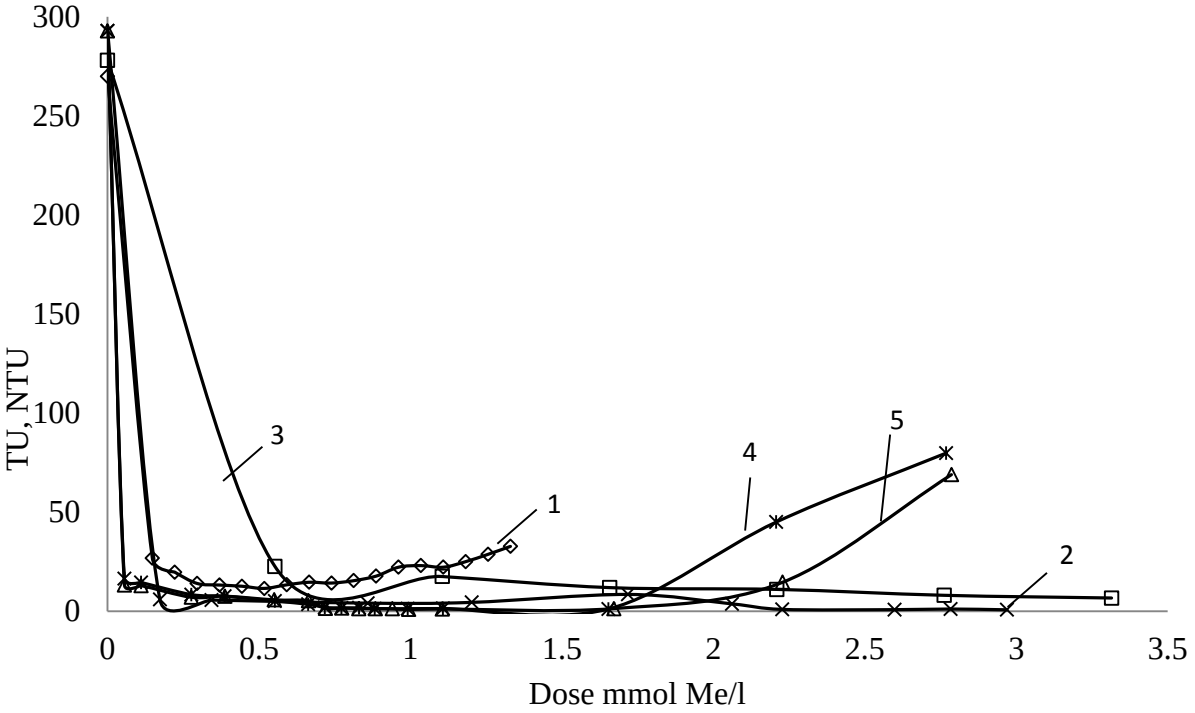


Figure 1 Dependence of turbidity on coagulant dose, 1 – AlS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUk

The results of determining the optimal doses showed a dramatic reduction in haze from 300 NTU till about 5 NTU, at doses of 0.06 mmol Me / l for zirconium-coagulants and to 0.15, 0.5 mmol Me / l for aluminum and iron coagulants. So was defined interval doses of coagulants in which is a high degree of purification model water from the suspensions, causing blurred (up to 97% for the PAX Xl-61). Since zirconium coagulants have a wide range of doses compared with conventional coagulant, it can be used for application in relation to different degrees of water contamination.

The selected dose range for further purification model wastewater from suspended particles is purifying water of about 95% with the help of AlS and PAX XL 61.

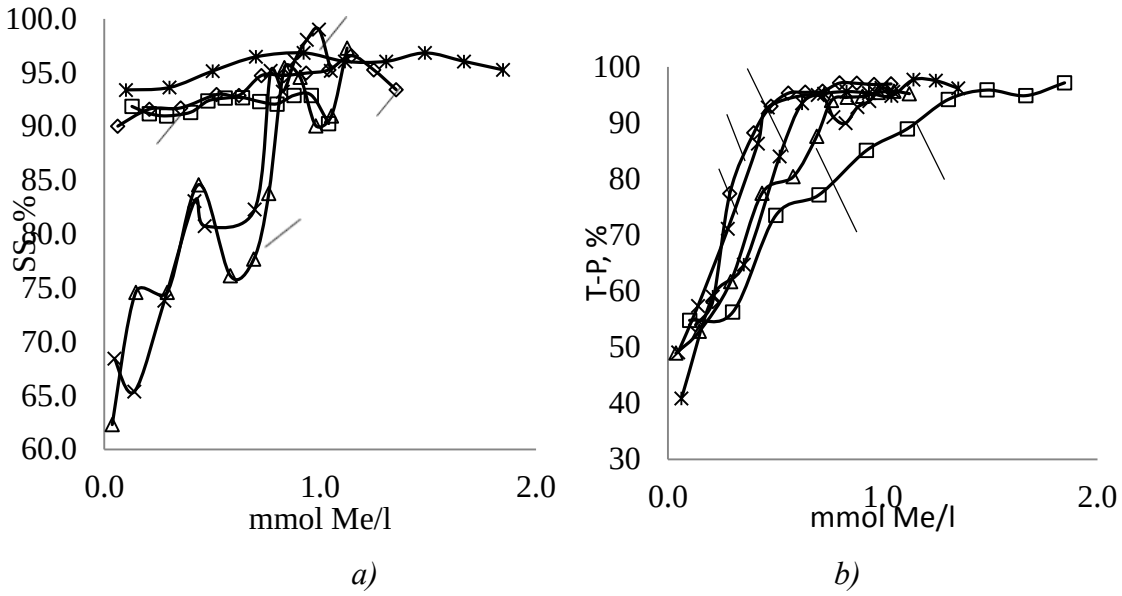


Figure 2. Dependence of purification degree of model waste water on coagulant dose with an initial dose of coagulant pH = 8 a - suspended solids; b - the total phosphate; 1 – AlS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUk

Based on the above data, the working range of doses within 0.06-1 mmol Me / l coagulant is acceptable, since the degree of purification of phosphate and orthophosphate is an average of 60-85%, which is sufficient at this stage of water treatment.

As can be seen from the graphs, PAX XL-61skhozh AlS with the properties of aluminum sulfate has a greater degree of purification under these conditions. Thus for comparison, it suffices to use conventional coagulants based on aluminum and iron (ALS PIX-318).

Selection the conditions of coagulation process were conducted studies of influence doses of coagulants with the given initial pH of the model water (pH = 6-9.5) on the final coagulation pH.

Based on the experimental data revealed that necessary degree of purification is achieved in a dosage range from 0.06-1 Me mmol / l, which were further explored.

Selecting the range of pH values determined by the fact that the maximum intensity of the biological purification process is achieved at pH 7.0 - 8.2, while at pH below 6.0 and above 9.5 is completely inhibited.

Zirconium-based coagulant lowers the pH less than aluminum and iron coagulants. Reduction of pH by using an aluminum and iron-based coagulant and ranges from 1 to 1.5 units. given initial pH 9.5-6, which further needs more reagents to maintain working pH. This behavior can be due to various chemical properties of selected coagulants:

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow ZrO(OH)_2\downarrow + 2Cl^- + 2H^+ + 6H_2O \quad (1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3SO_4^{2-} + 6H^+ + 12H_2O \quad (2)$$

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3Cl + 3H^+ + 6H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3SO_4^{2--} + 6H^+ + 3H_2O \quad (4)$$

According to the chemical reactions (1.4), result is the formation of 1 mole of zirconium hydroxide which forms two moles of acid. While in the hydrolysis of aluminum and iron coagulants form 3-6 moles of acid. Thus, needs a greater amount of alkali to neutralize the acid and maintain the operating pH .

On the basis of pH studies were selected operating conditions of the coagulation process, t = 20 ° C, pH = 6-8. These values correspond to the desired pH for economic efficiency, speed of reaction and efficiency of water purification. By the fact that nucleation occurs slowly at lower pH and leads to the formation of a colloidal solution. Thus it reduces the effectiveness of water purification. Also, with increasing pH, the instantaneous solution satiety accrues. Thus it leads to rapid deposition and maturation of the sediment, which has negative affect on the efficiency of purification.

Under selected conditions (pH and T) of the coagulation process, were investigated the effect of pH of the model water on purification affiance from suspended solids, residual turbidity, total phosphate and orthophosphate.

Coagulants purification efficiency from suspended particles is 80-90% when using aluminum- and iron-based coagulants. While zirconium-based shows only 55-80% at the selected operating range of coagulant doses. Further studies were carried out on the residual turbidity of the water in the model.

Residual turbidity of zirconium-based coagulants is 14-16 NTU, at concentrations of coagulant 0.04-0.05 mmol Me/ l. While the residual turbidity of aluminum and iron coagulant is 20 cm / l under these conditions. This indicates a more efficient purification of the turbidity on model water, using zirconium at pH = 7, 6 and the initial pH = 8. Thus the ability of zirconium-based coagulants to purify colloids more efficient then aluminum and iron coagulants. Because of specific structure of the colloidal particles of hydrated zirconium oxide, which has a charge of 4 + ion, unpaired ions that contributes adsorption .

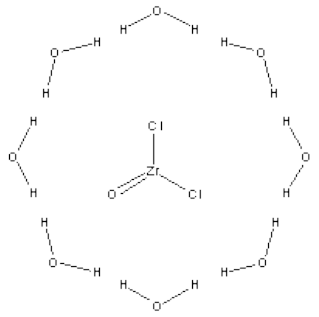
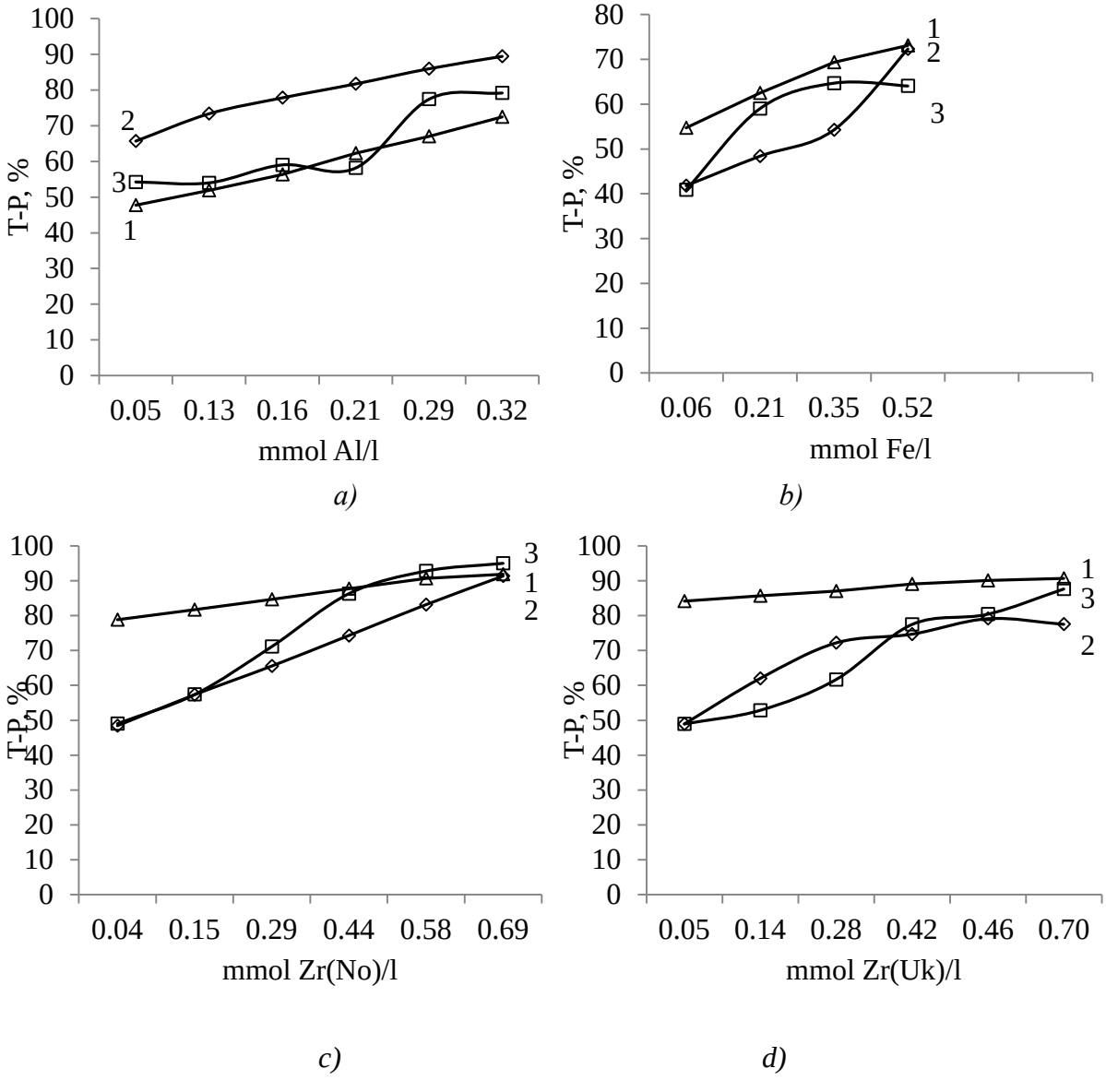


Figure 3 Structure of zirconium oxychloride $ZrOCl_2*8H_2O$.

and 8, respectively, the to its greater capacity of

Besides, one of the important parameters of water treatment is the purification of the total amount of phosphates and orthophosphates. To determine the purification efficiency of phosphates, have been carried several experiments using the above coagulants under specified conditions (Figure 4).



a) *b)*

c) *d)*

Figure 4 Purification efficiency phosphates on coagulant dose: *а* – AlS; *б* – PIX; *в* – ZrNo; *г* – ZrUk; 1 – pH=6,0; 2 – pH=7,3; 3 – pH=8,0

During purification process, metal partly goes both on removing suspended substances and phosphates. Most of the aluminum and iron precipitate suspended solids. But the purification efficiency of the total PO42- on average is only 55% (Figure 4. a, b). While, the value of T-P for zirconium coagulant is 80-85% under the same conditions (Figure 4. c, d). This behavior is explained by the formation of an insoluble precipitate zirconium phosphate:

$$Zr^{+4} + H_3PO_4 = Zr_3(PO_4)_4 + nH^+ \quad (5)$$

Due to this reaction, a precipitation formed $Zr_3(PO_4)^4$. So the product has much higher solubility (Pr = 1 * 10-132) than iron and aluminum salts (Pr = 1.3 * 5.75 * 10-22 and 10-19, respectively). Thus, even at low concentrations of zirconium-reagent, occurs almost complete precipitation of phosphate.

Also, were conducted extra studies, to determine coagulants ability to purify water from orthophosphate.

From the above data, the zirconium-based coagulants have a purification efficiency of orthophosphate like phosphates. Thus, it indicates the efficient purification of organic and inorganic impurities of phosphate in the water. The exception is the iron-coagulant, which according to the literature (Kul LA, nd) most reacts with organic substances in the water. Thus causing the difference between the readings of the T-P and PR.

Based on the data which were obtained in the laboratory, coagulants were tested on a real waste water on NRA in Lillestrom.

Further data of removing suspended solids, phosphates and orthophosphate are shown in Figure 5.

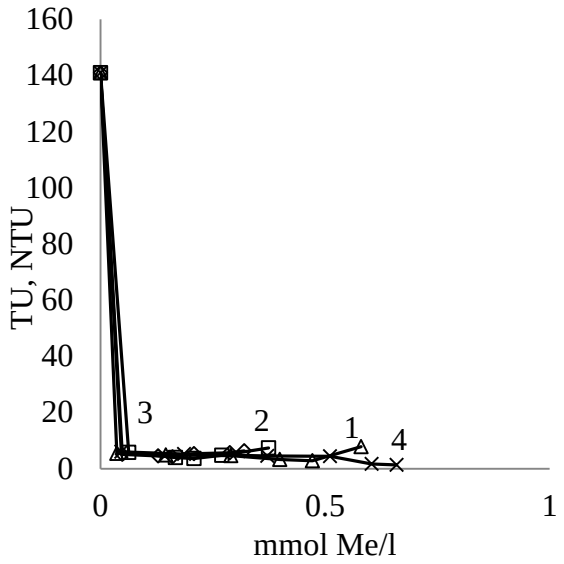


Figure 5 Purification efficiency from turbidity of coagulant dose at the initial value. pH=6,5: *а* –: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

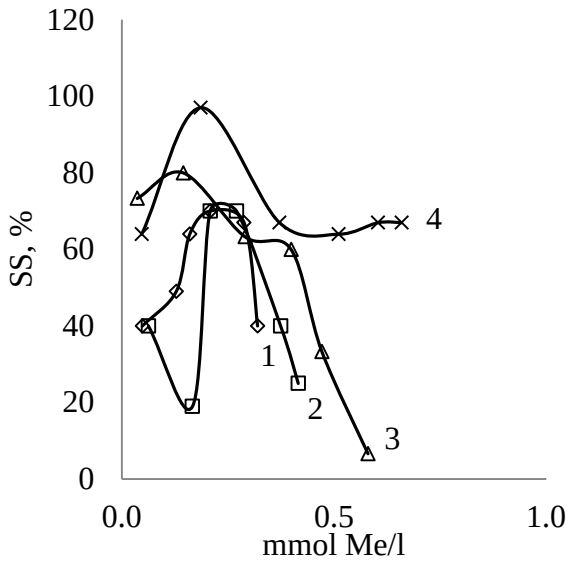


Figure 6 Purification efficiency from suspended solids of coagulant dose at the initial value. pH=6,5: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Based on the figure, minimal doses of coagulants, which were selected in the laboratory are suitable for cleaning real wastewater. Each coagulant has minimal residual turbidity after coagulation about 5.5 NTU, at doses of coagulants at 0.04 mmol / l, 00.05 mmol / l,

0.05 mmol/ l and 0.07 mmol / l respectively for ZrNo, ZrUkr, AlS, and PIX-318. Thus, ZrUkr has the largest purification rate of suspended solids at 97%, at dose of 0.18 mmol/l. However, in industrial conditions enough purification efficiency lies in the range 70-80%, which is achieved by addition of 0.04; 0.05; 0.16 and 0.21 mmol Me/l for ZrNo, ZrUkr PIX-318 and AlS respectively.

During the experiment, the degree of wastewater purification from phosphates and orthophosphates was determined on the real water on the wastewater plant in the city Lillestrom. The experimental data are presented in Figures 7 and 8.

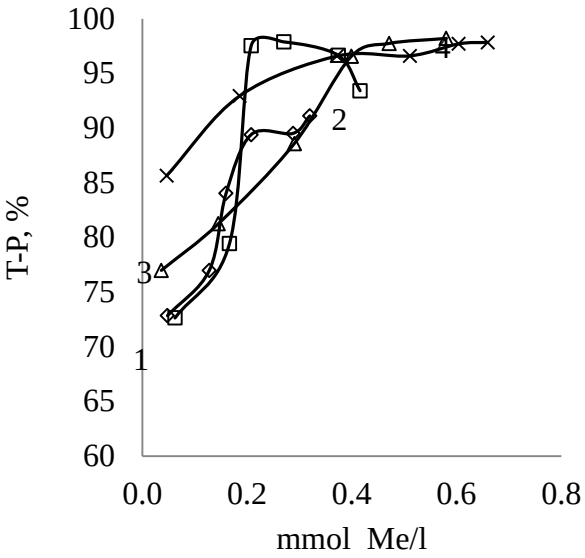


Figure 7 Purification efficiency from total phosphates of coagulant dose at the initial value. pH=6,5:: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

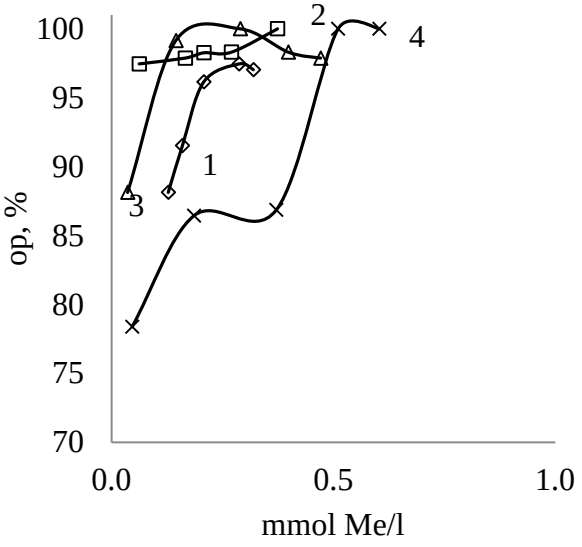


Figure 8 Purification efficiency from orthophosphates of coagulant dose at the initial value. pH=6,5:: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Biological treatment is next step in water treatment process which occur in presence of microorganisms, requiring as a nutrient medium phosphorus-containing compounds. Thus, there is no need for a complete removal of phosphorus-containing impurities. The required purification efficiency of waste water from phosphates and orthophosphates achieved at a dose of zirconium-based coagulant 0.04 mmol Zr/ l and amounts to 75-85%.

Conclusion

During this research work were analyzed and compared two traditional coagulants (based on aluminum and iron), and two zirconium-based coagulant. Under laboratory conditions were determined conditions for quality of the process of coagulation, which according to experimental data is coagulation pH = 6 ... 8. Also, were defined minimal doses of coagulants at 0.04 mmol / l, 0.05 mmol / l, 0.05 mmol / L and 0.07 mmol / L, for ZrNo, ZrUkr, AlS and PIX-318, respectively. Coagulants were tested for the ability purify to model and wastewater from suspended solids, total phosphate and orthophosphate. Zirconium-based coagulants have purification efficiency from phosphate about 75-85%. at doses of 0.04-0.05 mol Zr / l, which is more effective as compared to traditional coagulants. The study has confirmed the effectiveness of water purification both in the laboratory on a model solution and in the factory, on the real wastewater.

References:

Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, *100-102*, 475–502. doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2

EDZWALD, J., & TOBIASON, J. (1999). Enhanced coagulation: Us requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, *40*(9), 63–70. doi:10.1016/S0273-1223(99)00641-1

Faust, S. D., & Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment, Second Edition*. Retrieved from http://books.google.com/books?hl=ru&lr=&id=ivLiNH-NjOcC&pgis=1

Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., & Parsons, S. A. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, *39*(14), 3121–37. doi:10.1016/j.watres.2005.05.022

Jarvis, P., Sharp, E., Pidou, M., Molinder, R., Parsons, S. a, & Jefferson, B. (2012). Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research*, *46*(13), 4179–87. doi:10.1016/j.watres.2012.04.043

Sharp, E. (n.d.). Natural organic matter coagulation. Cranfield University. Retrieved from https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/2224

Sharp, E. L., Jarvis, P., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). The Impact of Zeta Potential on the Physical Properties of Ferric−NOM Flocs. *Environmental Science & Technology*, *40*(12), 3934–3940. doi:10.1021/es051919r

Sharp, E. L., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *The Science of the Total Environment*, *363*(1-3), 183–94. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.05.032

Сравнение традиционных алюминий- и железосодержащих коагулянтов с коагулянтами на основе циркония. Оценка цирконийсодержащих коагулянтов

А. Бучинская *, А. Кульчинская *, Х. Ратнавира

Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Aac, Норвегия

* Соответствующие авторы; E-mail: anastasiia.buchynska@nmbu.no, alina.kulchynska@nmbu.no

Аннотация

В настоящее время не вызывает сомнение развитие и усовершенствование процессов водоочистки. Поскольку реагентный способ очистки воды, как коагуляция и флокуляция, приобретает все большей популярности, возникла потребность в усовершенствовании и поиске более эффективных химикатов (EDZWALD & TOBIASON, 1999). Так же причинами исследований новых коагулянтов являются экологические, экономические и природные факторы (P Jarvis, Jefferson, Gregory, & Parsons, 2005). Целью данных исследований является сравнение качества очистки коагулянтов на основе циркония с традиционными коагулянтами на основе алюминия и железа. Для достижении данной цели были определены минимальные рабочие дозы коагулянтов и условия для протекания эффективной коагуляции, изучены зависимости остаточной мутности и степеней очистки от взвешенных частиц, фосфатов и ортофосфатов от дозы коагулянта (Sharp, Jarvis, Parsons, & Jefferson, 2006). Данные получены в ходе "Jar-test-экспериментов" и дальнейшем анализе отобранных после коагуляции проб воды. После проведения эксперимента в лабораторных условиях, на модельной воде, коагулянты были апробированы в реальных условиях станции водоподготовки. На основе результатов полученных экспериментальным путем было выяснено, что минимальные рабочие дозы для ZrNo, AlS, PIX-318 и ZrUkr являются 3.3 мг/л, 3.4 мг/л, 3.5 мг/л и 4.4 мг соответственно. При этом результаты исследования на модельном растворе близки с результатами, полученными на реальной сточной воде, что свидетельствует о правильной постановке эксперимента и эффективности работы коагулянта не только в лабораторных, но и производственных условиях.

Ключевые слова: вода, очистка, коагуляция, алюминий, железо, цирконий, извлечение фосфатов

Вступление

Водоподготовка с помощью химических веществ является одним из эффективных методов очистки воды (Faust & Aly, 1998). Хотя, многие химические вещества, а именно коагулянты, доступны в области очистки сточных вод, скорость промышленного развития, изменения климата и экономически проблемы вынуждают развивать традиционный метод. Распространённые коагулянты на основе алюминия и железа имеют

ряд недостатков таких как остаточный алюминий (XIAO, ZHANG, & LEE, 2008) и снижения качества очистки воды при низких pH для коагулянтов на основе алюминия и железа соответственно (Duan & Gregory, 2003). Целью данной работы является оценка использования коагулянтов на основе циркония с традиционными коагулянтами на основе алюминия и железа. В отчете описывается степень очистки воды при использовании традиционных коагулянтов и их сравнение с более новыми. Применение предлагаемых химических веществ на основе циркония должны упростить условия процесса коагуляции, расширить диапазон для очистки разных степеней загрязнения воды, сделать процесс коагуляции более экономичным (Peter Jarvis et al., 2012).

Методы и материалы

Модельная вода, которая была использована в данном исследовании, была жесткая и содержала среднее количество взвешенных частиц. Начальная (исходная вода имела следующие параметры) мутность составляла примерно 300,0 нефелометрических единиц мутности (NTU), pH = 8.3; T-SS = 120 мг/л; T-P = 12.6 мг/л; OP = 5.8 мг/л. В рамках исследования были использованы сульфата алюминия (ALS, Кемира), полиалюминийхлорид (PAX XL-61), сульфат железа (PIX 318, Кемира) и оксихлорид циркония (ZrNo, норвежский; ZrUkr, украинский).

Коагулянт на основе циркония содержал 27% и 42% ZrO_2 соответственно. Удельный вес коагулянтов составлял 1.24 (ZrNo) и 1.38 (ZrUk) г/см^3 и pH <1 для обоих коагулянтов (табл. 1).

Таблица 1 - Характеристика коагулянтов

	Zr+4		Al+3		Fe+3
	ZrUk	ZrNo	AlS	PAX XL 61	PIX 318
Ион металла, г/л	8.4	6.6	4.3	5.4	11.6
M, г/моль	322.2	322.2	342.2	342.2	815.55
Удельный вес, г/см^3	1.38	1.24	1.3	1.27	1.50
pH	<1	<1	>2	>2,5	<1

После оценки качества работы коагулянтов в лабораторных условиях, дальнейшие эксперименты проводились на реальной сточной воде на заводе NRA (г. Лиллестрём).

Jar Тесты

Коагуляция проводилась на аппарате Floculator 2000, с использованием 6 стеклянных стаканов, ёмкостью 1 л. Процесс коагуляции проводился в три этапа перемешивания: быстрое (60 сек, 400 оборотов в минуту) и медленное (10 мин, 30 оборотов в минуту) смешивания и отстаивание.(30 мин). С помощью автоматической пипетки после начала фазы быстрого перемешивания был добавлен коагулянт. Измерения величины pH

раствора проводили на стадии медленного перемешивания. Пробы воды были проанализированы на мутность (“2100Q Portable Turbidimeter – Hach®,” n.d.), взвешенные вещества (фильтрация, стекловолоконном фильтре), общее количество фосфатов и ортофосфатов, после фильтрации через 0.45 мм микроволокнный стеклянный фильтр (Fisher Scientific, Loughborough, UK). Определение фосфатов и ортофосфатов основано на спектрометрическом измерении концентрации гетерополимолибденфосфорной кислоты, восстановленного аскорбиновой кислотой (ISO 6878:2004 "Water quality. & Method", 2004).

Jar-тест на реальных сточных водах включал все упомянутые этапы за исключением измерения общих фосфатов и ортофосфатов, которые в данном случае проводили с использованием метода Lange Hach, основанного на спектрометрическом измерении концентрации гетерополимолибденфосфорной кислоты восстановленого аскорбиновой кислотой, что позволяет проводить определение более экспресно.

Результаты

В ходе исследовательской работы, было проведено сравнение эффективности очистки модельной и сточной вод с использованием традиционных коагулянтов на основе алюминия и железа (AlS, PAX-Xl-61, PIX-318) и оценка цирконийсодержащих коагулянтов (ZrNo, ZrUkr).

Одним из важнейших условий эффективного проведения процесса коагуляции является определение минимального диапазона рабочих доз коагулянтов. В ходе эксперимента был протестирован широкий диапазон доз от 0 до 12 ммоль/л коагулянта. Полученные данные приведены на рисунке 1.

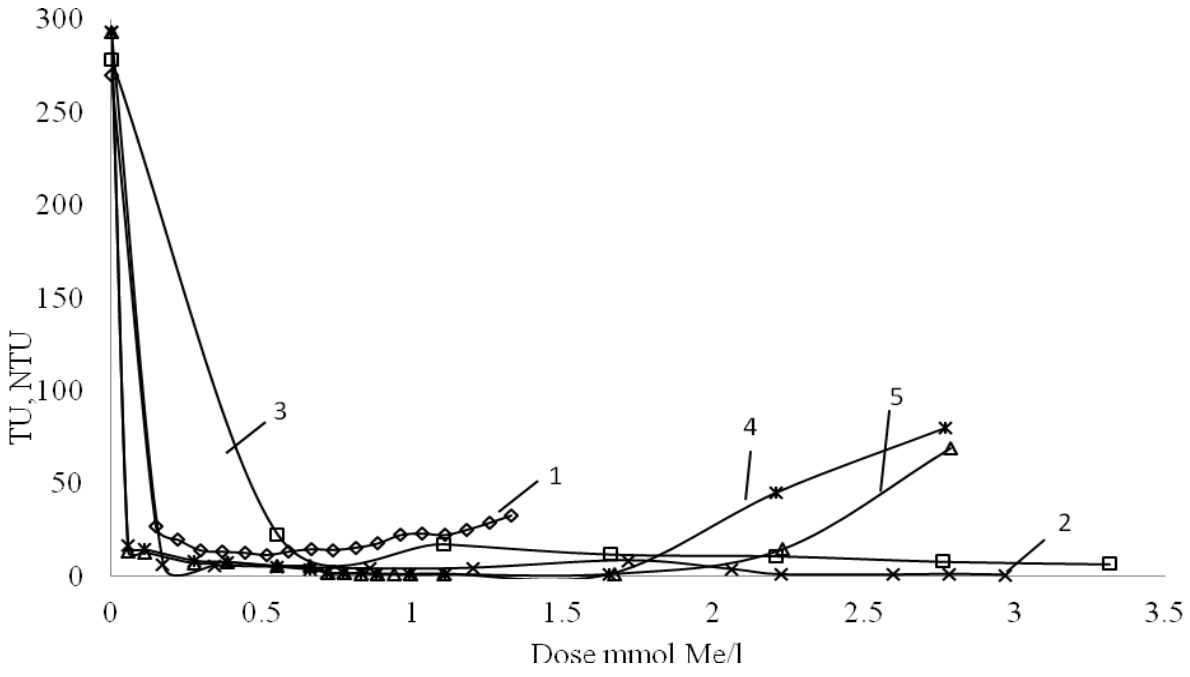
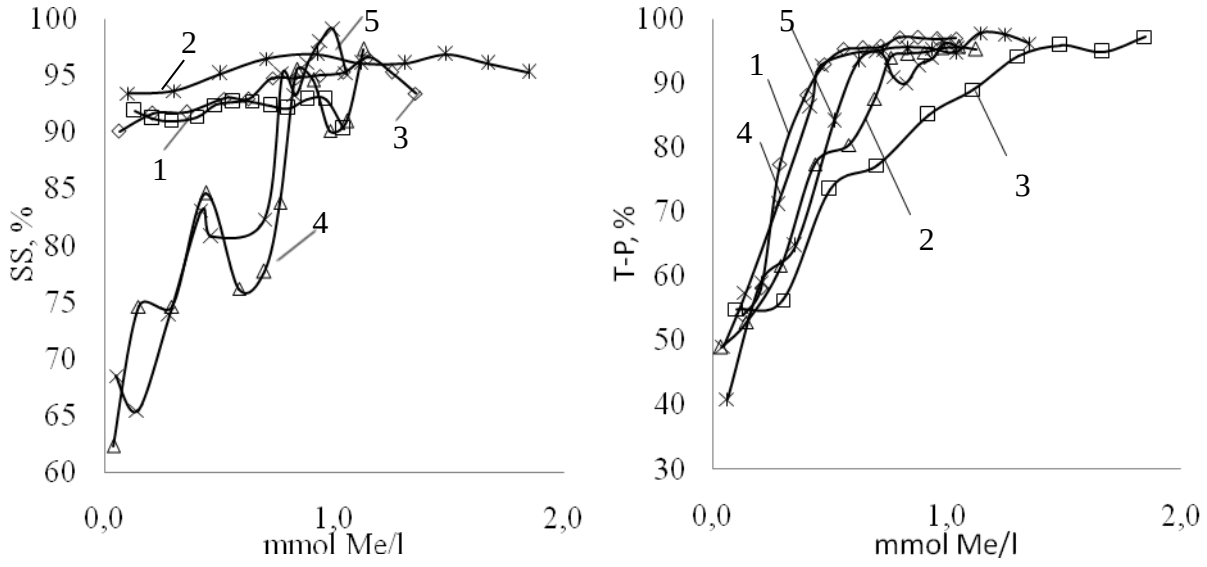


Рис 1 - Зависимость мутности от дозы коагулянта; 1 – AlS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUk

Результаты определения минимального промежутка рабочих доз показали резкое снижение мутности с 300 ЕМ/л до приблизительно 5 ЕМ/л, при дозах 0,06 ммоль Ме/л для цирконийсодержащих коагулянтов и до 0.15, 0.5 ммоль Ме/л для алюминий и железосодержащих коагулянтов. Так же был определен промежуток доз коагулянтов при которых наблюдается высокая степень очистки модельной воды от взвесей, вызывающих помутнение (до 97% для PAX-Xl-61). Поскольку цирконийсодержащие коагулянты имеют более широкий диапазон доз по сравнению с традиционными коагулянтами, это может быть использовано для их применения по отношению к разной степени загрязнения воды.

При дальнейшей очистке модельной воды от взвешенных частиц, выбранный диапазон доз был подтвержден значением степени очистки около 95% для AlS и PAX XL 61.



а) б)

Рис 2 – Зависимость степени очистки сточной воды от дозы коагулянта при начальном значении pH=8: *а* – от взвешенных веществ; *б* – от общих фосфатов; 1 – AlS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUk

Исходя из вышеперечисленных данных, диапазон рабочих доз в пределах 0.06-1 моля Ме/л коагулянта является приемлемыми, поскольку степень очистки от фосфатов и ортофосфатов составляет в среднем 60-85%, что достаточно на данном этапе водоподготовки.

Как видно из графиков, PAX XL-61схож по свойствам с AlS сульфатом алюминия, имеет большую степень очистки при данных условиях. Таким образом, для сравнения было достаточно использовать традиционные коагулянты на основе алюминия и железа (ALS PIX-318).

Для подбора условий проведения процесса коагуляции были проведены исследования влияния доз коагулянтов при заданных начальных pH модельной воды (pH=6-9,5) на конечную коагуляционную pH.

На основании экспериментальных данных установлено, необходимая степень очистки достигается в диапазоне доз от 0.06-1 ммоля Me/л, которые и были исследованы далее.
Выбор диапазона значений pH обусловлен тем что максимальная интенсивность процесса биологической очистки достигается при pH 7.0 - 8.2, в то время, как при pH ниже 6.0 и выше 9.5 он полностью затормаживается.

Циркониевый коагулянт понижает pH меньше чем алюминий- и железосодержащие коагулянты. Снижение значений pH при использовании алюминий- и железосодержащих коагулянтов лежит в диапазоне от 1 до 1.5 ед. при заданных начальных pH 9.5-6, что в дальнейшем потребует введения большего количества реагентов для поддержания рабочих pH. Данное поведение может быть вызвано различными химическими свойствами выбранных коагулянтов:

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow ZrO(OH)_2\downarrow + 2Cl^- + 2H^+ + 6H_2O \quad (1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3SO_4^{2-} + 6H^+ + 12H_2O \quad (2)$$

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3Cl + 3H^+ + 6H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3SO_4^{2--} + 6H^+ + 3H_2O \quad (4)$$

Согласно вышепредставленным химическим реакциям, в результате образовании 1 моля гидроксида циркония образуется 2 моля кислоты, в то время как при гидролизе алюминий- и железосодержащих коагулянтов образуется 3-6 моля кислоты, на которые необходимо большее количество щелочи для нейтрализации кислоты и поддержания рабочей pH.

На основе исследования pH, были выбраны рабочие условия проведения процесса коагуляции, t=20°C, pH=6-8. Данные значения pH соответствуют требуемым с точки зрения экономической рентабельности, скорости проведения реакции и эффективности очистки воды. Такой выбор обосновывается тем, что при более низких pH процесс зародышеобразования происходит более медленно, что приводит к образованию коллоидного раствора, что снижает эффективность очистки воды. При увеличении значения pH, происходит мгновенное пресыщение раствора, приводящее к быстрому осаждению и не созреванию осадка, что негативно сказывается на эффективности очистки.

При выбранных условиях процесса коагуляции (pH и T) были проведены исследования влияния pH воды после коагуляции на модельных растворах от взвешенных веществ, остаточную мутность, степень очистки общих фосфатов и ортофосфатов.
При использовании алюминий- и железосодержащих коагулянтов степень очистки от взвешенных частиц достигает 80-90%, а цирконий- содержащего только 55-80% при

выбранном диапазоне рабочих доз коагулянта. Дополнительно были проведены исследования на остаточную мутность в модельной воде.

Остаточная мутность модельной воды при обработке цирконийсодержащими коагулянтами составляет 14-16 ЕМ/л при концентрации коагулянта 0.04-0.05 ммоль Ме/л. В то время как остаточная мутность для алюминий- и железосодержащих коагулянтов составляет 20 ЕМ/л при данных условиях. Это свидетельствует о более эффективной очистки модельной воды от мутности с помощью цирконийсодержащих коагулянтов при коагуляционных pH=7, 6 и начальной pH=8. Что обусловлено способностью цирконийсодержащих коагулянтов очищать коллоидные вещества эффективнее алюминий- и железосодержащих коагулянтов. Данный эффект может быть вызван специфической структурой коллоидной частицы гидратированного оксида циркония, который имеет заряд иона 4+ и соответственно 8 неспаренных ионов, что способствует его большей адсорбционной способности.

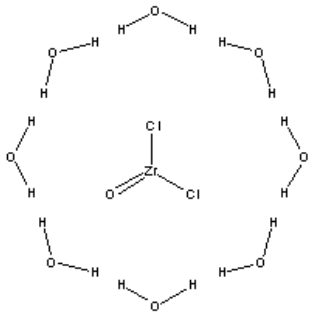
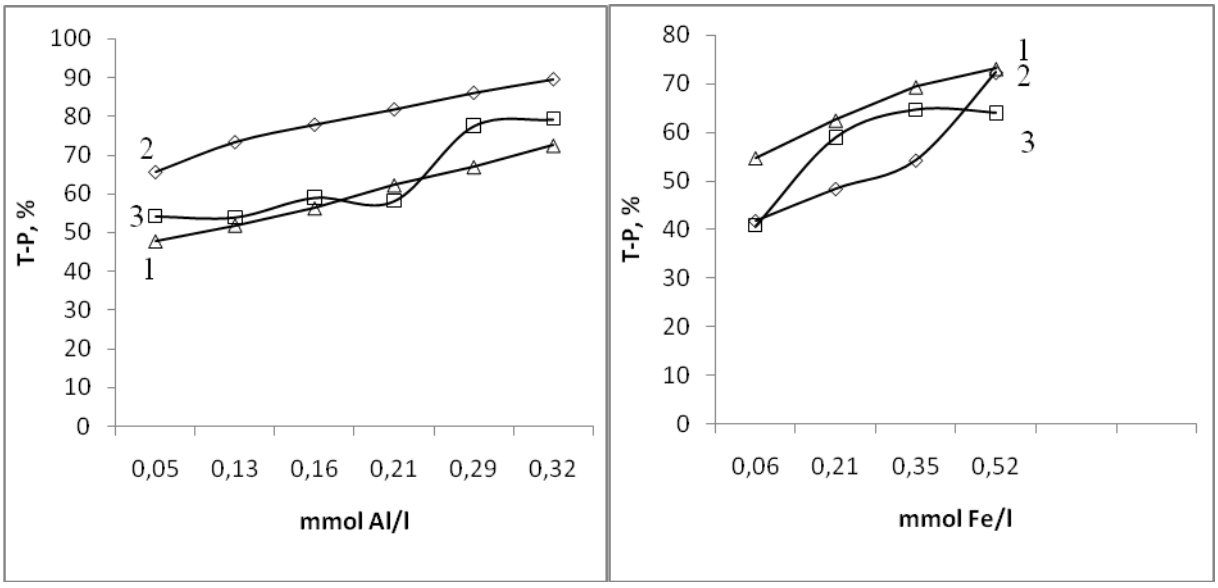
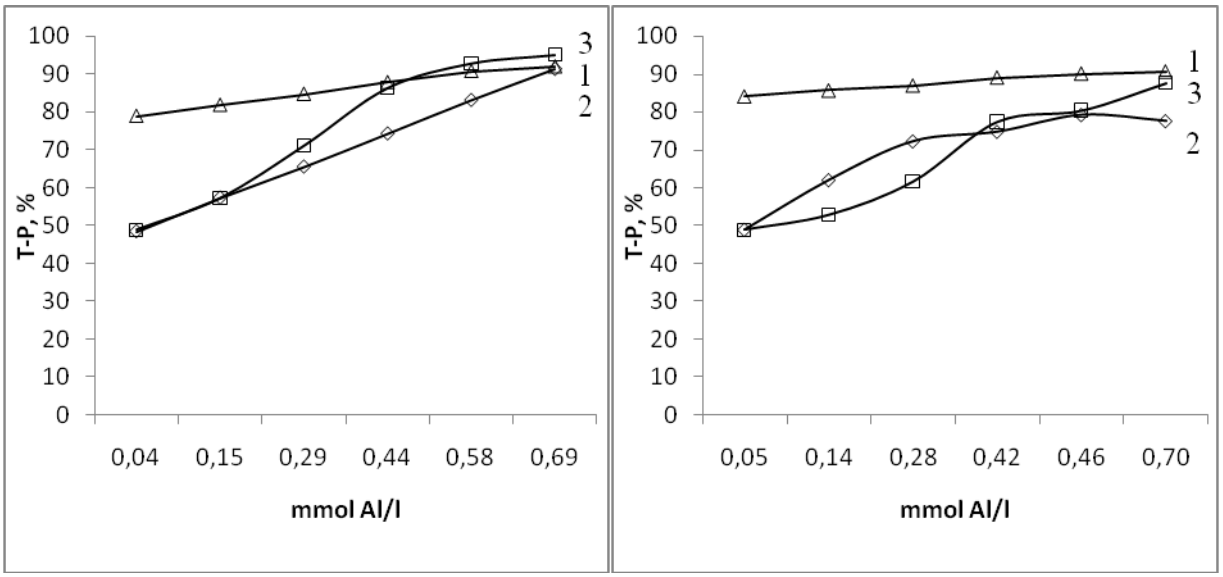


Рисунок 3 - Строение оксихлорида циркония $ZrOCl_2*8H_2O$.

Вместе с тем, одним из важных параметров в водоподготовке является очистка воды от общего количества фосфатов и ортофосфатов. С целью определения степени очистки от фосфатов был проведен ряд исследований с использований вышеописанных коагулянтов при заданных условиях (рис 4).



а) б)



в) г)

Рис 4 - Степень очистки общих фосфатов от дозы коагулянта: *а)* – AlS; *б)* – PIX; *в)* – ZrNo; *г)* – ZrUk; 1 – pH=6.0; 2 – pH=7.3; 3 – pH=8.0

В процессе коагуляции часть металла идет на очистку не только взвешенных и коллоидных веществ, но и фосфатов. Как видно из рис. а) и б), большая часть алюминия и железа осаждают взвешенные вещества, однако степень очистки от общего содержания PO_4^{2-} составляет в среднем лишь 55% (рис 3 - а, б). В то время как, величина Т-Р для цирконий содержащие коагулянта достигает 80-85 % при тех же условиях (рис 3 - в, г). Такое поведение объясняется образованием нерастворимого осадка фосфата циркония:

$$Zr^{+4} + H_3PO_4 = Zr_3(PO_4)_4 + nH^+ \qquad (5)$$

В следствии протекания данной реакции образуется осадок $Zr_3(PO_4)_4$, произведение растворимости которого значительно выше ($Пр=1*10^{-132}$) чем солей железа и алюминия ($Пр=1.3*10^{-22}$ и $5.75*10^{-19}$, соответственно) практически полное осаждение фосфатов происходит даже при незначительных концентрациях цирконийсодержащий реагентов.

Для более детального изучения способности коагулянтов очищать воду от остаточных растворенных форм фосфатов (ортофосфатов), были проведены дополнительные исследования.

Исходя из вышеприведенных данных, цирконийсодержащий коагулянты имеют степень очистки от ортофосфатов сходную со степенью очистки от фосфатов, что свидетельствует об эффективной очистке органических и неорганических фосфатных примесей в воде. Исключением является железосодержащий коагулянт, который согласно литературным данным (Кульский Л.А., n.d.) в большей степени реагирует с органическими веществами в воде, тем самым обуславливая разницу между показаниями Т-Р и ОР.

Базируясь на данные полученные в лабораторных условиях, выбранные коагулянты были апробированы на реальной сточной воде завода NRA в городе Лиллестрём.

Дальнейшая очистка сточной води от взвешенных веществ, фосфатов и ортофосфатов показали зависимости, которые представлены на рис. 5.

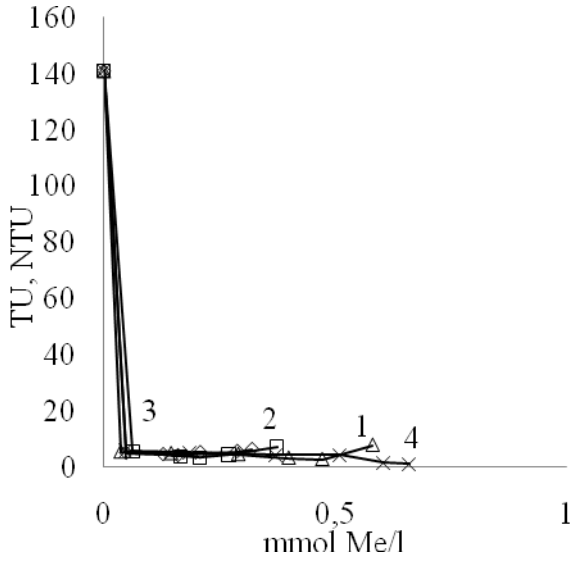


Рис 5- Степень очистки мутности от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

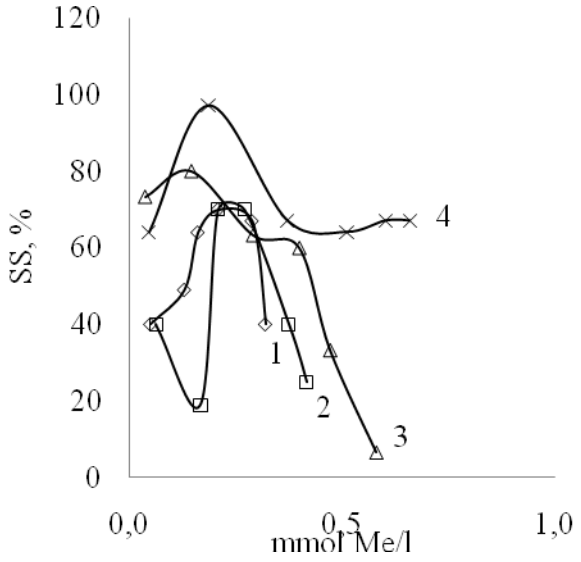


Рис 6 - Степень очистки взвешенных веществ от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Исходя из рисунка, рабочие минимальные дозы коагулянтов, которые были выбраны в лабораторных условиях подходят для очистки реальной сточной воды. Минимальная остаточная мутность после процесса коагуляции для каждого коагулянта составляет около 5.5 ЕМ/л, при дозах коагулянтов 0.04 ммоль/л, 00.05 ммоль/л, 0.05 ммоль/л и 0.07 ммоль/л соответственно для ZrNo, ZrUkr, AlS и PIX-318 . При этом, анализируя степень очистки от взвешенных веществ, максимальная степень очистки в 97% достигается при использовании ZrUkr дозой 0.18 ммоль/л, однако в заводских условиях достаточная степень очистки лежит в пределах 70-80%, что достигается добавлением 0.04 ; 0.05 ; 0.16 и 0.21 ммоль Me/л для ZrNo, ZrUkr PIX-318AlS соответственно.

В ходе эксперимента была определена степень очистки реальной сточной воды от фосфатов и ортофосфатов в рамках завода по очистке сточной воды г. Лиллестрём. Данные эксперимента представлены на рисунках 7, 8.

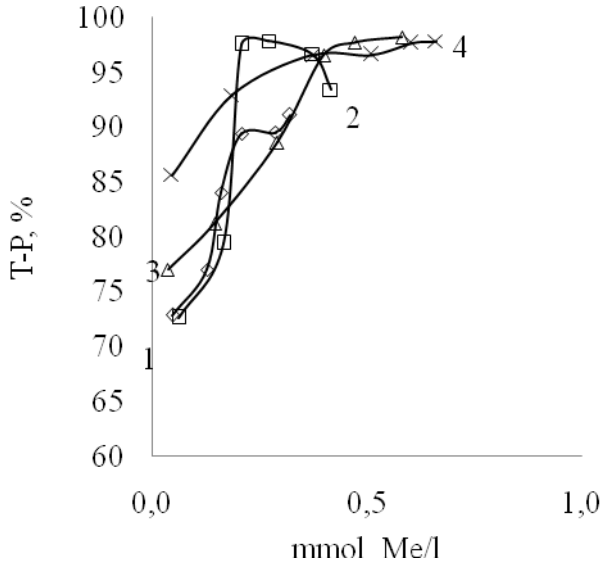


Рис 7 - Степень очистки фосфатов от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

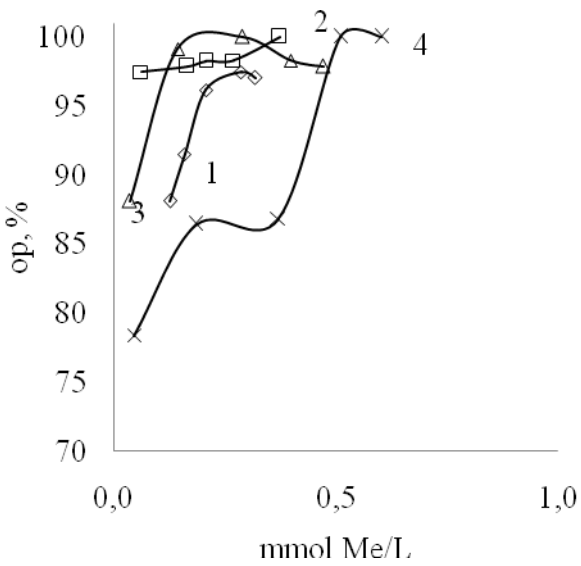


Рис 8- Степень очистки ортофосфатов от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Так как дальнейшей стадией водоподготовки является биологическая очистка, основные процессы которой протекают в присутствии микроорганизмов, требующие в качестве питательной среды фосфорсодержащие соединения. Таким образом, нет необходимости в полной очистке от фосфорсодержащих примесей. Требуемая степень очистки сточной воды от фосфатов и ортофосфатов достигается при дозе цирконий содержащего коагулянта в 0.04 ммоль Zr/л и составляет 75-85%.

Выводы

В ходе исследовательской работы были проанализированы и сравнены два традиционных коагулянта (на основе алюминия и железа), и два цирконийсодержащих коагулянта. В лабораторных условиях были определены условия для качественного протекания процесса коагуляции, которыми согласно экспериментальным данным являются коагуляционные pH=6...8. Определены минимальные рабочие дозы коагулянтов которые составили 0.04 ммоль/л, 0.05 ммоль/л, 0.05 ммоль/л и 0.07 ммоль/л соответственно для ZrNo, ZrUkr, AlS и PIX-318 соответственно. Представленные коагулянты были проверены на способность очищать модельную и сточную воды от взвешенных веществ, общих фосфатов и ортофосфатов. Установлена степень очистки фосфатов у цирконий-содержащих коагулянтов около 75-85%. при дозах от 0.04-0.05 ммоль Zr/л, что более эффективно по сравнению со степенью очистки традиционных коагулянтов. В ходе исследования была подтверждена эффективность очистки воды как в лабораторных условиях на модельном растворе, так и в заводских условиях, на реальной сточной воде.

Список литературы:

Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, *100-102*, 475–502. doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2

EDZWALD, J., & TOBIASON, J. (1999). Enhanced coagulation: Us requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, *40*(9), 63–70. doi:10.1016/S0273-1223(99)00641-1

Faust, S. D., & Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment, Second Edition*. Retrieved from http://books.google.com/books?hl=ru&lr=&id=ivLiNH-NjOcC&pgis=1

ISO 6878:2004 "Water quality., & Method", D. of phosphorus. A. molybdate spectrometric. (2004). РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ, *23*.

Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., & Parsons, S. A. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, *39*(14), 3121–37. doi:10.1016/j.watres.2005.05.022

Jarvis, P., Sharp, E., Pidou, M., Molinder, R., Parsons, S. a, & Jefferson, B. (2012). Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research*, *46*(13), 4179–87. doi:10.1016/j.watres.2012.04.043

Sharp, E. L., Jarvis, P., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *286*(1-3), 104–111. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.009

XIAO, F., ZHANG, B., & LEE, C. (2008). Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences*, *20*(8), 907–914. doi:10.1016/S1001-0742(08)62185-3

Кульский Л.А., Н. В. Ф. (n.d.). Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. Retrieved June 30, 2014, from http://www.twirpx.com/file/825910/

Water cycle optimization for complex fertilizer manufacturing based on quality improvement of waste water treatment

O. Dormeshkin

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13-a, 220050, Minsk, Belarus
E-mail: Dormeshkin@yandex.ru; tel.: +375 25 6 97 92 52

Abstract

The necessary precondition of transition to reserved water circulating systems in the mineral fertilizers plants is the increase of the waste water purification degree. In this connection, in the present work the results of researches of thin purification of waste water on the base of a carbone method are discussed. As a result of study of the process various variants realization has been established, that the deepest purification degree is achieved at its realization on base of two stage scheme of the basic purification without preliminary branch of a deposit before carbonization. The practical realization of the developed method of waste water purification will ensure an opportunity of stable functioning of reserved water circulating systems in manufacture of fertilizers and will allow to prevent 'the fluoration' of others water circulating systems.

Аннотация

Необходимой предпосылкой перехода на замкнутые водооборотные системы в производстве минеральных удобрений является повышение степени очистки сточных вод. В результате изучения различных вариантов осуществления процесса установлено, что наиболее глубокая очистка достигается при ее проведении на базе двухстадийной схемы основной очистки без предварительного отделения осадка перед карбонизацией. Результаты заводских испытаний подтвердили данные лабораторных исследований. В частности при начальном содержании фтора в сточных водах в ходе испытаний от 3011 до 7920 мг/л, остаточное содержание фтора колебалось от 0,22 до 0,6 мг/л (по сравнению с 20-25 мг/л по действующей схеме). Практическая реализация разработанного метода очистки сточных вод обеспечит возможность стабильного функционирования замкнутых водооборотных циклов в производстве фосфорных удобрений и позволит предотвратить «зафторивание» других водооборотных циклов.

Keywords: Water cycle optimization; fluorine and phosphorus; waste water; reagent method; neutralization.

Introduction

Due to the recent aggravating ecological situation, all the countries have toughened their environmental legislation and the related requirements imposed on industrial enterprises. Fluorinated and phosphorus-containing waste water is one of the most large-tonnage waste produced by complex fertilizer enterprises. Therefore, one of the major challenges in the field of environmental protection facing the industry is the change-over to closed water use system based on zero waste discharge from industrial sites by its technological recirculation and fresh water use

only to compensate the imbalance resulting from water leakage with final products and partly water losses.

Organization of several autonomous water cycles is the basic concept of zero-discharge water systems. The key factor for the organization of such cycles is the uniformity of the qualitative composition of water used in particular industry or group of industries and the produced waste water. Thus, the most contaminated fluorinated and phosphorus-containing waste water in the complex fertilizer manufacturing is allocated in the form of «fluoric» water cycle.

As it is seen from the scheme, «fluoric» water cycle contains the stage of intermediate treatment of waste water at the neutralization station. Moreover, one of the advantages of closed water cycles is that you don't need to purify the waste water to MPC values but only to the values of ionic and heterogeneous impurity concentrations, thus allowing this water to be reused in the technological process.

The system of closed water cycles is implemented in almost all industrial enterprises (Figure 1).

However, the analysis of existing water cycles and survey results of neutralization station activity of some enterprises revealed that the forming of schemes of water cycles and cleaning regime is organized without special considerations to waste water qualitative and quantitative composition of different workshops as well as physical-chemical and kinematic patterns of neutralization process in CaO-H_3PO_4-H_2SiF_6-H_2O system in the field of dilute solutions under imbalanced conditions. Qualitative and quantitative composition of waste water discharged to waste water treatment plant was not often to meet the regulatory requirements and the remaining content of impurities in clarified water exceeded the specified values. Thus, the survey of one enterprise revealed that the content of airborne dusts in clarified water after neutralization reached 7,000 mg/l (standard value being max 200 mg/l), fluorine to150 mg/l, phosphorus from 50 to 600 mg/l (standard value being max 50 mg/l). As a result, it proved to be impossible to allocate a separate «fluoric» water cycle, to rapidly fill slurry reservoirs and to clean them, resulting in contamination of pure water cycles that had a negative impact on the operation of all facilities, in particular, heat-exchange equipment.

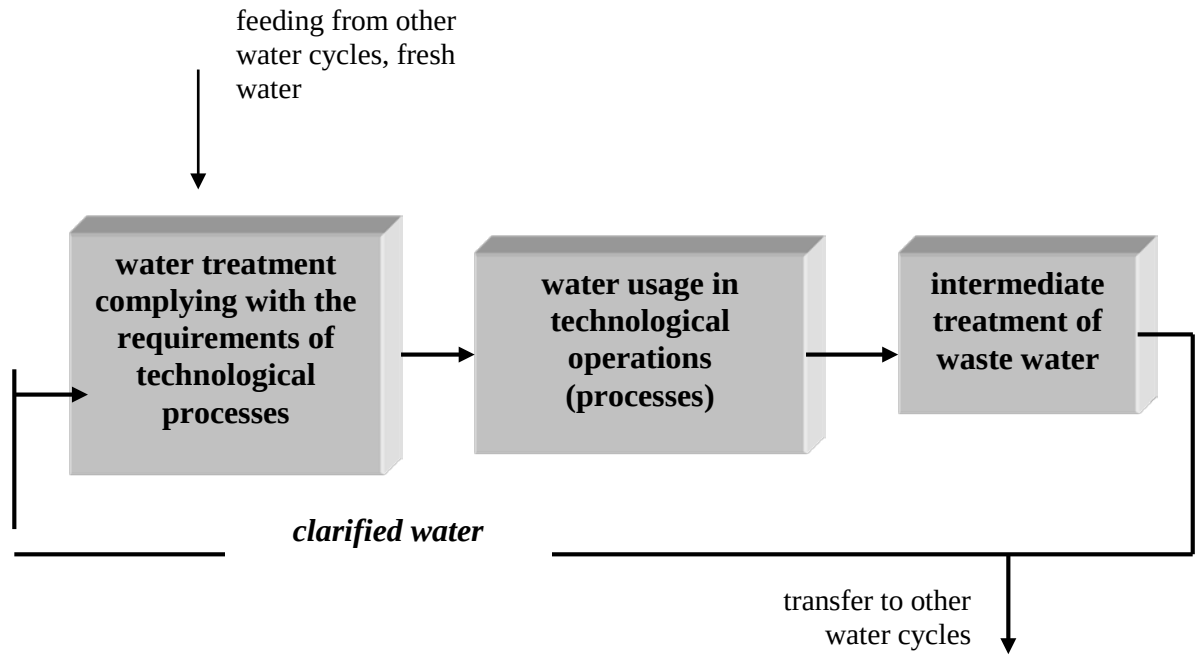


Figure 1 The principal scheme of closed water cycles organization

But even in case of allocation of «fluoric» water cycle as a separate cycle recycling is not always possible. So, if the water balance of «fluoric» water cycle is negative and the volume of generated waste water is less than or equal to the volume of water injected into the cycle, recycling proves to be feasible. As shown by the surveys, when some enterprises organize «fluoric» water cycle they have positive imbalance in which part of clarified water is surcharged and should be transferred to other water cycles or discharged into water reservoirs. But in this case there occur serious problems because the content of fluoride ions in water of other water cycles does not exceed the MPC values and additional fluorination is unacceptable (Lamp *et al*. 1979).

Thus, fine or integrated waste water treatment to reach the residual concentrations not exceeding the MPC remains relevant to the water cycle optimization problem.

Reagent method at the neutralization stations is limited in use. This is explained by the fact that in the process of waste water reagent treatment the fluorine contained in waste water in the form of hexafluorosilicic acid binds to calcium ions and precipitates in the form of calcium fluoride. Although the solubility of calcium fluoride is negligible, it corresponds to residual value of fluoride ion in 16 mg/l water (when MPC=0.75). Under real conditions with other present ionic impurities the residual value of fluorine comes to 30-50 mg/l.

The most promising methods are combined methods which include main treatment stage, in which the content of impurities is reduced to several tens of milligrams per liter and tertiary treatment stage. It is proposed to use traditional lime method in the first stage and sorption, electrochemical and ion-exchange methods for tertiary treatment. These methods provide almost complete removal of impurities but their usage for waste water treatment of large industrial enterprises is limited by some reasons, first of all by economic ones. At present one of the most advanced methods is a carbon method. The principle of this method is that the excess of lime milk is injected in water, this water is treated by carbon dioxide and then calcium carbonate is formed with the ionic impurities being adsorbed on its crystals. Known as a reagent method of fractional precipitation, this method is used for extracting and concentrating of trace elements from seawaters (Khozhainov *et al*. 2000).

In the literature there is information about the possibility of using this method for waste water treatment from fluorine. Japanese researchers proposed the waste water treatment by lime to the pH values that are more than or equal to 11.0 followed by heating to 60 °C and polyacrylamide coagulation (Miyake *et al*. 1978). Then the suspension was carbonized. Clarified water contained to 25 mg/dm^3 of fluorine that is not considered to be a good indicator. According to the result of research conducted by Russian scientists under the supervision of B.A. Dmitrevskiy it was possible to find out the operating conditions of carbon tertiary waste water treatment reducing fluorine impurities to values less than MPC (Saibatalov *et al*. 1987). For this experiment scientists used model solutions which contain relatively small amounts of ionic impurities: 60 - 365 mg/l by fluorine, 800-1,650 mg/l by P_2O_5. Though, the content of these impurities in real waste water comes to 10 g/l and more.

In that context, the aim of this work is to study the effectiveness of various types of fine waste water treatment of phosphorus fertilizer manufacturing from fluorine based on carbon method, study particular stages of the process and establish optimal technological regime.

Materials and methods

This research is conducted on the samples of model waste water prepared on the basis of hexafluorosilicic and orthophosphoric acids. Model waste water content corresponds with the

content of real waste water of one industrial enterprise: 2.87-10.4 mg/l of fluorine-ion, 6.4-10.0 mg/l of phosphorus expressed as P_2O_5.

There are some different variants of the technological process have been studied:

- ⇒ the 1st variant – carbonization of clarified waste water after the main treatment stage without additional injection of lime milk;
- ⇒ the 2nd variant – carbonization of neutralized suspension after the main treatment stage without additional injection of lime milk;
- ⇒ the 3rd variant – carbonization of clarified waste water after the main treatment stage with additional injection of lime milk in waste water.

Results and discussion

The research results of treatment variants named above are shown in Table 1. According to the analysis results the traditional reagent method of treatment using lime milk doesn't provide high degree of treatment. Moreover, increase of injected calcium hygroxide at high pH values leads to negative effect – fluorine content increases from 33,72 mg/l when pH=9,75 to 43,33 mg/l when pH=11,9. This fact correlates with the earlier findings about solubility rise of calcium fluoride with pH rise over 10-11 (Dormeshkin *et al*. 2004). At the same time two-stage treatment processing helps to improve its efficiency, but nevertheless the residual fluorine content is significantly higher than MPC values.

Comparison of different variants of carbon tertiary treatment leads to the conclusion that the highest degree of treatment is achieved by the 3rd variant of technological processing.

Table 1 Comparison of various types of waste water treatment from fluorine
(Content in the source water, mg/l: F – 3600; P_2O_5 – 9860.)

Method of treatment	**pH of neutralization**		**pH of carbonization**	**Fluorine content, mg/l**		
	the 1st stage	the 2nd stage		after the 1st stage	after the 2nd stage	after carbonization
Basic *(without carbonization)*	9.75	no test	no test	33.72		
	11.90	the same	the same	43.44		
	9.55	11.45	- « -	29.30	11.40	
	10.47	12.05	- « -	41.50	8.30	
the 1st variant	9.00	no test	7.75			30.11
	5.50	9.50	8.00			30.00
the 2nd variant	10.05	no test	6.00			32.26
	9.50	the same	8.00			30.91
the 3rd variant	8.05	11.95	8.46			2.44
	8.81	12.36	8.14			0.75
	9.90	12.80	7.76			0.71

The fundamental difference of this variant is the additional injection of lime milk in clarified water after the main treatment just before the carbonization. As the carbon method of treatment is based on cation and anion liquid-phase adsorption onto the collector surface – nascent precipitate of calcium carbonate –the availability of active CaO in liquid is the necessary precondition for this method. So it is assumed that the low efficiency of carbon treatment by the first two variants results

from the inadequate availability of active CaO. To confirm this hypothesis it was studied the relationship between the active CaO content in liquid and pH of neutralization value.

Table 2 Relationship between the CaO_{act} content in liquid, CO_2 consumption and pH of neutralization value
(Content in the source water, mg/l: F – 2870; P_2O_5 – 10000.)

pH of neutralization	**CaO_{act} content, %**	**CO_2 consumption for carbonization to pH 8,0, kg/m^3 of water**
9.50	none	0.010
10.00	0.006	0.050
10.70	0.07	0.130
11.64	0.022	0.173
11.85	0.031	0.240
12.00	0.042	0.330

As it is seen from the Table 2, there is no $CaO_{act.}$ in liquid over the pH range to 9,5. This is the explanation of no solid phase in the carbonization process of waste water with pH lower than 10 as well as the residual fluorine content fall-off following the additional injection of lime milk after the main treatment stage. Accordingly to this the necessity of the additional injection of lime milk before the carbonization is confirmed.

Moreover, it was established from the additional studies, that phosphorus and fluorine content changes in the source waste water has no appreciable impact on active CaO content in liquid when pH values of neutralization are equaled.

These findings correlate well with the research results of the effect of pH of neutralization on the residual fluorine content (when pH of carbonization is constant and equal to 7,0).

Table 3 The effect of pH of neutralization on the residual fluorine content
(pH of carbonization is equal to 7,0)

pH of neutralization	9.70	10.70	11.70	12.50	12.90
Residual fluorine content, mg/l	12.67	7.80	3.18	1.00	0.79

Apart from pH of neutralization the important technological characteristic which determines both the efficiency of treatment and chemical-engineering properties of produced precipitates is pH value of carbonization.

The research results of the effect of pH of carbonization on the degree of treatment (residual fluorine content) and chemical-engineering properties of produced precipitates are shown in the Table 4.

Table 4 The effect of pH of carbonization on the residual fluorine content in liquid and suspension properties

pH of carbonization	9.80	9.00	8.50	8.00	7.50	7.00	6.50	6.00
The fluorine content in the filtrate, mg/l	2.08	1.52	0.50	0.48	0.43	0.48	0.57	0.75
Clarification speed, m/h	2.41	1.97	1.91	1.59	1.39	1.46	1.52	1.56
Filtration coefficient, cm/s*10^{-5}	7.62	7.60	7.52	7.13	6.11	6.02	6.00	no test

Final volume of sludge sediment (% of the volume of initial suspension)	24.10	23.08	20.00	18.80	21.90	26.15	28.5	the same

As it is seen from this Table, the minimum residual fluorine content is equal to the pH range from 6,5 to 8,5. However, the carbonated suspension properties and chemical-engineering properties of produced precipitate go down when pH is lower than 8,0. That is why the optimum pH value of carbonization is 8,0-8,5. It is known from the literature that to achieve high degree of impurity coprecipitation, the building-up and precipitation process of collector (in this case – calcium carbonate) should be carried out when pH values close to pI value (Saibatalov *et al*. 1987). With that the precipitate of calcium carbonate with feebly marked crystallinity is formed on the surface of which impurity coprecipitation is happen. Value of pI for $CaCO_3$ is equal to 8,6 and close to optimum pH values of carbonization established by experiment.

As mentioned earlier when traditional reagent methods are used the achievable depth of waste water treatment is determined by the solubility product value of produced poorly soluble compounds. But previous researches showed that it is possible to achieve higher degree of waste water treatment from the main ionic impurities under certain conditions of technological process (Dormeshkin *et al*. 1987). In particular it was established that the main quantity of fluorine and phosphorus goes into solid phase when pH values are equal to 5,0-5,5. Moreover, the sludges determined at these pH values contain P_2O_5 to 25-28 % and it is close to phosphorus content in conditioned phosphate feedstock. After intermediate separation of solid phase on the second stage when pH is equal to 5,0-5,5 the residual content of fluoride ions and PO_4^{3-} in liquid is not large and it provides the achievement of higher degree of treatment in comparison with traditional one-stage scheme.

That is why it can be assumed that the organization of fine carbon tertiary treatment based on two-stage scheme of main treatment mentioned above will provide more effective reduction of residual content of fluoride-ion.

The obtained results confirmed those suspicions (Table 5).

Table 5 Research results of fine carbon tertiary treatment based on two-stage scheme of main treatment

Main treatment				**Fine tertiary treatment**			
the 1st stage		the 2nd stage		with the preliminary sediment detachment		without the preliminary sediment detachment	
pH	Fluorine content, mg/l	pH	Fluorine content, mg/l	pH of carboni-zation	Fluorine content, mg/l	pH of carboni zation.	Fluorine content, mg/l
5.8	13.41	10.55	2.08	7.0	0.42	7.0	0.20
5.5	16.50	9.80	4.15	7.0	0.50	7.0	0.24

The residual fluorine content ranged from 0,2 to 0,5 mg/l that was lower than in other variants of carbon tertiary treatment. The best results of treatment were achieved by carbonization of unfiltered suspension after the second stage of neutralization. This fact has positive practical value because it helps to simplify the technological scheme by elimination of thickening and suspension filtration stages.

The laboratory findings are completely confirmed by the results of industrial tests on Gomel chemical plant. In particular, if the initial fluorine content in waste water during the tests was from 3011 to 7920 mg/l, then the residual fluorine content ranged from 0,22 to 0,6 mg/l (in comparison with 20-25 mg/l under the current scheme).

Conclusions

So there are some conclusions based on given results:

- One of the main technological parameters which determine the fine carbon treatment is the quantity of lime milk injection and pH value.
- The minimum content of fluoride-ions complies with the pH value equaled to 7,0-8,5. However, the main chemical-engineering properties of produced precipitate go down when pH is lower than 8,0. That is why the recommended pH value of carbonization is 8,0-8,5.
- Comparison of different variants of technological process leads to the conclusion that the most integrated waste water treatment from the fluorine is achieved by before carbonization. In this case the residual fluorine content is 0,2-0,5 mg/l.
- The implementation of recommendations for changes in waste water forming scheme with consideration of special aspects of their qualitative-quantitative content, regime of their neutralization, necessity of maintaining the optimal pH values and providing with necessary time of neutralization allowed to achieve the significant reduction of impurity content to regulated values without considerable additional costs, and the implementation of combined scheme of stage waste water treatment with following carbon tertiary treatment helps to provide the reduction of fluorine content from 0,22 to 0,6 mg/l (in comparison with 20-25 mg/l under the current scheme). Practical using of developed method of fine fluorinated waste water treatment will make it possible to stable function the closed «fluoric» water cycle for phosphorus fertilizer manufacturing and optimize the organization of all water cycles of enterprise.

References

Dormeshkin, O.B. 2004 Combined method of fluorine-containing wastewater (in Russian). Vestsi AN Belarusi – Bulletin of Belarus NAS **4**, 95-99.

Lamp, V.N., Borokhova, I.M., Gracheva, T.A., et. al. 1979 Fine purification of phosphorous fertilizer wastewater from fluorine (in Russian). Sbornik trudov NIUIF – Proceedings of NIUIF **234**, 37-42.

Dormeshkn, O.B., Pechkovskiy, V.V., Vorobyev, N.I. 1987 Industrial testing of two-stage wastewater treatment with resulting enriched slime (in Russian). Khimicheskaya promyshlennost' – Chemical industry **3**, 169-170.

Saibatalov, F.B., Dmitrevskiy, B.A. 1987 Wastewater deluorination by carbonization process (in Russian). Zhournal prikladnoy khimii – Journal of applied chemistry **2078-B87**, 15 p.

Khozhainov, Yu.M. 2000 Extraction and concentration of microelements from ocean water by means of their $CaCO_3$ codeposition (in Russian). Khimicheskaya promyshlennost' – Chemical industry **8**, 47-49.

Miyake, Kh, Satosi, T., Kadzuo, A. 1978 Defluorination of wastewater. Patent 53-31362, Japan, IPC^3 C 02 C 5/02.

Treatment of wastewater containing formaldehyde from wood processing enterprises

Dubina A. V.*, Martsul V. N.
Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlova str. 220006, Minsk, Belarus
* Corresponding author. E-mail dubina@belstu.by; tel.: +375298707183

Abstract

The article presents the results of studies of treatment of wastewater containing urea-formaldehyde resins (UFR) from woodworking industry. Methods for purifying wastewater from pollutants are proposed. The paper presents the effect of pH, temperature and concentration of the components of UFR on the formation and precipitation of the condensation products of urea and formaldehyde. It is shown that UV-treatment in the presence of the powder of a composite material containing TiO_2 at a dose of exposure 10.8 J/cm^2 reduces the formaldehyde content by 97% at concentration of formaldehyde ranging from 10 to 150 mg/dm^3. Schematic diagram of treatment of wastewater containing components UFR are proposed.

Аннотация

В статье представлены результаты исследований очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий, содержащих компоненты карбамидо-формальдегидных смол (КФС). Предложены способы очистки сточных вод от загрязняющих веществ. Описано влияние pH, температуры и концентрации компонентов КФС на образование и осаждение продуктов конденсации карбамида и формальдегида. Показано, что УФ-обработка в присутствии порошка композиционного материала, содержащего TiO_2, при дозе облучения 10,8 Дж/см^2 снижает содержание формальдегида на 97% в диапазоне концентраций формальдегида от 10 до 150 мг/дм^3. Предложена принципиальная схема очистки сточных вод содержащих компоненты КФС.

Keywords: formaldehyde; urea formaldehyde resins, UV treatment; wastewater

Introduction

Most adhesives on woodworking factories, which are used in the manufacture of plywood, MDF, furniture boards, are obtained from urea-formaldehyde resins (UFR or UF resins). UF resins make up about 80% of all produced amino resins (Salamone, 1998). One of the problems for companies producing and using UF resins is the treatment of wastewater that contains condensation products of urea and formaldehyde and free formaldehyde.

Wastewater, which is formed during the process of washing of equipment and containers that are used at the stage of the preparation and dispensing of adhesives from urea-formaldehyde resin, is characterized by formaldehyde concentration 500-8000 mg/dm^3, chemical oxygen demand (COD) of the liquid phase accompanying 8000- 20000 mgO_2/dm^3 (Vossoughi, 2001, Kowalik, 2011). In the Republic of Belarus wastewater from the wood processing enterprises is characterized by concentration of formaldehyde - 1000-5000 mg/dm^3, COD of the liquid phase accompanying 15,0-60,0 gO_2/dm^3,content of UFR components - 50,0-80.0 g/dm^3. Wastewater is translucent liquid without extraneous suspended solids. The composition of the wastewater includes the uncured resin fraction in water-soluble form.

Wastewater has a specific odor of formaldehyde, its color changes from grey to light grey, pH is usually in the range between 5 and 7.

Despite the formation of small amounts of wastewater, treatment such water causes difficulties associated with unstable composition of wastewater, deposition of condensation products of UF resins on the walls of tanks and pipelines and significant change of formaldehyde concentration during a short time.

Because the oligomers UFR hydrolytically unstable, the main process affecting the composition of wastewater is the hydrolysis of components of UF resins. As the result, residual methylol group and ether bonds are converted into the methylene ether bonds with the formation of free formaldehyde and water.

Feature of wastewater, containing components of UFR, is high content of nitrogen in the solid and liquid phase, which can be up to 33% of dry mass weight.

While it is not possible to organize the re-use of such waters without pre-treatment, it is important to search for technological solutions that can provide at least their partial return to water rotation cycle of the enterprise.

It is known that for the neutralization of wastewater with the same or similar composition oxidation (vapor phase and liquid phase, electrochemical, biochemical, photochemical oxidation) (Kowalik, 2011, Oliveira, 2004, Barbusiński, 2005, Kajitvichyanukul, 2006) as well as physical and chemical (adsorption, flotation, coagulation, etc.) (Salman, 2012) purification methods are used. However, in practice these methods have limited application, which is associated with considerable costs, insufficient extent of purification. Most often wastewater is not subjected to purification and after dilution is discharged into the sewer for further treatment at centralized wastewater treatment plant.

The aim of the research is to develop technology for the removal of cured components of UFR in a form that would be suitable for further re-use, and reduction of formaldehyde concentration to levels at which wastewater can be used or disposed to centralized wastewater treatment plant without dilution.

Methods of control and materials

Methods of control

Formaldehyde concentration was determined by the sulfite method using automatic titration unit (Rice, 2012), pH value was determined by potentiometric method (Rice, 2012), the dry residue was determined gravimetrically, COD was determined according to ISO 6060. Determination of the elemental composition of the dispersed phase was carried out on CHNS - analyzer VarioEL cube.

Materials

Wastewater was characterized by content of formaldehyde - 1000 mg/dm^3, components of UF resins - 60000 mg/dm^3, COD of the liquid phase - 20000 mgO_2/dm^3 and pH 5.

Treatment was carried out at the experimental setup by source of UV radiation. The experimental setup is shown in Figure 1. The reactor represented a vertical cylinder made of stainless steel. Inner part of the cylinder had quartz cover, in which ultraviolet lamp DRT-400 was installed.

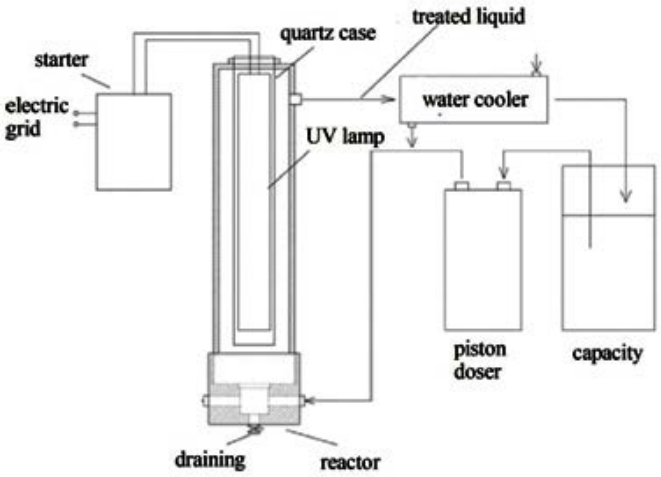


Figure 1 Experimental setup for the UV treatment of wastewater

The course of study and the results

Stabilization of wastewater

Because hydrolysis process influences the composition of wastewater, one of the tasks of the research was to determine the conditions under which maximal condensation of UFR in the form of fine particulate material occurred. This was achieved by stabilization of wastewater by preventing subsequent condensation of UFR and by obtaining the lowest possible concentration of formaldehyde.

The main methods of condensation of dissolved oligomers are raising the temperature or lowering pH to a certain values. Polycondensation process is well studied for solutions of UFR, which are characterized by a high concentration of oligomers. For dilute solutions of UFR, the selection of special conditions is required. These conditions should provide polycondensation with maximum removal of oligomeric products from the solution and be suitable for obtaining of a particulate precipitate.

The condensation process is the formation of cross ethylene and methylene ether bonds between macromolecules of UFR by reacting of the methylol groups CH_2OH with each other and hydrogen of amide group. In this process three-dimensional structures are formed, which fragment is shown in Fig.2 (Salamone, 1998).

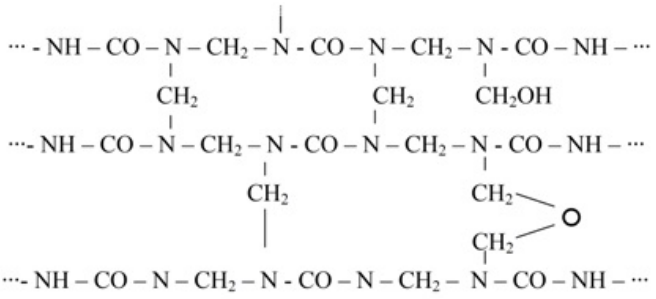


Figure 2 Fragment of three-dimensional structure of cured UF resins

Investigations of curing process of UFR in wastewater at the increasing temperature have shown that in the liquid phase, containing oligomers and formaldehyde, several parallel reactions occurs. The reactions of attachment, condensation and hydrolysis are characterized by different mechanisms, rates and equilibrium constants.

The results show that when the temperature of wastewater was in range 40-60 ± 2 °C and the reaction time was 2 hours dissolved UFR was condensed to 60-70%, while the initial concentration of formaldehyde reduced by 30-40%. Reduction formaldehyde concentration can be explained by the involvement of formaldehyde in reaction of polycondensation, and the partial emission of formaldehyde into the atmosphere during heating. However, the hydrolysis of formed sludge was accelerated with an increase of the temperature of wastewater that presumably could increase the concentration of formaldehyde in the solution.

We established that in carrying out reaction of polycondensation by reducing pH of wastewater to the value 2.0, the condensation degree of dissolved UFR could be substantially increased due to the division of the deposition process of condensation products into several steps, each of which finished by a separation of precipitate.

Experiments were carried out using 1000 cm^3 of wastewater, which pH was lowered to a value of 2.0. We observed intense formation of the disperse phase (stage 1) consisting of a cured resin. UFR concentration in solution decreased by 70%. After sedimentation of dispersed particles the solution became clear. After separation of the precipitate the secondary process of polycondensation was activated in the remaining supernatant (stage 2). After separation of the formed precipitate, the composition of wastewater was stabilized. Changes in the content of components of UFR in a solution at a two-stage separation of the precipitate are illustrated on Figure 3.

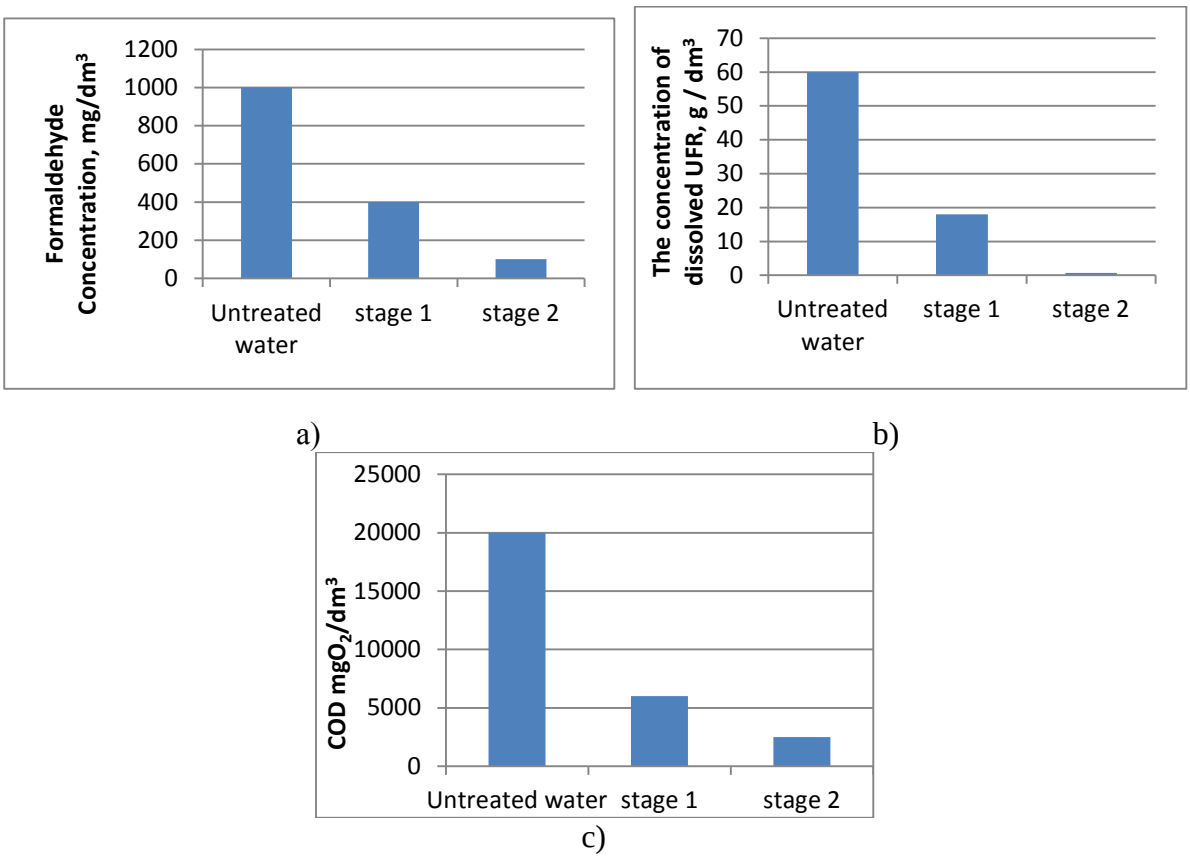


Figure 3 The content of pollutants in the wastewater during stabilization

The 98.8% decrease in the concentration of dissolved UFR was achieved by the use of a two-stage separation of the precipitate. This provided a deeper decrease of the concentration of free formaldehyde in solution (90%) as formaldehyde participated in the reaction of polycondensation of components of UF resins. The concentration of formaldehyde in stabilized

wastewater (line 2) practically did not change for a long time if to compare with the untreated wastewater (line 1) figure 4.

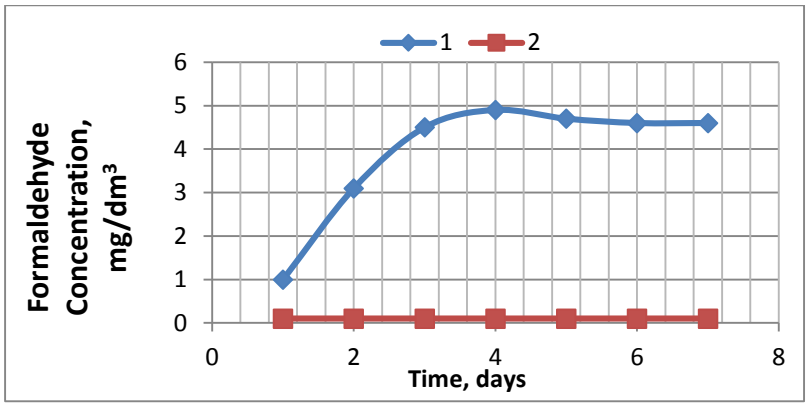


Figure 4 Time depending changes of formaldehyde content

Wastewater sludge is a white hygroscopic mass, which chemical composition is represented by a cured UF resins with a mass fraction of moisture from 70 to 80%. The precipitate contains a fairly large amount of nitrogen, which is a part of amino groups. Elemental analysis of the composition of solid state showed the following results: nitrogen - 35%, carbon - 31%, oxygen - 28%, hydrogen - 6%. Due to high nitrogen content, the precipitate can be considered as a potential nitrogen fertilizer.

After separation of the oligomeric products of UF resins wastewater was a transparent liquid with stable composition, and the formaldehyde content did not exceed 100 mg/dm^3. The supernatant after stabilization of wastewater was neutralized to pH 7 with $Ca(OH)_2$.

UV treatment of wastewater

Obtained stabilized wastewater was used in the experiments on wastewater treatment from formaldehyde. In the work for the removal of formaldehyde the UV treatment using a catalytic TiO_2 was applied.

It is known that the main factor, effecting the initial rate of destruction of formaldehyde, is a pH value. The initial stage of the oxidation of aqueous formaldehyde solution proceeds via a radical mechanism. The depth of degradation increases at high concentrations of radicals (Shin, 1996, Kowalik, 2011). The changes in pH level lead to a significant increase of the initial rate of the process. In most cases it occurs with the increase of the concentration of hydroxyl radicals in an alkaline environment.

Two mechanisms of photodegradation of organic compounds involving the use of catalyst are possible. The first mechanism includes adsorption of organic substances onto the catalyst with subsequent oxidation of the hydroxyl radical. The second mechanism is a formation of hydroxyl radicals in the interaction of water with a catalyst and subsequent oxidation of the organic substrate.

Effect of catalyst on the process of photodegradation of formaldehyde was illustrated in Figure 5 and 6.

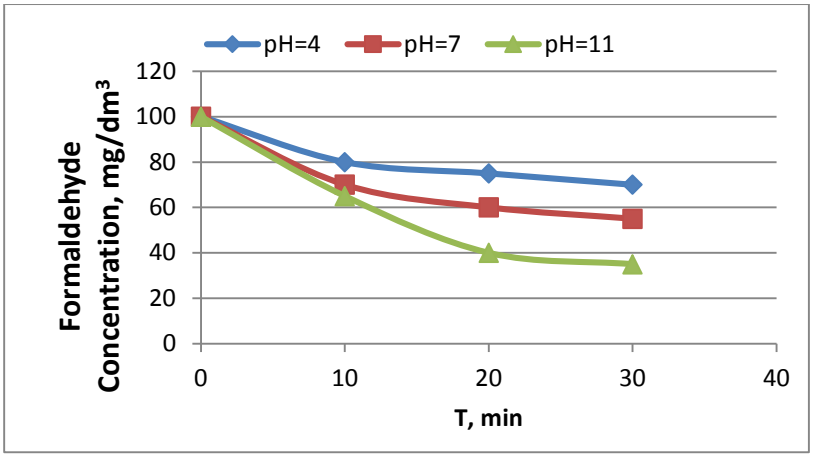


Figure 5 Dependence of formaldehyde content in solution with UV treatment by time and pH values: 1) pH=4, 2) pH=7, 3) pH=11

As seen from Figures 5 and 6 the degradation rate of formaldehyde in presence of the catalyst and alkaline pH value increased.

During processing, the initial pH decreased (Table 1), indicating the formation of the intermediate product of formic acid by a mechanism which is shown below.

Table 1 Change of pH during treatment of wastewater by UV light

pH	**T, min**			
	0	10	20	30
pH=7	7	6,9	6,9	6,8
pH=11	11	10,9	10,7	10,5

According to (Kowalik, 2011, Hong, 2005), photocatalytic oxidation of formaldehyde proceeds with participation of OH· radicals, which interact with the adsorbed molecule of HCHO as described by the following reactions:

$$HCHO + OH\cdot = HCO\cdot + H_2O \quad (1)$$

$$HCO\cdot + OH\cdot = HCOOH \quad (2)$$

$$HCOOH + 2h^+ = CO_2 + 2H^+ \quad (3)$$

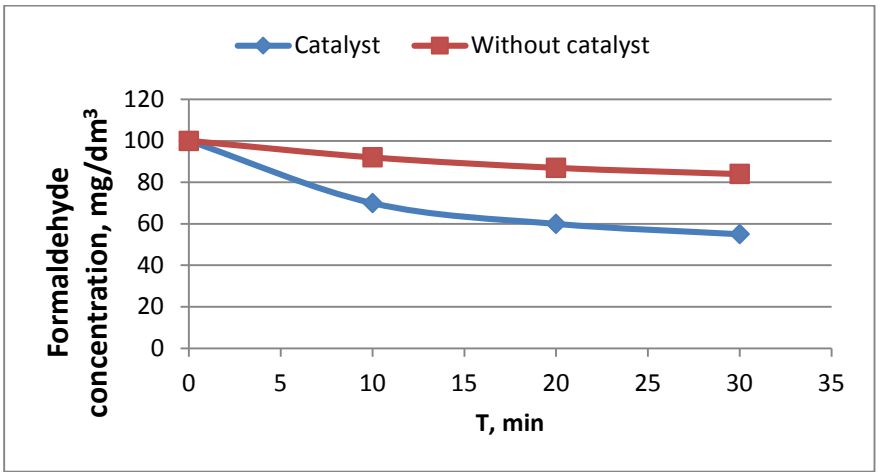


Figure 6 Effect of the catalyst on the degradation of formaldehyde at pH 7.

Conclusion

We determined conditions for almost complete precipitation of dissolved UF resins from wastewater and their stabilization. The results showed that stabilization of wastewater was achieved by two step precipitation of the dissolved components of UF resins. The two step precipitation approach significantly reduced the concentration of free formaldehyde in solution.

Treatment of stabilized wastewater by UV radiation in the presence of catalyst TiO_2 can reduce the formaldehyde content to levels at which purified water can be reused or discharged into sewerage without diluting.

References

Salamone J. C. (ed.). *Concise polymeric materials encyclopedia*. – CRC press, 1998. – Т. 1.

Vossoughi M. et al. Combined Chemical and Biological Processes for the Treatment of Industrial Wastewater Containing Formaldehyde //*Scientia Iranica*. – 2001. – Т. 8. – №. 3. – С. 223-227.

Kowalik P. Chemical pretreatment of formaldehyde wastewater by selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) //*Challenges of Modern Technology*. – 2011. – Т. 2.

W.B. Oliveira, E.M. Moraes, M.A.T. Adorno, M.B.A. Varesche, E. Foresti, M. Zaiat, Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor,*Water Res.* 38 (2004) 1685–1694.

K. Raja Priya, S. Sandhya, K. Swaminathan Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 212–216

Moussavi G., Bagheri A., Khavanin A. The investigation of formaldehyde removal from aqueous solutions use of electrofenton process by alominium and iron electrod //J Kordestan Univ Med Sci. – 2012. – Т. 17. – С. 72-81.

Barbusiński, K. Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent. / K. Barbusiński. – Polish Journal of Environmental Studies. – 2005. Vol. 14, No. 1. – 11–16 p.

Kajitvichyanukul, P., Lu, M., Liao, C., Wirojanagud, W., Koottatep, T., 2006. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. J. Hazard. Mater. B 135, 337-343.

SALMAN M. et al. Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study //Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences. – 2012. – Т. 36. – №. 3. – С. 263-270

Rice E. W., Baird R. B., Eaton A. D., Clesceri L.S. (ed). 2012 *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd ed, American Public Health Association, Washington, DC.

Shin, E.-M., Senthurchelvan, R., Munoz, J., Basak, S., Rajeshwar, K., 1996. Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media. J. Electrochem. Soc. 143, 1562-1570.

Hong Q. I., SUN D., CHI G. Formaldehyde degradation by UV/TiO 2/O 3 process using continuous flow mode //Journal of Environmental Sciences. – 2007. – Т. 19. – №. 9. – С. 1136-1140.

Efficiency of ozonation for disinfection and removal of color and humic substances from surface water

V. Fedorenko[1]*, H. Stolyarenko[1], H. Ratnaweera[2]

[1] Cherkasy State Technological University, 460 Shevchenko boulevard, 18006, Cherkasy, Ukraine.
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: vita_fedorenko92@mail.ru; tel.: +38 063 17 17 726

Abstract

In Norway, as in the other Nordic countries, the surface water is used as a common source for the production of drinking water. Surface waters are often characterized by a high content of Natural Organic Matter (NOM), which leads to high color and low hardness due to natural conditions. Processing of such treatment involves the removal of color, as well as control of corrosion and disinfection. Results of studies show that ozonation positively influences on the removal of chromaticity, which is caused by presence of natural organic matter and DOC, and as on removal of the heterotrophic bacteria and coliforms.

Keywords: surface water, ozonation, humic compounds, color removal, coliforms, heterotrophic bacteria.

Introduction

In Norway, as well as in other Scandinavian countries, surface water is used as the general source for production of drinking water. Surface waters are often characterized by the high content of natural organic matter (NOM), which conducts to high chromaticity (color rate) and low hardness due to natural conditions. Processing of such waters consists of removal of chromaticity and control over corrosion and disinfection. At present exist the set of methods for removal of natural organic matter, namely a biofiltration and a nanofiltration, coagulation, also combined and advanced oxidizing processes. In Norway at all water treatment and purification plants usually used coagulation, that rather well removes color and NOM. But coagulation doesn't influence in any way on the maintenance of microorganisms and bacteria in surface water. It was offered to use ozonation as an alternative method for removal of chromaticity and water disinfection. The studies were conducted at the Norwegian university of life sciences, where the laboratory system of liquid-phase ozonation was developed. The purpose of scientific work was to prove positive influence of ozonation on removal of chromaticity and bacteria in surface water. Studies were conducted both on natural surface water, and on model waters with the different content of humic connections and bacteria. Were observed positive results at small concentrations of ozone (0,25 – 1 mg/l) after 10 minutes of contact with test water. Were observed extent of color removal for a natural surface water up to 21-43%, and up to 10-40% for model waters on the basis of humic compounds. Also the quantity of the heterotrophic bacteria considerably decreases on 91-94% and coliforms – on 88-90% in natural and model waters.

In Norway, surface water is the main source of drinking water. The microbial quality and high content of humic substances and color are the main problems in water treatment (Ødegaard, 1996; Melin and Ødegaard, 1999). Natural water from lakes, rivers, reservoirs, etc. is the source for the preparation of drinking water. Although it has much lower pollution than wastewater, natural water also contains numerous and different compounds, most of them of the organic type, defined as natural organic matter, NOM.

This matter may contain a large variety of substances from vegetable plant degradation and animal wastes, and pollutants from agricultural, industrial, and urban activities, which are often grouped into macromolecules that constitute humic substances. Humic substances can also contain metal linked to them as complexes or as simple molecules such as pesticides, etc. Because NOM constitutes the major fraction of the matter present in surface waters, the parameter usually employed to characterize the water is dissolved organic carbon, DOC (Fernando J. Beltrán, 2005).

Since the discovery of ozone in 1840, this oxidant has been much used for water purification, due to its strong bactericide activity. However, a widespread application of ozone was only seen in a few countries in Europe, namely France, Germany and Switzerland. During the last decades however ozonation is introduced in more and more water treatment plants as a replacement of primary chlorination in order to control the formation of chlorination by-products (T. Juhna, E. Melin. 2006). Ozone is a very effective disinfectant and also reacts with humic molecules reducing color (Ødegaard, 1996; Melin and Ødegaard, 1999).

Today ozone is considered an alternative oxidant-disinfectant agent with multiple possible applications in water, air pollution, medicine, etc. In water treatment, in particular, ozone has the ability to disinfect, oxidize, or to be used in combination with other technologies and reagents. Much of the information about these general aspects of ozone has been reported in excellent works, such as Langlais et al. (1991) (Beltrán Fernando J., 2005).

Because ozone is a strong oxidant, it can be used not only for disinfection but also for removal (oxidation) of organic substances. Ozone is used for the treatment of water polluted with pesticides or other anthropogenic substances. Ozonation can be combined with UV and H_2O_2 treatment in order to increase the oxidation power. Such advanced oxidation processes (AOP) appear to be potentially effective methods for the removal of emerging substances like endocrine disruptors, pharmaceuticals, resin softeners, new disinfections by-products, etc. Ozone can also be added prior to coagulation to improve particle removal efficiency by inducing so-called microflocculation. This potential beneficial effect of preliminary ozonation is however dependent upon several factors: including water hardness and DOC concentration. Thus, preliminary ozonation effective at a low level of dissolved organic carbon, while it may have an adverse effect of high level of DOC. By using ozonation it is possible to combine disinfection and removal of organic substances, which are transformed into the biologically degradable organic compounds (BDOC), which can be removed in the biofilter (T. Juhna, E. Melin. 2006).

Despite all the positive points, the impact of ozonation further need to study in greater details, especially the impact of ozonation on the removal of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). Also there is need to explore the effect of ozonation on the level of biodegradable organic carbon (BDOC), microbially available phosphorus (MAP) and bromate formation and bromorganic compounds.

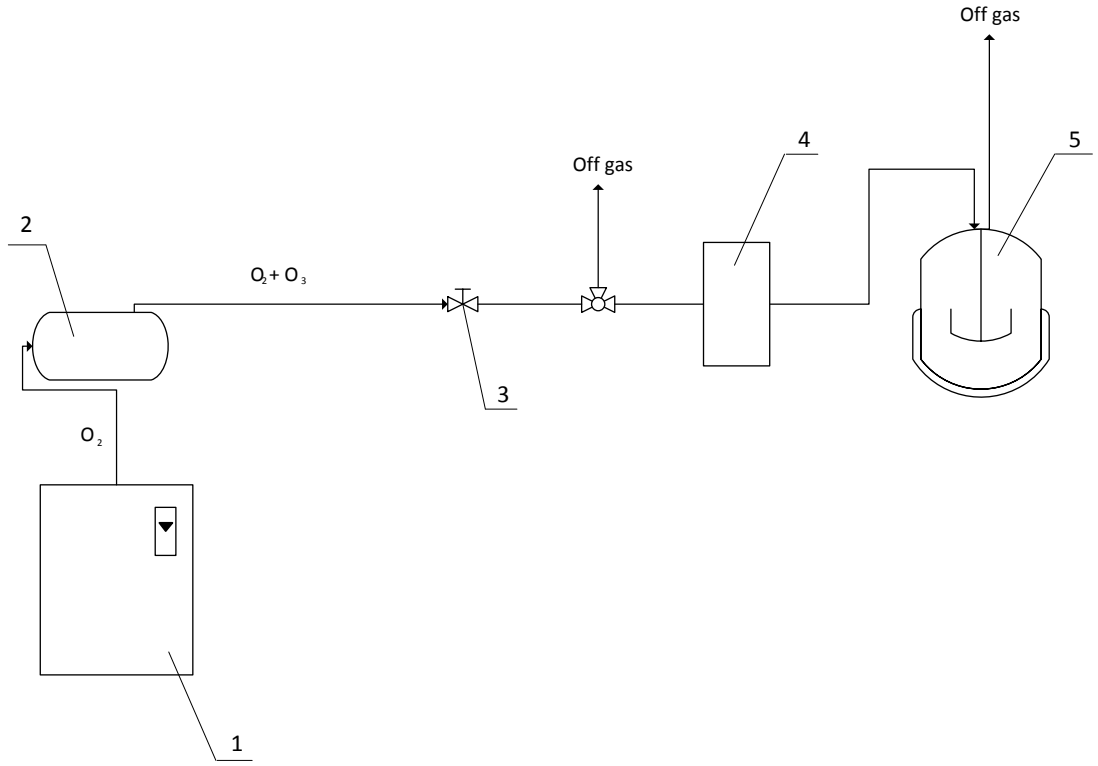
Therefore, the objectives of this research were to prove the positive effect of ozonation on the removal of natural organic matter, also determine the optimal dose of ozone for the treatment of natural surface waters. Show ozonation efficiency for color removal at wavelengths 410 nm and UV 254 nm for removing of coliforms and E.coli and heterotrophic bacteria, and also total organic carbon. Show the effective impact of pre-ozonation process on removing natural organic matter in combination with coagulation.

Methods

For studies was developed laboratory setup of liquid-phase ozonation. The scheme of the laboratory setup is shown in Figure 1.

Air with high oxygen content (70%) from the oxygen unit with internal air drying 1 fed to ozone generator 2. Ozone-air mixture after the generator by using the regulator of supply 3 is

fed to the absorber 4. After absorber ozone-air mixture enters reactor 5 with magnetic stirrer and dissolved ozone monitor. Dissolved Ozone Monitor consists of measuring and controlling device DOSAControl DCW 120 MF and ozone sensor OZ7H. By using sensor concentration of ozone is determined in the water, and data enters the measuring and controlling device.



1 - oxygen unit with internal air drying; 2 - ozone generator; 3 - regulator of supply for ozone-air mixture; 4 - absorber; 5 - reactor with magnetic stirrer and dissolved ozone monitor.

Figure 1 Basic scheme of the laboratory ozonation setup.

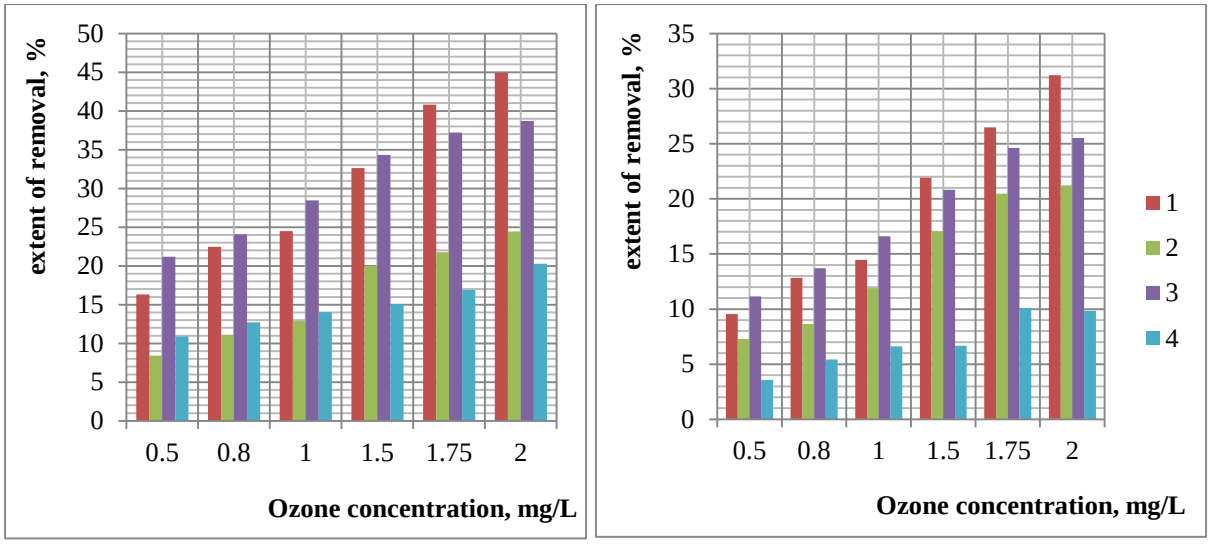
In these studies used indirect liquid-phase ozonation. At first the ozone-air mixture is passed through ionized water, and then in the water, saturated with ozone, added the same volume of test water. This method allows to more accurately determining the concentration of ozone in water directly. Studies were conducted on several types of waters. The tests were conducted on the natural surface waters from the lake Årungen and from the drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR). Also been used water model: model water from the powder of humic salts, model water from the liquid concentrate of humic acids, the model from gray water with a high concentration of coliforms. For research, it was decided to use the ozone concentrations of 0.5 mg/L; 0.8 mg/L; 1 mg/L; 1.5 mg/L; 1.75 mg/L; 2 mg/L in ionized water. The contact time of test water with water, saturated with ozone - 10 minutes.

Test waters after ozonation were analyzed for chromaticity at a wavelength of 410 nm with a spectrophotometer Hach Lange DR-3900 and at wavelength 254 nm with a spectrophotometer Shimadzu UV Mini-1240.

Also microbiological analyzes were conducted by using standard techniques and methods (Eugene W. Rice et al., Standard Methods 22nd ed., 2012). To determine the quantity of colonies of heterotrophic bacteria was used method - Heterotrophic spread plate counting, which needs universal KPG agar and sample volume of 0.1 ml of water. To determine the number of colonies of coliforms and E.coli bacteria was used - Membrane filtration method, which needs TTS-Lactose agar and sample volume of 100 ml of water.

Results and discussion

Effect of ozonation on waters with various compositions shows quite different results on the color removal (Figure 2) and on the removal of heterotrophic bacteria and coliforms (Figures 4,5).



a b

1 - lake Årungen; 2 – drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR); 3 - model water from the liquid concentrate of humic acid; 4 – model water from powder of humic salts.

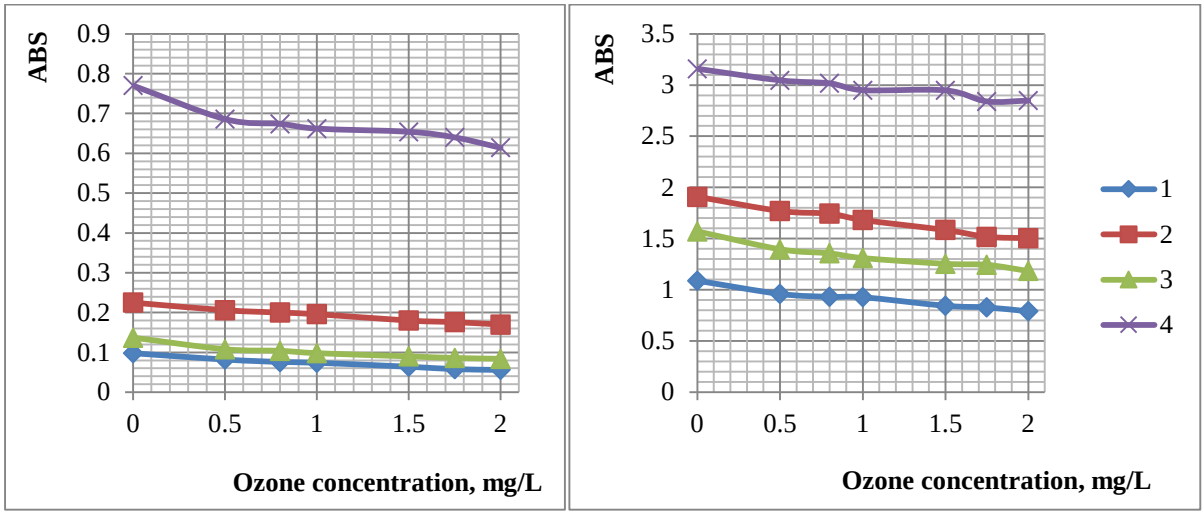
Figure 2 The dependence of extent removal of color (%) from ozone concentrations (mg/L): a - at wavelength 410 nm; b - at wavelength 254 nm.

For natural surface waters and model water from liquid concentrate of humic acids extent of removal of color of is higher than for the model water from the powder of humic salts. Water from Årungen lake at wavelength 410 nm has extent of removal up to 16-45%, and at wavelength 254 nm – up to 9-31%. Water from drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR) at a wavelength of 410 nm has extent of color removal 8-24% and at wavelength 254 nm – up to 7-21%. Also, model water from liquid concentrate of humic acids has high removal extent: 21-39% at wavelength 410 nm, 11-26% at wavelength 254 nm. The extent of removal of chromaticity for model water from the powder of humic salts is much less than for other test waters. The reason for this may be the chemical nature of the powder of humic salts, which is not natural and not consist of natural humic acids and salts. The degree of color removal for model water from the powder of humic salts is 11-20% at a wavelength of 410 nm, and up to 3.5-10% at a wavelength of 254 nm. Graphic dependence of absorbance from the concentration of ozone is shown in Figure 3.

Also microbiological tests were conducted for determination number of colonies of heterotrophic bacteria in natural surface waters and tests to determine the amount of coliforms and E.coli bacteria in natural surface water from the Årungen lake and in the model water based on gray water. The results of the removal efficiency of heterotrophic bacteria are presented in Figure 4. At the highest ozone concentration of 2 mg / L extent of removal of heterotrophic bacteria in the water of the Årungen lake up to 91-97.3%, and for water treatment plant Vannsjå (MOVAR) - 93.9-97.5%. To achieve 99-100% extent of removal of heterotrophic bacteria can be used higher ozone concentration up to 3-5 mg/L.

During the research it was noticed that in all Petri dishes over time the number of colonies of bacteria growing. So, it was decided to conduct counting three times - after 3 days, after 7 days and after 10 days. Increasing of the number of bacteria can be explained by the fact that

all the different types of bacteria have different levels of survival after exposure of ozone. Some species of bacteria need time to grow under normal conditions (7-14 days).



a b

1 – Årungen lake; 2 – drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR); 3 - model water from the liquid concentrate of humic acids; 4 – model water from powder of humic salts.

Figure 3 The dependence of absorbance from the ozone concentrations (mg/L): a - at wavelength 410 nm; b - at wavelength 254 nm.

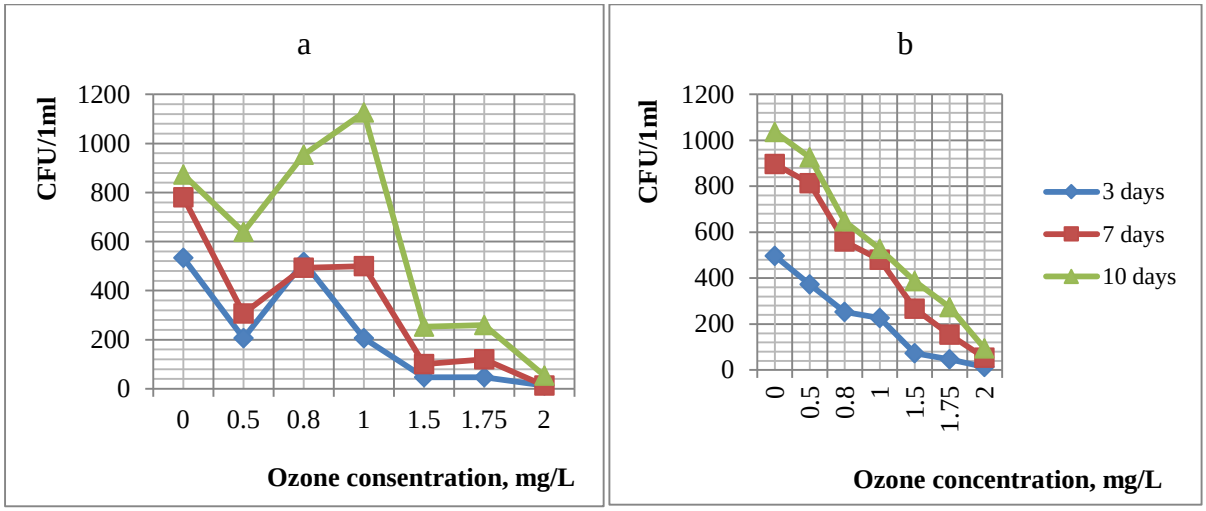


Figure 4 Dynamics of change the number of colonies of heterotrophic bacteria from ozone concentration (mg/L) for 3, 7 and 10 days: a - drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR); b - lake Årungen.

Figure 5 shows how the numbers of coliforms in the natural and model waters are dependent on the concentration of ozone. For the model water based on gray water the extent of removal is 89.2% and for the surface water from lake Årungen – up to 90.7% for ozone concentration of 2 mg/L.

The method that was used to determine coliforms – membrane filtration – not quite suitable for the analysis of water, which contains a large amount E.coli bacteria or coliforms. Therefore, this method may be inaccurate, since because of large amount of coliforms it is hard to count the number of colonies. This method is suitable for water, which contain small amounts of coliforms.

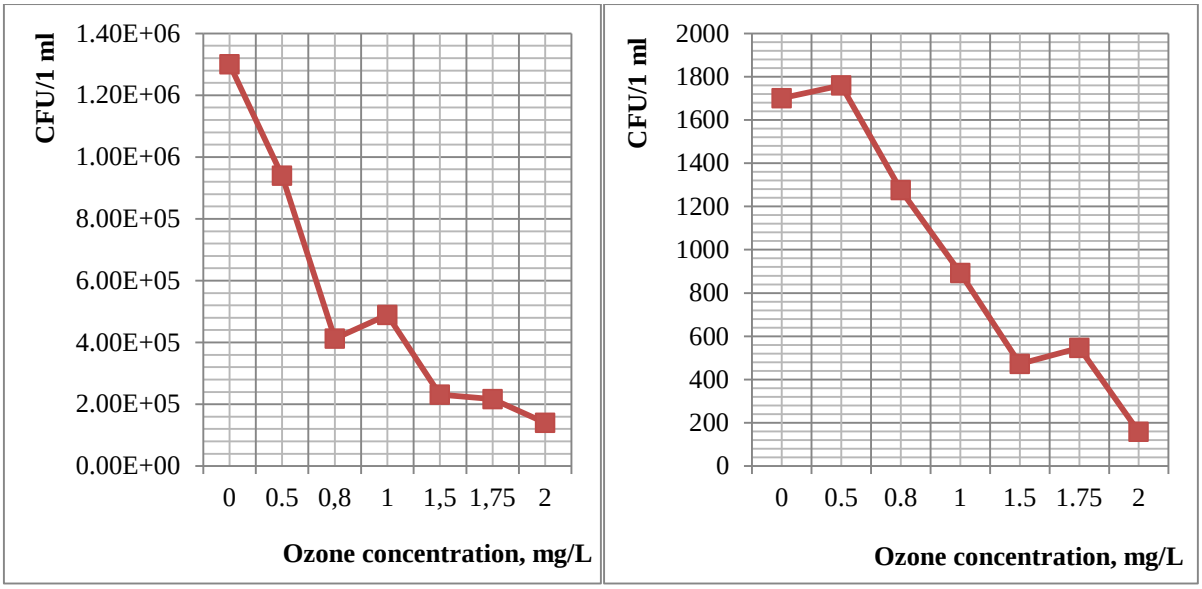
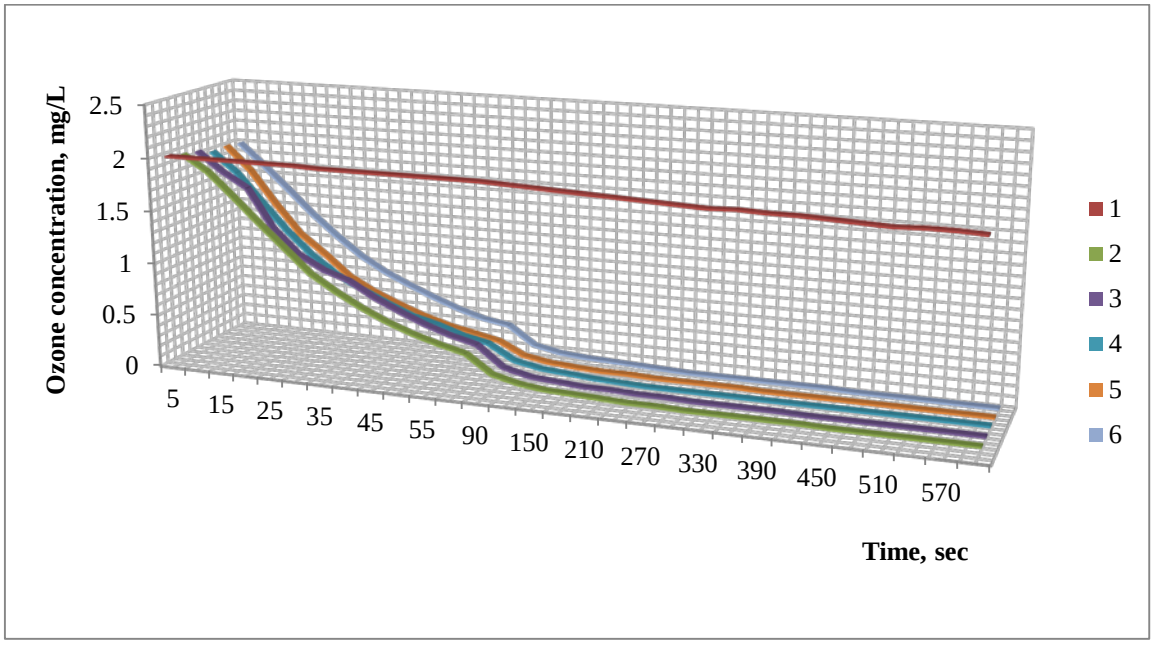


Figure 5 Dynamics of change the number of colonies of coliforms from ozone concentration (mg/L): a – model water based on gray water; b – lake Årungen.

During the experiments, it was also observed that during ozonation – test water contacts with ionized water, which saturated with ozone - ozone concentration after 3-4 minutes of contact quickly drops to 0.02-0.03 mg/L of ozone (Figure 6). Drop in the concentration for all types of waters can be explained by the fact that ozone is consumed very quickly by reaction with natural organic matter, humic acids, bacteria etc.



1 - ionized water; 2 - lake Årungen; 3 – drinking water treatment plant Vannsjå (MOVAR); 4 – model water from liquid concentrate of humic acids; 5 – model water from powder of humic salts; 6 - model water based on gray water.

Figure 6 Dynamics of change of ozone concentration over time (for the initial ozone concentration of 2 mg/L).

Ozone concentrations, which were used in the studies are quite low due to the dilution. Therefore, further research is necessary to use higher doses of ozone to confirm the results of this study.

Conclusions

These studies confirm that ozonation has a positive effect on removal of color (natural organic matter) and humic compounds and also removal of different types of bacteria, such as heterotrophic bacteria and coliforms. Removal rate of color, generally, for different types of water for a wavelength of 410 nm reaches 8-45%, for a wavelength of 254 nm – 3.5-31%. Extent of removal of the heterotrophic bacteria for a natural surface water is 9-24% at concentration of ozone 0.5 mg/L, and up to 91-97,5% at concentration of ozone 2 mg/L. Removal rate of coliforms in natural and model water at concentration of ozone 0.5 mg/L reaches 24.9-27.7%, and at concentration of 2 mg/L – 89-91%. Ozone not only decomposes difficult organic substances, but also works as the strong oxidizing and disinfecting agent.

In further researches it is possible to get higher extents of removal of chromaticity and bacteria by using higher concentration of ozone.

References

Beltran Fernando J. (2004) *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems / Fernando J. Beltran. p. cm. Includes bibliographical references and index. ISBN 1-56670-629-7 (alk. paper).*

Hulsey B., Budd G. *Ozonation and biofiltrarion.*

Eikebrokk B., Juhna T., Røstum J. (2010) *Optimization of water treatment: Enhanced coagulation and ozonation-biofiltration. Summary report on performance assessment tools and optimization, Techneau.*

Juhna T., Melin E., Eikebrokk B. (2006) *Ozonation and biofiltration in water treatment operational status and optimization issues. Operation of water treatment facilities –Optimization efforts and modelling of unit processes, TECHNEAU*

Melin E., Eikebrokk B., Brugger M., Ødegaard H. *Treatment of humic surface water at cold temperatures by ozonation and biofiltration.*

Melin, E. and Ødegaard, H. (1999) *Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. Wat.Sci.Tech.* Vol 40, No. 9, pp. 165-172.

Meyn T. (2011) *NOM removal in drinking water treatment using dead-end ceramic microfiltration. Assessment of cagulation/flocculation pretreatment.*

Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D., Clescen L.S. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition.*

Ødegaard, H. (1996) *The development of an ozonation/biofiltration process for the removal of humic substances*. In: *Advances in Slow Sand and Alternative Biological Filtration*, N. Graham and R. Collins (eds), John Wiley and Sons, pp. 39-49.

Świderska-Broz M., Wolska M. (2012) *Efficiency of ozonation followed by filtration through a biologically active adsorption bed at removing biogenic organic substances from surface water.* Environment Protection Engineering, Vol. 38, No. 2.

Rational using of natural sorbents to receive the clean drinking water

N. Fomina*, H. Stolyarenko, D. Khyzhnyak

Cherkassy State Technological University, 460, Shevchenko Boulevard, 18006, Cherkassy, Ukraine
* Corresponding author. E-mail: n_fomina@ukr.net; tel.: +380669438848

Abstract

Here is a results of research of the catalytic properties of activated adsorption of natural sorbents - bentonite clays in relation to the most common pesticides: DDT - 8, DDD - 10, DDE - 8,1, γ - HCH - 10, α - HCH - 10, β - HCH - 10, TMTD – 10, karbofos – 10.

Аннотация

Приведены результаты исследования процесса адсорбции и каталитических свойств активированных природных сорбентов - бентонитовых глин различной модификации для наиболее распространенных пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЕ, α,-β,-γ-ТХЦГ, ТМТД, а также карбофоса.

Keywords: drinking water, natural sorbents, bentonite clays, ozonation , catalytic

Introduction

The sharp deterioration of the main sources of water supply, which was formed as a result of poor economic activity, water pollution and groundwater aquifers by nitrates, pesticides, phosphates, phenols, heavy metals, petroleum products, pesticides, radionuclides and pathogens, led to breach the natural processes of self-purification of water bodies and sharpened the problem to get the clean drinking water to the existing water supply stations. For the city of Cherkasy the main supplier of drinking water is water treatment plant of water preparation, which is located at 500 m below the village of Sokurne on the bank of the Dnieper.

The chemical composition of water in the reservoir is determined mainly by the entry of toxic connections from the upper and middle flows of the Dnieper. Mostly water has no odor (1–2 points); transparency varies from 25 -30 cm; chromaticity changes from 30 to 60 degrees. By its composition water belongs to the hydro-carbonate-calcium type. Dissolved oxygen content ranges from 7.29 to 11.9 mg/L, BOD_5 - within acceptable limits, but sometimes reaches 7.52 mg/L. Active reaction of the environment (pH) mainly is neutral (7.0 -7.9) and weakly alkaline (8.0 - 8.7).

The statistical analysis of water pollution of the river of Dnieper showed that the average indicators by the contents of ammonium ions, nitrates, nitrites and heavy metal ions (iron, manganese, copper, zinc, molybdenum, arsenic, lead, chromium and nickel) in the last decade increased by 2-20 times; in the natural water was found the organic impurities, humic acid and fulvic acids (respectively 254-420 and 18000-26000 mg/L). Besides the organic compounds of natural origin there was recorded the aliphatic hydrocarbons C_6H_{14} – $C_{10}H_{22}$, aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethyl alcohol), acetaldehyde, diethyl ether, tetrahydrofuran and others in the water that has the anthropogenic origin. The content of each

measured in tens or hundreds of mkg/l which considerably exceeds the maximum permissible concentration (MPC) based on the international standards for drinking water.

Methods

During chlorination of such solution the number of low molecular organic compounds is increased by 2-3 times; synthesized the isomers of saturated hydrocarbons, simple alcohols, esters, vinyl acetate, propilatsetat; tetrahydrofuran, ethylbenzene, ortoparaksynoly, metoparaksynoly and paraxylene, diethyl ether and chlorine derivatives. The required dose of ozone increases from 2 to 6,4-8,5 g/m^3 which completely eliminates the possibility of using of ozone in the stage of water treatment from an economic standpoint.

To reduce the content of organic connections in the water before chlorination stage is proposed to use the natural sorbents. As a raw material for the production of natural sorbents should be used the bentonite clay of Cherkassy field, which developed by Dashukivski industrial complex, with a total of all layers of more than 50 million tons.

Research that were conducted at the laboratory of environmental problems of Cherkassy State Technological University allow stating that adsorption ability of bentonite clay of different levels (relative to organic compounds) can be higher when they pass different stages of activation. Reference designation numbers of activated clay connected with its geological origin, that points to the placement its layer in the geological composition of bentonite thickness. The main methods of activation of clay were used:

1. An alkaline activation method (the modified clay of the corresponding layer which obtained by the processing of salt additives at medium temperatures) 2Щ-400 means the alkaline processing of clay of second level at the temperature 400°C.

2. Acid activation method (clay of the corresponding layer received by processing of acidic solutions at certain temperatures). 2К-100 means the acid activated of clay of second level at the temperature 100°C.

3. The method of medium-temperature processing - 4Т-400 - means the granulation processing of natural clay of the fourth level at the temperature 400°C without modified additives.

These types of activated clays were compared by their adsorption properties with natural clay, which was granulation (for example 2B, 3B and 4B) at the temperature 100-150 ^{o}C.

1. Results and Discussion

Were conducted the laboratory studies for water purification from different connections. Was established that modification of 2К-100 (the clay of the second level processed with acid solutions at certain temperatures) and 4Щ-400 (the clay of the fourth level processed with salt additives at medium temperatures) has adsorption capacitance which is higher in 3-10 times for a number of toxic connections. The goal of this work is to determine the adsorption capacitance for such connections as pesticides, namely: DDT and its metabolites, DDD and DDYE, α-, β-, γ- HCH, TMTD and karbofos. These compounds are often used in the household of Ukraine. They are toxic and harmful for the health of humans and animals. The massive using of DDT in the past has prompted contamination of underground water, air,

surface water bodies (the period of decay of DDT in the air is about 40 years). Besides, these pesticides have properties to accumulate in the fatty tissues of the human body, which leads to negative consequences.

To obtain the necessary data in the stages of adsorption of pesticides conducted the research to reduce the content of organic compounds.

Adsorption researches were conducted on the column which was filled with granulated clay with size of granule is 1- 2.5 mm, and - 5 mm. To provide the sturdiness the granules baked in a muffle furnace. Clay after preparation(one by one every faction) covered the column by layers: 10 g of clay with mass of 10-25 g and size 1-2.5 mm. The total mass of sorbent in the adsorption column was 35 g and the height of a layer of sorbent was 100 mm. After that through the layer of sorbent passed water (100 ml) by fractional method which was known the number of pesticides. The rate of expiration of water was 10 drops per second. o prevent water washed the smallest particles of clay from the column the bottom of the column put a metal grid and a layer of glass wool over it. The content of pesticides was determined in each 100 ml of purified water.

As the solvent during analyzes on pesticides were selected n-hexane. For analysis used the solvent of brands of C.C. To preparation of the aqueous solutions was used the bidistillate. Under the task to prepare the water meant to add on it a certain amount of each pesticide in the amount which would not exceeding 10 MAC. For this were took the standard which is an ampoule where as a powder or organic solution is given pesticide. Prepared the standard solution where was n-hexane as the solvent. The concentration of the standard solution was 0.1 mg/ml. Therefore, the water solutions were prepared close to 10 MAC: 1ml of primary standard solution was added to 100 ml of water. The concentration of pesticides in samples water solutions was (in MAC): DDT - 8, DDD - 10, DDE -8,1, γ - HCH - 10, α - HCH - 10 , β - HCH - 10, karbofos – 10, TMTD - 10.

Before we pass the water through the column with a sorbent we determined the concentration of pesticides in water. After two hours of shaking the solution the number of pesticides which has moved into the water was determined by an additional analysis. This analysis consists of evaporation of dryness, add 2 - 3 ml of n-hexane and then determine the amount of pesticides by gas-liquid chromatography. The results of this analysis are included in the table 1.

Table 1 Number of pesticides in the water after saturation

Name of the pesticide	Number of pesticides in the working solution,% of introduced
DDT	**80**
DDD	**97**
DDE	**100**
α - HCH	**100**
β - HCH	**100**
γ - HCH	**100**
TMTD	**50**
Karbofos	**100**

After determining the initial concentration of pesticides in the water solution, it's sent to the stage of adsorption cleaning by natural sorbent.

The best results from the equilibrium adsorption capacities for all pesticides gave the clay of brand 4T-100 with the symbol 2.

From results of the analysis we can conclude that, the bentonite clay has the property to effectively absorbing from the water some dissolved organic compounds, in particular, pesticides.

Determination of the dynamic volumetric capacity of the activated clays in relation to pesticides was performed by the adsorption column with fixed bed of sorbent by the previously presented method. The rate of water filtration determined successively: first, by stream and then by 10 drops/sec.

According to the results of experiments determined that the dynamic volumetric capacity also is higher in clay with the symbol 2. For clay №1 it is 0, 1398 mg/g of clay; for clay №2 - 0, 2019 mg/g of clay. Handling the results of the analysis carried out by the method of least squares. Results of the analysis were obtained with the gas-liquid chromatograph brand "Colour-500" which with the help of computer and device gave results in the form of computer chromatogram. Each peak in the chromatogram goes in its characteristic time. The time of peak α- i β- HCH (these two pesticide come as a single peak) is about 130 sec, γ - HCH -168 sec, DDE - 630 sec, DDD - 1042 sec, DDT - from 1998 to 2000 sec.

The calculation of peak areas was performed using the programs which are embedded in the computer and using formulas.

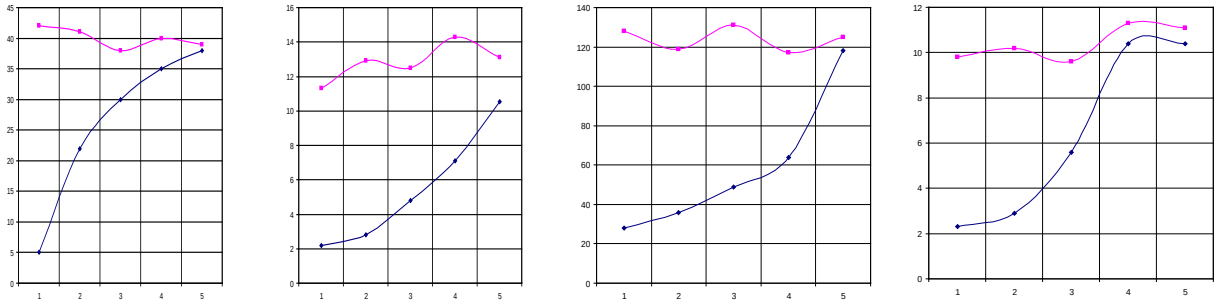
The bentonite clays showed high adsorption performance by ions of heavy metals and organic compounds, in particular, pesticides (table 2).

Table 2 Changing some parameters of quality the water of Dnieper which passed through adsorber

№ n/n	**Indicators**	**Average rates of water of Dnipro River**	**Number of Dnieper water which passed through the sorbent, m^3**			
			1	2,5	3,4	**4,8**
1	Chromaticity, ^{o}	40	5	22	30	**35**
2	Turbidity, mg/L	0,69	0,46	0,54	0,68	**0,74**
3	Alkalinity, mg-eq /L	2,8	1,9	2,0	2,1	**2,5**
4	Hardness, mg-eq/L	3,0	2,7	2,8	2,9	**3,0**
5	Oxidation mg O_2 /L	12,8	2,2	2,8	4,8	**7,09**
6	Fe^{3+}, mkg/L	565	260	320	370	**560**
7	Cu^{2+}, mkg/L	10,4	2,3	2,9	5,6	**10,4**
8	Ca^{2+}, mg-eq/L	2,3	2,4	2,4	1,9	**2,4**
9	Mg^{2+}, mg-eq/L	0,75	0,75	0,65	0,6	**0,75**
10	NH_4^+, mg/L	0,56	0,54	0,56	0,55	**0,56**
11	NO_3^-, mg/L	3,20	1,95	2,65	2,92	**3,20**
12	NO_2^-, mg/L	0,0170	0,00052	0,0010	0,0032	**0,0071**
13	**Total of pesticides, mkg/L**	**124**	**28**	**36**	**49**	**64**

On the basis of experiments it was found the reduction of such parameters: chromaticity 25-10%, oxidation 82,8-17%; content of heavy metals: iron 43,4-23,5%, copper 78,0-2,2%, zinc 52,0-1,6%; nitrates 38,5-22,7, nitrites 58,8-10%, pesticides 96,4-5,0; chlorine derivatives 100-10,1%. Comparing the initial and final values it is traced the decrease of sorption degree after passing through the sorbent, respectively 1.06 and 5, 30 m^3 of Dnieper water (figure 1). Natural sorbents have no influence on other indicators.

The results shows that the activated bentonite clay absorbs the macromolecular organic compounds (such as humic and fulvic acids which reduces the adsorption capacity of the sorbent) with high speed.



a) b) c) d)

Figure 1 Dependence of changing the indicators of water of Dnieper before and after filtration from the number of transmitted water Q (m^3): a) – chromaticity; b) – oxidation; c) – heavy metals; d) – pesticides.

2. Results and Discussion

Research of catalytic activity of samples of activated bentonite clays of various modifications during ozonolysis of organic compounds in water conducted by comparing the characteristics of the catalytic decomposition on different catalysts. For oxidation of organic contaminants in the summer water of river Dnieper and Ros used such catalytic mass: activated coal and the samples of clays №1, 2, 3 and 4. The primary parameter is the change of degree of water by COD. COD analysis of water held by known methods. As the comparative inactive weight which enabled us to consider the diffusion conditions in the system O_3-O_2-H_2O (COD) been used the glass crumb with size of 2,2 ± 0,1mm in diameter that about to size of the catalytic mass of activated coal and the bentonite clays samples.

To determine the dose of ozone (D_{O_3}) which is used to processing the samples of water constructed the graphical dependencies of ozone concentration inlet and outlet of the ozone generator ($C_{O_3}=f(\tau)$ from the time of water treatment (min) on data obtained in experiments (figures. 2–5).

These doses of ozon orrespond to changing the concentration of COD in the liquid phase.

After scaling of area values were determined the real unit costs of oxidant. The data of D_{O_3} for different initial values of COD is shown in the table 3.

Table 3 The doses of ozone for wastewater treatment with various catalysts

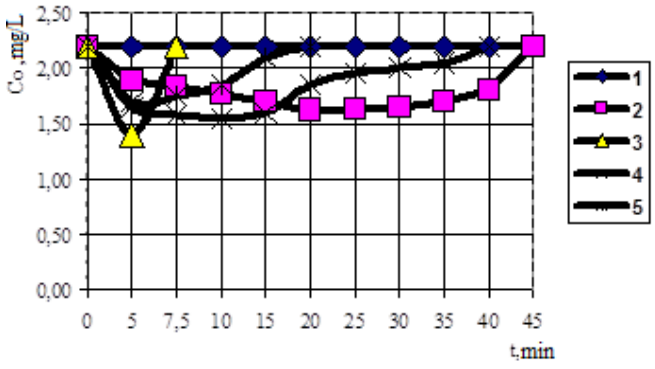
	Catalysts					
	Glass	Coal	Clay №1	Clay №2	Clay №3	**Clay №4**
The time of processing the water τ, min.	40	12	15	15	40	**30**
% of treatment	50	100	91	84	71	**100**
D_{O_3} **, g/L**	**390**	**100**	**340**	**100**	**150**	**282**

Experimental data which are presented in the figures 2-5 suggest that the bentonite clay has the ability to absorb some dissolved organic contaminants rom the waste water and and accelerate the processes of oxidative degradation of organic compounds. Using the bentonite clays as a catalyst during the water ozonation makes it possible to reduce the time of processing and reduce the dose of ozone which should be spend for the full water treatment. Comparing the results of the research, it was determined that the clay №2 the best absorbs some organic impurities from the water. The time of water treatment decreased by 4 times and the cost of ozone - about 5 times.

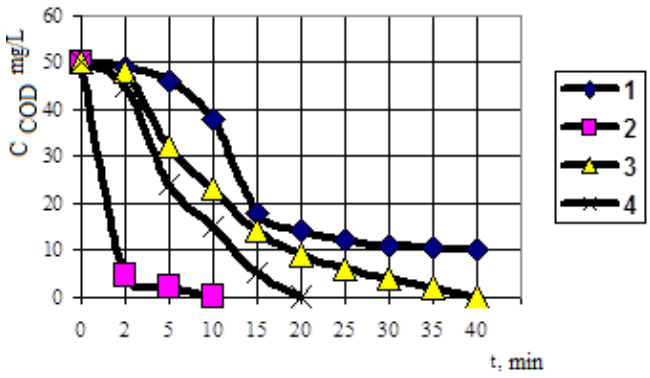
Established that with increasing the concentration of organic compounds in the water it is necessary to increase the processing time of water. Accordingly the dose of ozon (D_{O_3}) increases approximately in 2,2 times. In this case, the sample of clay №2 also shows an increased activity. The specific dose of oxidant reaches the values which are close to D_{O_3} for activated carbon. The sample of clay №4 makes it possible to reduce the COD almost to zero.

Thus, the clays №2 and №4 have greater catalytic property in the wastewater treatment from organic compounds. The catalytic mass should be composed of two layers of catalysts, the activated bentonite clay of №2 and №4 modifications to achieve the required norms of content of organic compounds.

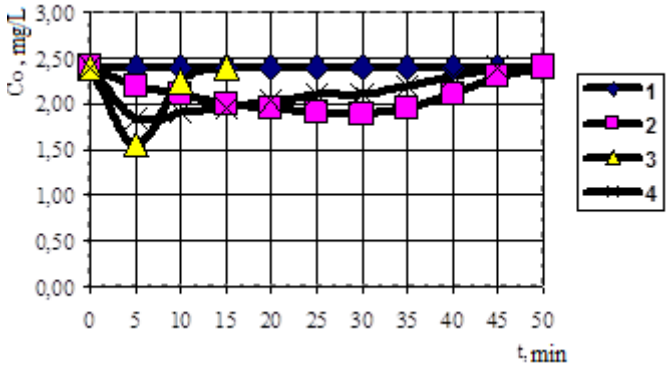
Low cost of activated bentonite clay and their regeneration allows you to use the proposed catalytic mass to the purification of surface water.



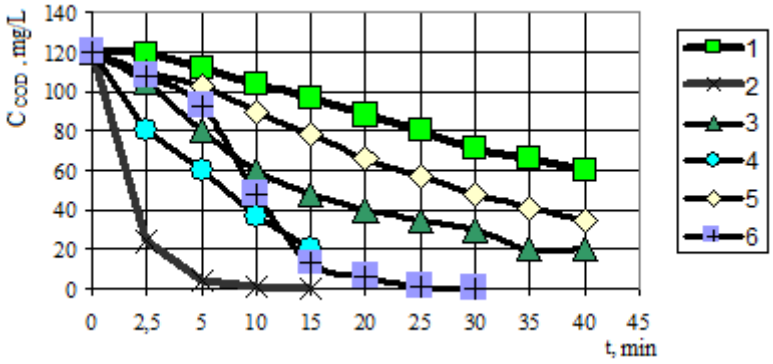
1 - $C^{o}_{O_3}$; 2 - glass; 3 - coal; 4 clay №1; 5 - clay №2.
Figure 2 Dependence the changing of ozone concentration from time before reactor (1) and after reactor (2-4) for various catalytic mass.



1 - glass; 2 - coal; 3 - 4 clay №1; 4 - 4 clay №2.
Figure 3 Dependence the changing of COD in the liquid phase at different catalytic masses.



1 - $C^{o}_{O_3}$; 2 - glass; 3 - coal; 4 - clay №3 and №4.
Figure 4 Dependence the changing of ozone concentration from time before reactor (1) and after reactor (2-4) for different catalytic masses.



1 - glass; 2 - coal; 3 - clay №1; 4 - clay №2; 5 - clay №3; 6 – clay №4
Figure 5 Dependence the changing of COD in the liquid phase at different catalytic masses

Conclusions

The activated bentonite clays are the active modified natural sorbents and they can be used both during the adsorption purification of the organic toxic contaminants and at the stage of oxidative chemical degradation of various compounds.

References

Fomina N. Investigation of wastewater treatment from zinc ions with using the bentonite clays of various modifications *// Bulletin of Cherkasy Engineering and Technology university. CSTU*.: Cherkasy.-1999, **№1**.- P. 105-110.

Fomina N., Stolyarenko G. Using the activated bentonite clays in the purification of waste water from zinc ions // *IV all-ukrainian congress of ecologists with international participation. Collection of scientific articles.* Ukraine, Vinnytsia, VNTU, 2013.- P.121-*Stolyarenko G., Fomina N*. Water purification of the River of Dnieper before the stage of water conditioning // *Collection of abstracts International Scientific and Technical Conference* "Water treatment technologies technical, biological and ecological aspects.– K.: NTUU "KPI",2013.–P.42-43.

Khyzhnyak D., Fomina N., Stolyarenko G. Using the natural sorbents for the purification of drinking water from the pesticides // *VI-th International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students*.– Dnepropetrovsk, 2013.– P.137-138.

Tarasevich Y. Natural sorbents in the cleaning process of water. Kyiv.: *Naukova Dumka*, 1961.- 208 p.

Технология применения комплексонов в жидких удобрениях и их роль в воде и почве

Груздева[1*] Е. В., Архипова[1] В.В., Бучинская[2] А.В., Кульчинская[2] А.С.

[1]Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина,
[2]Norwegian University of Life Sciences, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: lenavg@ua.fm; tel.: +380979320618

Аннотация

В условиях интенсивной химизации сельского хозяйства рост урожаев сопровождается увеличением выноса всех элементов питания, в том числе микроэлементов в почву и водную среду. Используя различные хелатирующие агенты в удобрениях можно не только решить проблему воспроизводства плодородия почв, получения высококачественной продукции, сбалансированной по химическому составу и питательной ценности, повышения рентабельности растениеводства, но и учесть проблемы окружающей среды (уменьшить нагрузку удобрений на водные ресурсы и почву). Разработаны составы жидких высококонцентрированных комплексных удобрений на основе не токсичных и хорошо биоразлагаемых хелатных агентов.

Ключевые слова: хелатные удобрения, комплексоны, макро- и микроелементы, биодеструкция, токсичность.

Введение

Комплексоны и комплексонаты металлов находят широкое применение во многих областях современной деятельности человека (Дятлова, Темкина и Попов, 1989; Воронежева, Рудяк, Дятлова, и Григорьев, 1989; Хартли, Бергес, и Олкок, 1983; Бек, 1973; Васильев, 1984; Борисова, Беляев, Набиль, Евсеев, 1978). Это обусловлено рядом достоинств: комплексоны и комплексонаты металлов проявляют в широком интервале pH амфотерные свойства, способность участвовать в реакциях окисления-восстановления, комплексообразования, образуют соединения с разнообразными свойствами в зависимости от степени окисления металла, его координационной насыщенности, обладают электрофильными и нуклеофильными свойствами. Все это определяет способность связывать огромное число частиц, что позволяет малым количеством реагента решать большие и разнообразные задачи.

Другое достоинство комплексонов и комплексонатов металлов – это их малая токсичность и способность превращать токсичные частицы в малотоксичные или даже в биологически активные путем связывания их в прочные комплексы в воде или почве.

В третьих, продукты разрушения комплексонатов не накапливаются в организме и безвредны.

В четвертых - это возможность их использования как источника микроэлементов для растений в сельскохозяйственной промышленности для улучшения всхожести и роста. Повышенная усвояемость комплексонатов металлов обусловлена тем, что микроэлемент вводится в биологически активной форме и обладает высокой мембрано-проницаемостью. Растения рамного лучше и эффективнее усваивают комплексонаты металлов, по сравнению с солями микроэлементов, которые в почве

могут вступать в перекрестные реакции и образовывать соединения, которые не усваиваются растением.

Наиболее известным и используемым комплексонатом металлов является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), которая прочно и обратимо связывает двухвалентные катионы. Но как показывают исследования он является самым дешевым и малоэффективным среди всего хелатного ряда агентов. Следует отметить, что хелатирующие агенты различаются по силе связывания иона металла, т.е. по стабильности. Соответственно более стабильными в широком диапазоне pH являются фосфорсодержащие комплексоны (Ладогина, 2006).

Фосфорсодержащие комплексоны (гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), этилендиаминтетрафосфоновая кислота (ЭДТФ)) уменьшают зародышеобразование в пересыщенных растворах и способны эффективно тормозить процесс роста кристаллов. Установлено, что высокая ингибирующая способность фосфорсодержащих комплексонов связана с блокированием только активных центров кристаллов. Это приводит к малым расходам комплексона, позволяет создавать более концентрированные растворы, а также увеличить сроки хранения хелатных композиций. Такая способность фосфорсодержащих комплексонов применяется в различных отраслях: химической промышленности, аналитической химии, медицине, сельском хозяйстве.

Применение комплексонов, позволяет проводить периодическую химическую очистку оборудования, а добавка фосфорсодержащих комплексонов ингибирует солеотложение. Эффективной оказалась такая обработка воды в теплообменниках надводных и подводных судов с атомными реакторами, тепловых и атомных электростанций и в других областях (Васильев, 1996). Широкое и многостороннее применение комплексоны имеют в аналитической химии. Наибольшее значение имеет их использование в титриметрическом (объемном) анализе, полярографическом, фотометрическом, хроматографическом и других физико-химических методах анализа, в гравиметрическом анализе.

Способность связывать токсические металлы в организме в малорастворимые соединения очень широко позволяет использовать комплексонаты в медицине при отравлениях тяжелыми металлами и радиоактивными элементами (Дятлова и др., 1986).

В сельском хозяйстве комплексоны используют в борьбе с хлорозом и анемией введением железа и других металлов в почву или в пищу животных в виде комплексонатов; комплексонаты микро- и макроэлементов применяют для улучшения минерального питания, химического состава растений, а следовательно, повышения продуктивности.

В настоящее время отмечается все возрастающую нагрузку на природные экосистемы со стороны сельскохозяйственного производства. Во многом это связано с массовым и бесконтрольным применением агрохимических препаратов, в частности минеральных удобрений. Будучи эффективными с точки зрения повышения урожайности, минеральные удобрения вымываются с сельскохозяйственных полей и животноводческих комплексов в наземные и подземные воды, становясь причиной опасного накопления составляющих их компонентов в представителях биоценозов, вплоть до человека. Особенно это касается азот- и фосфорсодержащих удобрений, которые содержат большое количество биогенных элементов, попадание которых в

почву приводит к антропогенной эвтрофикации в водоемах. Несмотря на это минеральные удобрения продолжают использовать для повышения урожаев без увеличения площади земель и это один из основных приемов интенсивного земледелия.

Однако, не только минеральные удобрения, но и традиционные комплексоны могут наносить вред водной среде. Исследованиями ученых доказано, что ЭДТА и другие традиционные комплексоны, со временем накапливаются в мировом океане и вызывают растворение отложений токсичных металлов с переходом их в раствор в виде стабильных и часто липидорастворимых комплексонатов, что приводит к отравлению планктона, рыб, птиц и высших животных, а также вызывает гипоксию в природных водах (Мартыненко и Кузьмина, 1986).

Применение в сельском хозяйстве удобрений включающих в свой состав комплексоны и комплексонаты металлов, менее токсичных и более биоразлогаемых, может уменьшить нагрузку как на водную среду планеты так и на почвенный покров. Микро- и макроудобрения на основе комплексонов (ОЭДФ, НТФ, янтарной кислоты) способны повышать урожайность сельскохозяйственных культур и улучшать качество продукции на основных типах почв страны более интенсивно, чем традиционные формы микроудобрений. Эти соединения (комплексонаты), по мнению автора (Мартыненко и Спицын, 1983), обладая высокой комплексообразующей способностью, в природных средах быстро дезактивируются и не смещают установившегося равновесия. Использование комплексонов в макро- и микроудобрениях, также как и внесение в почву, способствует переводу малодоступных растениям микроэлементов в названных объектах в более подвижные и биологически активные формы. Оптимизация процесса питания микро- и макроэлементами сопровождается повышением их содержания в основной и побочной продукции, усиленным поступлением в растения азота удобрений и почв, снижением содержания нитратов в продукции, и, соответственно, ростом урожайности культур при сохранении и увеличении хозяйственно важных веществ в них (витаминов, сахаров, белков и т. д.) (Чумаченко, 1990). Учитывая, что при избыточном внесении удобрений с микро- и макроэлементами на основе комплексонатов, в первую очередь они попадают в почву, а затем в водную среду, возникает вопрос об их токсичности и биоразлагаемости. Известно, что изученные комплексонаты (ОЭДФ, НТФ, производные янтарной кислоты) легко поддаются биодеструкции в естественных условиях в отличие от аналогичных комплексов с классическим комплексоном.

Было установлено, что комплексоны относятся к умеренно токсичным соединениям: значение ПДК в воде для ОЭДФ равно 0,6 мг/л, а значение LD50 равно 2500. Комплексонаты металлов микроэлементов являются умеренно и малотоксичными соединениями (Дятлова, Темкина, и Попов, 1989). Комплексонаты, в особенности карбоксилсодержащие, подвержены разложению под действием ультрафиолетовых лучей. Некоторые комплексоны способны разлагаться под действием света – фоторазложение (Henneken, Nortemann, & Hempel, 1995). В сточных водах комплексонаты подвергаются биодеградации (Pallumbo, Lee, & Roenmann, 1994), которая может быть усилена действием химических окислителей. Кроме того, для этих целей используются термические способы и озонирование. Показано, что Agrobacterium sp. способны разлагать ЭДТА (Ефимова и Макашев, 1986). В случае ОЭДФ биоразложения не обнаружено. Абиотическое разложение ОЭДФ в природных водоемах под действием света приводит к образованию ацетатов и фосфатов. Следует отметить, что степень распада ОЭДФ довольно высока (Дятлова, Темкина, и Попов, 1989; Means, Kucok, & Crerar, 1980).

Цель работы состоит в использовании новых комплексонатов (ОЭДФ, НТФ) с экологически чистыми биолигандами в технологии получения жидких комплексных удобрений (ЖКУ). Определение биологической активности полученных хелатных составов и их устойчивости во времени.

Разработана технология получения сложного концентрированного ЖКУ с концентрацией элементов (г/л): K_2O = 175,5; Mg = 27-30; B = 4,5; Cu-7,5-10; Fe = 15; Mo = 0,15-0,2; Zn = 15-20; Co = 0,04-0,1; S = 78. В качестве хелатирующего агента для микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) использовали комплексоны ОЭДФ и НТФ которые образуют биологически-активные соединения, обладающие высокой транспортной активностью. В качестве дополнительного комплексообразующего вещества использовали глицин в количестве 30-70 г/л, который является аминокислотой и так же выполняет в растениях различные функции.

Глицин является прекурсором хлорофилла, благодаря чему влияет на увеличение эффективности фотосинтеза, также прекурсором вкуса. Использование глицина, в составе удобрения, способствует тому, что не тратится энергия на выработку аминокислоты (естественным путем вырабатывается растениями) - они сразу включаются в метаболизм растения. Во-вторых, благодаря тому, что молекула глицина гораздо меньше, чем молекула комплексообразующего вещества, удобрение, которое ее содержит, имеет большую концентрацию микроэлементов. Кроме этого, она является компонентом белков, и поэтому вместе с микроэлементами встраивается в скелет растения. В отличие от хелатных соединений, при применении которых, растение «забирает» лишь элемент питания, а сам хелатор (как лишний балласт) попадает в почву. В-третьих, глицин является компонентом, так называемых структурных белков, которые высвобождаются в момент возникновения биотических стрессов. Эти белки укрепляют клеточные стенки и ограничивают проникновение патогенов в ткани растения. Глицин играет главную роль в защите клетки от последствий обезвоживания (или избытка соли).

Методика исследования

Реагенты и методики анализов

Приготовление индивидуальных халатов. К 18,67 г ZnO добавляют соответствующее стехиометрическому количество 45,41 г ОЭДФ и тщательно измельчают в ступке до пылевидного состояния. Смесь представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета. К 98,77 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ добавляют 81,15г ОЭДФ тщательно измельчают и перемешивают в ступке до пылевидного состояния. Смесь представляет однородный мелкокристаллический порошок с розовым оттенком. К 29,47 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ добавляют 23,38 г ОЭДФ измельчают и перемешивают в ступке до пылевидного состояния, полученная смесь синего цвета и однородная. К 72,66 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ добавляют 53,23 г ОЭДФ перемешивают в ступке и добавляют 60 мл воды. Образуется прозрачный раствор желтого цвета.

Приготовление жидкого хелатного концентрированного удобрения.

В предварительно нагретую до 50 - 60^0C воду объемом 300 - 400 мл добавляют 20,47г ОЭДФ, тщательно перемешивают до полного растворения комплексона. Процесс ведут при постоянном нагреве и перемешивании. Затем к прозрачному раствору добавляют хелат цинка, полное растворение достигается в течение 80-160 мин. При добавлении хелата марганца образуется мутный раствор розового цвета,

который в течение 20-30 мин просветляется. Полученный прозрачный раствор имеет pH = 6-7, который корректируют добавлением соды или раствором разбавленной кислоты. Добавляют халат меди выдерживают нейтральное pH. Перемешивают 15-20 мин до получения прозрачного голубого цвета раствора с pH 6-7. Затем добавляем 40 г глицина, хелат железа перемешивают до образования прозрачного раствора. Получают раствор темно зеленого цвета с pH = 7-8. После перемешивания добавляют 25,75 г H_3BO_3, 273,67 г $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0,31 г молибдата аммония. Перемешивают до полного растворения всех компонентов (30-40 мин) pH = 7-8. На протяжении всего процесса поддерживают температуру и контролируют pH раствора при помощи щелока или соды и кислоты. По окончании процесса объем раствора доводят до 1 литра. Полученное хелатное удобрение представляет собой жидкий, без осадка раствор темно-зеленого цвета. По аналогичной схеме проводили синтез ЖКУ на основе НТФ с учетом стехиометричности.

Результаты исследования и их обсуждение

Определены максимальные концентрации индивидуальных хелатов для получения сбалансированного, жидкого и прозрачного удобрения; устойчивого при температурах эксплуатации от -10 до + 50^0C и при хранении в течение года.

Разработана схема смешивания компонентов для получения раствора с pH≈7,5, состав которого можно корректировать добавлением небольшого количества хелатов элементов, которые необходимы для отдельных видов растений.

Для определения эффективности полученных удобрений был проведен анализ на энергию прорастания и лабораторную всхожесть зерен пшеницы, который показал положительное влияние композиций удобрения на проращивание зерен пшеницы и рост растения во время всего периода вегетации. Для определения энергии проростания и лабораторной всхожести зерна пшеницы, предварительно протравленные, были замочены на 4 часа в различных концентрациях КЖУ и затем высушены на воздухе в течение 2 суток. Были взяты следующие количества ЖКУ на 100 мл воды: 0 мл; 2 мл; 5 мл; 10 мл; 15 мл; 20 мл. Обработанные таким образом зерновые сорта «Наследие» высаживали в чашки Петри в песок по 50 зерен. Полив высаженных зерен пшеницы проводили каждые сутки при температуре 18-23^{0}C. Определение биологической активности проводили в трехкратной последовательности и обрабатывались усредненные результаты. Энергию прорастания рассчитывали через 3 суток, лабораторную всхожесть через 7 суток после высаживания.

Определено, что 2 мл удобрения на 100 мл воды ускоряет прорастание зерна по сравнению с контрольной пробой (без удобрения) на 46%, 50%, а количество побегов зерновых - 48%, 52%, что по сравнению с контрольным образцом больше на 4 - 8%. Также была определена эффективность комплексонатов ОЭДФ и НТФ по сравнению с традиционным ЭДТА. Показано, что эффективность жидкого хелатного удобрения максимальна при использовании в предпосевной и внекорневой подкормки растений.

Выводы

Данное сложное концентрированное жидкое комплексное удобрение может применяться как при предпосевной обработке семян, так и при листовой подкормке во всех фазах вегетации растений.

Полученные композиции удобрения обладают рядом преимуществ: одновременное поступление в растение макро- и микроэлементов, т.к. микроэлементы улучшают

усвоение основных элементов питания; микроэлементы в биологически активной форме обладают высокой степенью усваивания, что особенно важно для внекорневой подкормки растений; возможность внесения основных микроэлементов в течение всего вегетационного периода; возможность внесения микроэлементов в строго определенном количестве и соотношении, необходимом культуре, что обеспечивает максимальный эффект от композиции; возможность варьирования количества микро- и макроэлементов в зависимости от потребностей сельскохозяйственной культуры; состав можно дополнить Fe и ультрамикроэлементами (Ni, Cr, Se, I) в хелатной; добавление в составы аминокислот, таких как глицин улучшает уваиваемость композиции растением; составы устойчивы (не расслаиваются и кристаллизуются) при хранении в течение года и более, так же устойчивы при температурах эксплуатации от -10 до $+50^0$C, за счет торможения процесса роста кристаллов соответствующих комплексонатов; составы показали лучшие результаты по энергии проростания и лабораторной всхожести на ОЭДФ и НТФ по сравнению с традиционным ЭДТА.

Литература

Бек, М. (1973). Химия равновесных реакций комплексообразования. М.: Мир, 359с.

Борисова, А.П., Беляев, В.Н., Набиль, А.И., и Евсеев, А.М. (1978), *Ж. физ. хим*., **52**, С.385.

Васильев В.П. (1984), ЖВОХ., **29**, С.68.

Васильев, В.П. (1996), Комплексоны и комплексонаты. М.: Химия, 325с.

Воронежева, Н.И, Рудяк, Ю.В., Дятлова, Н.М., и Григорьев, А.И. (1980), *Коорд. хим.,* **6**, С.991.

Дятлова, Н.М., Криницкая, Л.В., Матковская, Т.А. и др. (1986), Комплексоны в биологии и медицине, М., 50с. (Сер. Реактивы и особо чистые вещества: обзорная информация).

Дятлова, Н.М., Темкина, В.Я., и Попов, К.И. (1989) Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 544с.

Ефимова, Г.В., Макашев, Ю.А. (1986), Комплексоны ОЭДФ как катализаторы пероксида водорода. *Ж. Общей химии*, **56(**10), С. 2295-2302

Ладогина М.П. (2006), «Микроудобрения для тепличных хозяйств и особенности их применения». *Журнал «Гавриш»*, **1**, С.22.

Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П. (1986), О влиянии комплексонов на биосферу. *Химия комплексонов и их применение*. Калинин, С. 3-28.

Мартыненко, Л.И., и Спицын, В.И. (1983), Методические аспекты курса неорганической химии. М.: МГУ, С.184.

Хартли, Ф., Бергес, К., Олкок Р. (1983), Равновесие в растворах. М.: Мир, 360 с.

Чумаченко, И.Н. (1990). *Журнал «Химизация сельского хозяйства»*, **1,** 57с.

Henneken, L., Nortemann, B., Hempel, D.S. (1995), Influence of physiological conditions on EDTA generation. *App. Microbiol. Biotechnol*, **44(**1-2), p.190-197.

Means, Jeffrey L., Kucok, Tanay, Crerar, David A. (1980), Относительные скорости разложения некоторых кислот и их влияние на окружающую среду. Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications. *Environ. Pallut*, **B1(**1), p. 45-60.

Pallumbo, A.V., Lee S.Y., and Roenmann P. (1994), The effect of media composition on EDTA degradation by Agrobacterium sp. *App. Biochem. Biotechnol*., **45(**6), p. 811-822

Arsenic removal from drinking water using Reverse Osmosis

V. Harkusha*, H. Ratnaweera

Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: viksita@yandex.ru; tel.: +38 093 943 3016

Abstract

Arsenic is an element that naturally occurs in rocks and sediments. In some areas, arsenic is released to ground water and can contaminate drinking water sources. Since arsenic is toxic in high doses and a carcinogen, the World Health Organisation (WHO) recommends arsenic levels lower than 10 μg/L in drinking water.

This thesis describes the removal of arsenic in a reverse osmosis system. Arsenic is usually present in water in two oxidation states, as arsenite (As(III)) or arsenate (As(V)). Arsenate is usually easier to remove than arsenite, and the experiments have emphasized the removal of arsenite in double filtration process and compared to the removal of arsenate.

Previous studies at UMB have found reverse osmosis as an efficient way to remove arsenite when the water is filtrated twice .

The treatment from arsenates gave a removal efficiency of 97-99 % after one filtration and it is evident that removal of As(V) is close to 100 % efficient.

The removal of arsenite in the first filtration was in the range 55 - 65 % and in the second filtration between 40 % and 55 %. The total arsenic removal after two filtrations was found to be between 75-92 %.

For test water consisting both with arsenite and arsenate, the RO system gave a total arsenite removal between 81 - 92 %.

One of the theories for the removal efficiency of As(III) through double filtration RO was oxidation. Tests of the reject water were tested and showed oxidation rates 0 - 38 % in the first filtration and between 0 - 35 % in the second. Many samples had zero content of pentavalent arsenic, so generally difficult to judge by what principle arsenic is oxidized in the system.

Keywords: Arsenic, reverse osmosis, water treatment, removal rate, oxidation, double filtration.

Background

Elemental arsenic and arsenic compounds are classified as "toxic" and "dangerous for the environment" in the European Union under directive 67/548/EEC. The International Agency for Research on Cancer (IARC) recognizes arsenic and arsenic compounds as group 1 carcinogens. Arsenic is known to cause arsenicosis owing to its manifestation in drinking water, "the most common species being arsenate [HAsO2-4; As(V)] and arsenite [H3AsO3; As(III)]". Trace amounts of arsenic are often found in the groundwater, open fresh water sources, seas and oceans.

Chemists have found that arsenic in natural waters can be in various forms, which is important in choosing analysis, methods of migration, as well as varying toxicity of these compounds. Trivalent arsenic is in 25-60 times more toxic than pentavalent. Compounds of As (III) in water are normally present in the form of arsenous acid H3AsO3, which is weak (pKa = 9.22), and compound As (V) are present in the form of significantly stronger arsenic acid H3AsO4 (pKa = 2.20) and its anions H2AsO4- and HAsO42-.

World Health Organization and the world community paid attention to the problem of pollution the drinking water by arsenic in 2006, reducing the maximum permissible concentration of 50 µg/L to 10 µg/L. Before the adoption of this decision there were serious researches in various regions of the planet, as well as drinking water crisis in South Asian countries (Bangladesh, etc.), which led to several fatal.

Today the problem of purifying water from arsenic to the norms of the new standard rather acute for developed countries, as well as for Africans countries and South Asia. Not many municipal treatment plant today can solve this task. In developed countries, people have an active interest in the quality of drinking water and, if necessary, use special filters and pets, removing arsenic compounds. In developing countries (Bangladesh, Nepal, Taiwan, Burkina Faso, etc.) The World Health Organization conducts installation of special treatment systems for municipal wells.

It should be noted that the materials traditionally used in water filters and filtering systems are not able to remove arsenic from drinking water. In the world today, there are several commercially available special sorbents, as well as there are studies and searches constantly working to develop new, cheaper materials.

Analytical Methods for Determining Arsenic

Plasmic Spectrometric Methods

The plasmic spectrometric methods are based on the emission of electromagnetic radiation by elements excited e.g. in high temperature. Each element emits radiation of characteristic wavelengths (allowing qualitative analysis) and intensity proportional (at a given temperature) to the concentration of this element (allowing quantitative analysis). Emission of radiation by an atom of a given element is related to changes in the energy states of electrons from the outer electronic shell. An appropriately high quantum of energy (thermal, electric) provided to the atom makes one or more electrons jump to a higher energy level, causing the atom's excitation. The higher the energy of excitation, the greater the richness of the electronic transitions and the complexity of the emission spectrum.

Using mass spectroscopy (MS) the detection limit was 0.08 µg/L, after hydride generation and reduction. The determinations with hydride generation can be performed in the continuous flow of the analyte and in the batch system, getting comparable results at the detection limit of 4 µg/L, or with injection supply of the analyte (FIA). Introduction of the analyte and hydride generation can be used irrespective of the method of detection: AES, or MS. Mass spectrometry ensures the detection limit of 0.006 µg/L without preliminary concentration of the analyte.

The Standard Methods recommend Hydride Generation Atomic Adsorption Spectrometry (HGAAS), the spectrophotometric method with silver diethyldithiocarbamate and Inductively Coupled Plasma method (ICP) for determination of arsenic, and the ways of sample preparation for analyzes.

Experimental Design

All experiments were done in IMT (Mathematical science and technology) and IPM (Plant science) department laboratories, Norwegian University of Life Science (NMBU). Reverse osmosis system installed by Malthe Winje Company, Norway. Water samples were tested at the laboratory at IPM using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Materials and methods

The arsenic solutions used were mixed at IPM laboratory to a concentration of 4 g/L. Arsenic(V) sample was prepared by $Na_2HAsO_4 \times 7H_2O$ (Sodium Hydrogen arsenat hepta hydrate, 98%) Case number is 10048-95-0, formula weight – 310 g/mole. Arsenic (III) sample was prepared by Na_2AsO_2 (Sodium arsenite solution contain Arsenic trioxide, 100%) (VWR international, Germany).

Arsenic (III) and Arsenic (V) were mixed with tap water and prepare arsenic contaminated water with different concentrations. The pH was adjusted by Nitric acid (HNO_3) and Sodium hydroxide (NaOH).

The analysis in a mass spectrometer can give us the concentrations of total arsenic, as well as separated concentrations of As (III) and As (V). But separated analyzes are much more expensive. So for separation As (III) and As (V) was used ion exchange method. A samples (300-500 ml) passed through an ion exchange (IE) resin, As (V) was adsorbed on resin, and As (III) remained in the water. Samples were taken and analyzed before and after the IE, so we had concentrations of total As and As (III), the difference between them – As (V).

The ion exchange resin used was Dowex 21K XLT Resin from Dow, a high efficiency, uniform particle size, strong base anion exchange resin. The matrix is of styrene-DVB gel and charged with chloride (Dow n.d.-a).

The RO-unit was used to test the removal of As(V), As(III) and a combination of As(III) and As(V).

Arsenic (III) and Arsenic (V) sample prepared separately for each experiment, total experiment was divided into three steps. In first step experiment was design for As (V), As (III) and mixture As (V) with As (III). In this experiment 500 liters arsenic contaminated water was prepared with different concentration levels of Arsenic: from 50µg/L to 200µg/L, without pH correction. The flow rate in system was applied 100 L/h.

Results

Firstly was made a little check of IE separation to get sure that it works as we expect. As (V) has to be adsorbed by IE resin and As (III) should pass through it.

Table 1 Check of IE separation

Exp. №	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Inlet (As (Tot)), µg/L	Outlet (As (III)), µg/L
1	50	0	53.0	0.6
2	0	50	51.0	49.0
3	50	50	110.0	44.0

This check shows that this method is effective for separation As (III) and As (V). The error is less than 5 %.

In this work I performed three sets of experiments for arsenic removal from drinking water. First step experiment was for As (V), As (III) and mixture As (V) + As (III). The removal efficiency of double filtration process is shown in Table 2.

The removal efficiency of As (V) is very high. It's absolutely enough one step filtration to remove almost 100 %. So efficiency of this process was proved and in farther research we don't explore As (V) removal.

Table 2 First step of research. The removal efficiency of double filtration process.

Exp. №	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Inlet		1 filtration			2 filtration			Removal rate As (Tot), %
			As (III), µg/L	**As (V), µg/L**	**As (Tot)**	**Removal rate As (III), %**	**Removal rate As (V), %**	**As (Tot)**	**Removal rate As (III), %**	**Removal rate As (V), %**	
1	50	-	49	7	19	61.22	-	8.6	54.74	-	84.64
2	100	-	110	-	39	64.55	-	18	53.85	-	83.64
3	150	-	170	-	77	54.71	-	43	44.16	-	74.71
4	200	-	230	-	97	57.83	-	59	39.18	-	74.35
5	-	50	0.3	45.7	1.2	-	97.37	0.6	-	51.67	98.74
6	-	100	2.9	107.1	1.3	-	98.79	0.7	-	48.46	99.39
7	-	150	-	170	1.2	-	99.29	0.4	-	68.33	99.78
8	-	200	-	230	1.4	-	99.39	0.4	-	69.29	99.81
9	25	75	24	86	9.4	65.42	98.72	8.3	32.52	76.67	92.45
10	50	50	45	55	20	64.44	92.73	9.8	45.00	80.44	90.20
11	75	25	85	45	36	62.35	91.11	14	62.50	85.88	89.23
12	50	100	43	127	27	41.86	98.43	24	28.00	58.14	85.88
13	100	50	84	76	52	44.05	93.42	30	36.17	64.29	81.25
14	100	100	84	126	81	8.33	96.83	29	68.83	71.43	86.19

The As (III) removal is less effective than As (V). At first filtration removal rates varied between 50-65 %, and at second filtration – 40-55 %. Total removal rates after 2 filtrations are 75-85 %. This are not enough for higher initial concentrations to reach requirements.

Figure 1 shows efficiency of each step of filtration process.

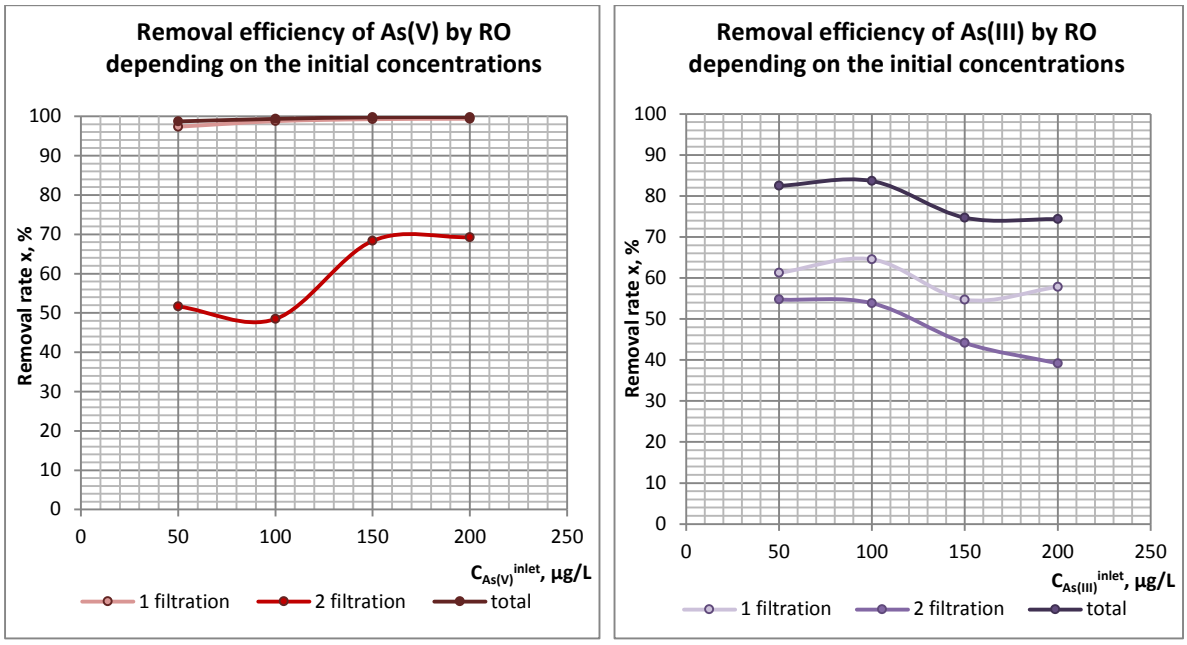


Figure 1 Removal efficiency of As (III) and As (V) depending on initial concentrations according to filtration step.

Figure 2 illustrate the impact of ratio As (V)/As (III) on treatment process from mixture of Arsenic.

Removal efficiency of second step of RO filtration doesn't suppose to be. That molecules of As that goes through the membrane on first step should pass through it on second step as well. But results show that there are 40-55 % of removal. One of the possible reason is oxidation As

(III) to As (V) during filtration process. Than removal efficiency could increase because of As (V) presence. This reason we tried to explore on the farther steps.

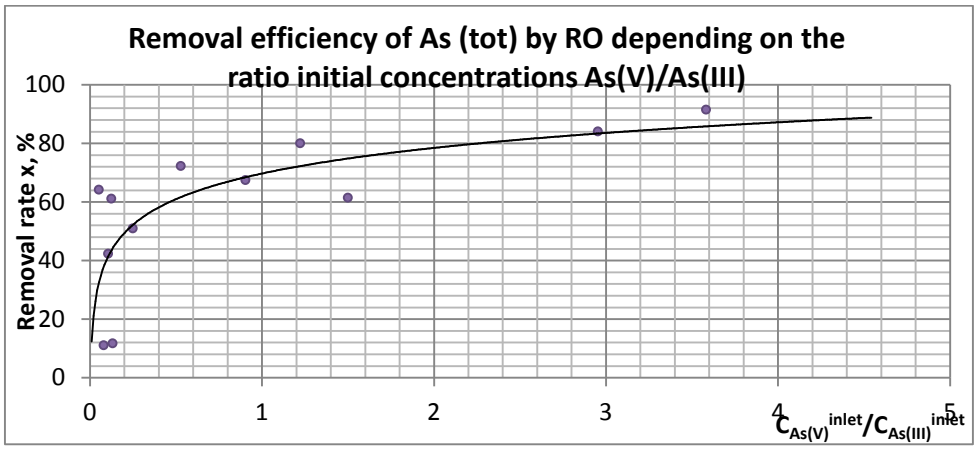


Figure 2 Removal efficiency of As (tot) by RO depending on the ratio initial concentrations As(V)/As(III).

Another two steps of research were for arsenic (III). Were used two different flow rates: 50 and 100 L/hour. Also was done IE separation on each step of treatment process and were measured concentrations of As (III) and As (V) as well for checking if there are any oxidation processes in the system.

Table 3 Second step of research. The removal efficiency of double filtration process for As (III).

Exp. №	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Inlet		1 filtration		2 filtration		Removal rate As (Tot), %
			As (III), µg/L	As (V), µg/L	Removal rate As (III), %	Removal rate As (V), %	Removal rate As (III), %	Removal rate As (V), %	
Flow rate 100 L/h									
1	50	-	48.5	7.0	46.39	71.43	36.54	65.98	67.37
2	200	-	185	25	40.54	100.00	38.14	63.24	64.76
Flow rate 50 L/h									
3	50	-	45	11	48.89	63.64	39.13	68.89	73.21
4	100	-	86	14	45.35	57.14	44.68	69.77	70.00
5	200	-	160	50	43.75	80.00	31.11	63.24	64.76

From the Figure 3 we can say that removal efficiency is decreasing with increasing of initial concentrations. As well as on second filtration step efficiency is low than on first step. RO process with flow rate 100 L/hour is more effective than with 50 L/hour.

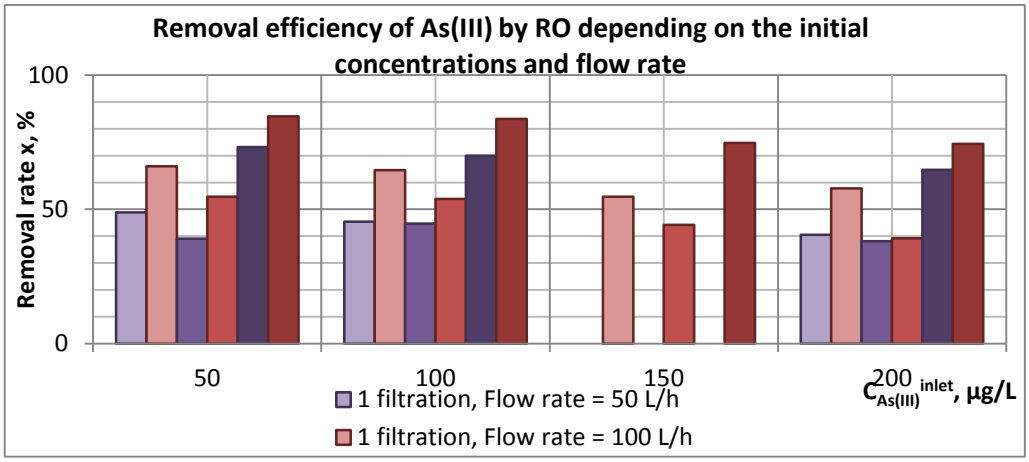


Figure 3 Removal efficiency of double filtration process depending on the initial concentrations according to different flow rates.

Oxidation rates in system during the process are shown in the Table 4 and on the diagram 4.

Table 4 Oxidation processes during RO filtration.

Exp. №	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Inlet			1 filtration			2 filtration		
			As (III), µg/L	As (V), µg/L	Ox. rate, %	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Ox. rate, %	As (III), µg/L	As (V), µg/L	Ox. rate, %
Flow rate 100 L/h											
1	50	-	48.5	7.0	12.6	26	2	7.1	16.5	0.5	2.9
2	200	-	185	25	11.9	110	0	0	68.0	6.0	8.1
Flow rate 50 L/h											
3	50	-	45	11	19.6	23	4	14.8	14	1	6.7
4	100	-	86	14	14.0	47	6	11.3	26	4	13.3
5	200	-	160	50	23.8	90	10	10	62	7	10.1

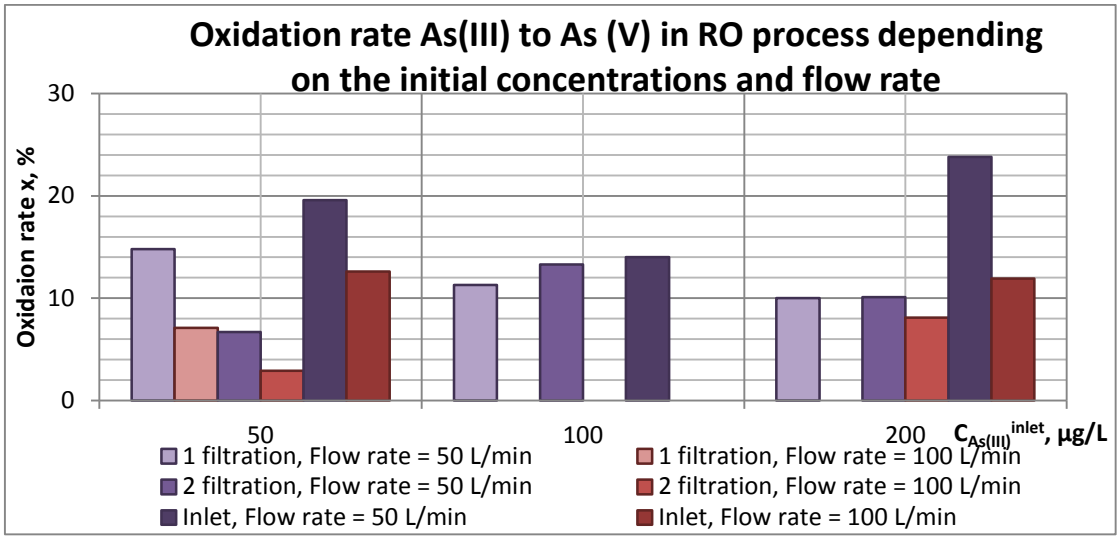


Figure 4 Oxidation processes on the second step of research

The results of oxidation in system show that in the inlet water we already have 10-25 % of As (V). That means that in the solutions of As (III) prepared in IPM laboratory As (V) is present. Also As (V) is present in water after first and second filtration. That prove our hypothesis of oxidation processes in system cause of almost 100 % removal rate of As (V). The concentrations of As (V) are higher after second filtration step.

According to some mistakes on preparation step was done checking of analytical errors of ICP-MS analyze. Set of experiments with two inlet concentrations was done. On each step of process we took two same samples and analyzed them. Results of this check are shown in the Table 5. Errors are almost absent, only a couple of samples had errors in 1-2 µg/L.

Table 5 Check of ICP-MS analyzing

	As (III), µg/L			Error, %	As (V), µg/L			Error, %
	1	2	Meen		1	2	Meen	
As (III) = 50 µg/L								
Inlet	48	49	48.5	1.03	7	7	7	0
1 filtration	26	26	26	0	2	2	2	0
2 filtration	16	17	16.5	3.03	1	0	0.5	50
As (III) = 200 µg/L								
Inlet	190	180	185	2.7	20	30	25	20
1 filtration	110	110	110	0	0	0	0	0
2 filtration	69	67	68	1.47	5	7	6	16.67

The third step of experiments was done as Full Factor Experiment (FFE). In this set three factors were varied in all combinations: pH, Flow rate and initial concentrations. The results are shown in the Table 6 – removal efficiency and in Figure 5 – the oxidation rates.

Table 6 Third step of research. Full Factor Experiment (FFE)

№	pH, Z_1	Flow rate, Z_2, L/h	Initial concentration, Z_3, µg/L	Removal rate, %		
				1 filtration	2 filtration	Total
1	8	200	100	64.00	27.78	74.00
2	6	200	100	73.64	62.07	90.00
3	8	100	100	67.00	57.58	86.00
4	6	100	100	64.00	44.44	80.00
5	8	200	50	75.44	64.29	91.23
6	6	200	50	74.14	59.33	89.48
7	8	100	50	64.29	40.00	78.57
8	6	100	50	62.50	38.10	76.79

It should be noted several consistent patterns: in the experiments with bigger flow rates the degree of removal increase, the effect of pH is not clear, no regularities, the impact of the initial concentration also remains unclear, we again have the scatter points.

During FFE has also been analyzed the oxidation rates in raw water and after each filtration step. Somehow, when applying 200 L/hr observed greater oxidation. The reason is unclear. Many samples had zero content of pentavalent arsenic, so generally difficult to judge by what principle arsenic is oxidized in the system.

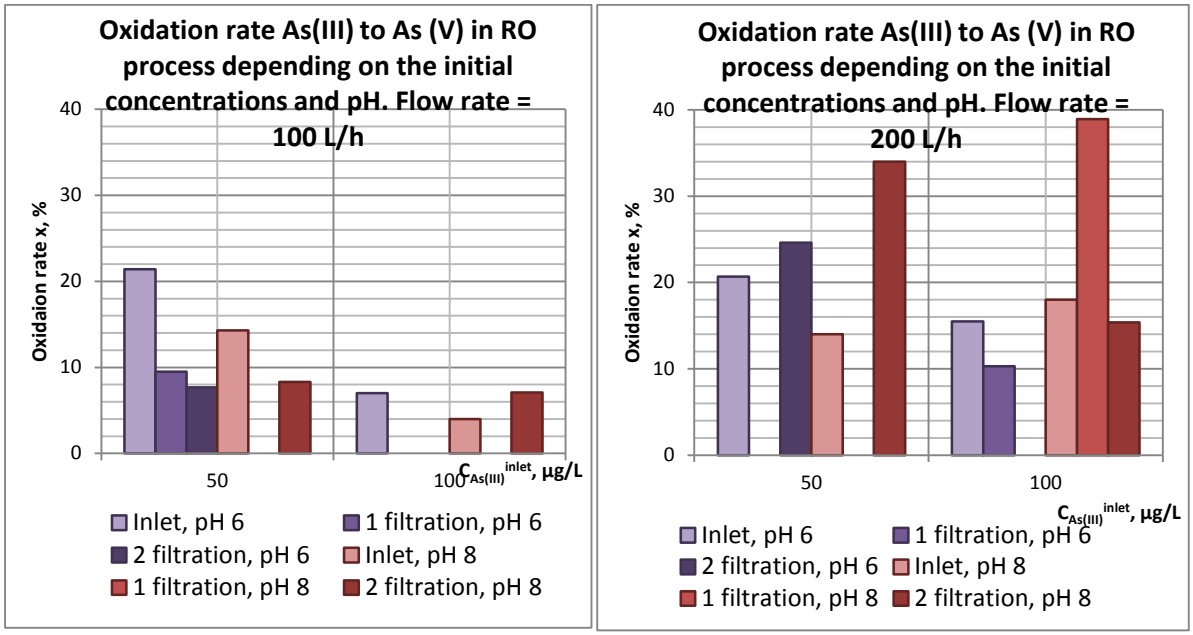


Figure 5 Oxidation processes in FFE.

After all steps was done summarizes of influence of the initial concentrations and flow rates. This results are shown in Figures 6 and 7.

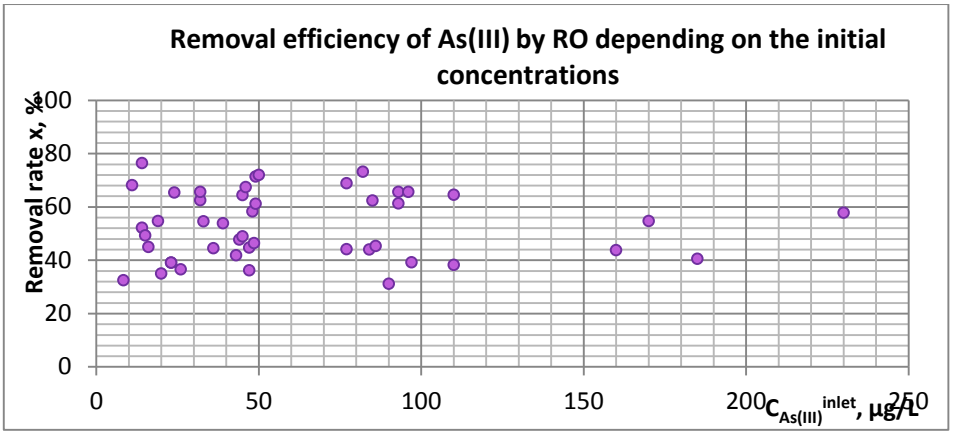


Figure 6 The influence of the initial concentrations on the removal efficiency of RO process.

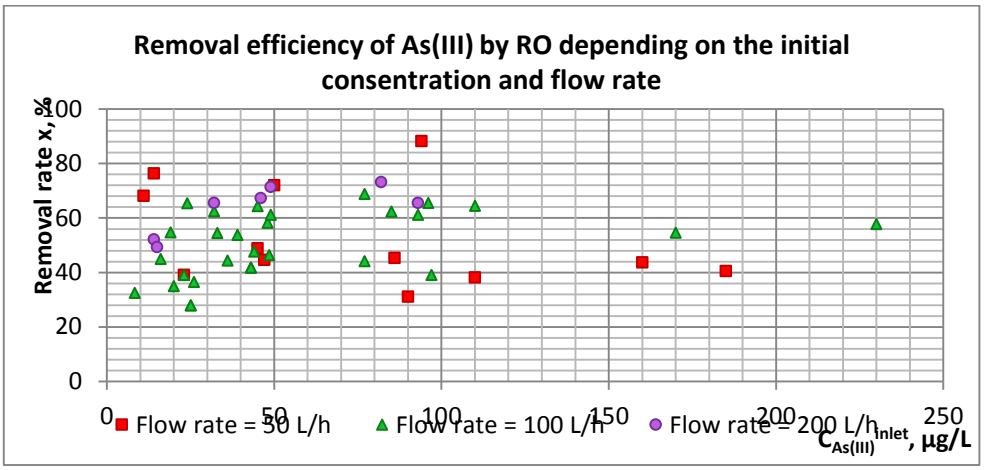


Figure 7 The influence of the flow rates on the removal efficiency of RO process.

In Figure 6 we see the big scatter of points. Removal rates are changed from 30 to 80 %. It's very difficult to say anything according to this figure. There is quite low reproducibility of results.

The graph on the Figure 7 shows the dependence of the initial concentration on removal rate at different flow rates: 50, 100, 200 L/hr. Most of the points with the flow rate 50 L/hr are below, points with rate 100 L/hr - the principal amount of the points are above, at 200 - respectively, also. It should also be noted that with increasing the initial concentration removal rates are also increased in general.

Conclusions

The treatment from arsenates gave a removal efficiency of 97-99 % after one filtration and it is evident that removal of As(V) is close to 100 % efficient.

Arsenite (III) removal is normally 30-60 % during RO processes. However, the double filtration process give arsenic removal up to 85 %. The total arsenic removal after two filtrations was found to be between 75-92 %. The removal of arsenite in the first filtration was in the range 55 - 65 % and in the second filtration between 40 % and 55 %. For test water consisting both with arsenite and arsenate, the RO system gave a total arsenite removal between 81 - 92 %.

Double filtration is not so efficient method to treat water that contains arsenite. The concentration after two filtrations was higher than the recommended limit of 10 μg/L and was sufficient only with initial consentrations 50 μg/L.

One of the theories for the removal efficiency of As(III) through double filtration RO was oxidation. Tests of the reject water were tested and showed oxidation rates 0 - 38 % in the first filtration and between 0 - 35 % in the second. Many samples had zero content of pentavalent arsenic, so generally difficult to judge by what principle arsenic is oxidized in the system.

There is no correlation between pH and removal efficiencies in the pH rate of 6 to 8, however, the removal rate is noticeably higher at pH 10 when As(III) is ionized.

Further experiments should look into the oxidation process and examine it more closely. Also I recommend to test the forms of As present in water, through potentiometric titration, for example.

References

Nguyen V. T. Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system / Vigneswaran S., Ngo H. H., Shon H.K., Kandasamy J. // Desalination - 2007. – Vol. 236 - P. 363-369. – ISSN 0011-9164.

Ning R. Y. Arsenic removal by reverse osmosis / Desalination – 2002.- Vol. 143 - P. 237-241. – ISSN 0011-9164.

Geucke T. Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal / S. A. Deowan, J. Hoinkis, Ch. Pätzold // Water Research – 2005. - Vol. 39 - P. 1729-1740. - ISSN: 0043-1354.

Kang M. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes / M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, Y. Magara // Desalination – 2000. - Vol. 131 – P. 293-298. – ISSN 0011-9164.

van Halem D. Arsenic in drinking water: not just a problem for Bangladesh / S. A. Bakker, G. L. Amy, J. C. van Dijk // Drinking Water Engineering and Science Discussions - 2009. - Vol. 2 - P. 51–64. – ISSN 1996-9481.

Riley J. P. Chemical Oceanography / G. Skirrow // Academic Press – 1965. – Vol. 1 – 606 p. – ISBN 0125886012.

Marczenko Z. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej / Z. Marczenko, M. Balcerzak. // Warszawa, 1998. – 711 p. - 3000 экз. - ISBN 978-5-94774-369-2.

Burguera M. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples/ J. L. Burguera // Talanta - 1997. – Vol. 44 – P. 1581-1604. - ISSN 0039-9140.

Rao C. S. Spectrophotometric determination of arsenic by moliybdenum blue method in zinc-lead concentrates and related smelter products after chloroform extraction of iodide complex / S. C. Rajan, N. V. Rao // Talanta - 1993. – Vol. 40 – P. 653. - ISSN 0039-9140.

Howard, A. G. ARBAB-ZAVAR M.H., Sequential Spectrophotometric Determination of Inorganic Arsenic (III) and Arsenic (V) Species / M. H. Arbab-Zavar // The Analyst - 1980. - Vol. 105 - P. 338-343. - ISSN: 0003-2654.

Eguiarte I. Determination of Total Arsenic in Soils by Differential-pulse Cathodic Stripping Voltammetry / R. M. Alonso, R. M. Jiménez // The Analyst - 1996. - Vol. 121 - P. 1835-1838. - ISSN: 0003-2654.

Ferri T. Differential pulse polarographic determination of arsenic, selenium and tellurium at g levels / R. Morabito, B. M. Petronio, E. Pitti // Talanta – 1989. - Vol. 36 – P. 1259. - ISSN 0039-9140.

van Elteren J. T. Determination of arsenic(III/V) in aqueous samples by neutron activation analysis after sequential coprecipitation with dibenzyldithiocarbamate : научное издание // Anal. chim. acta. - 1989. - Vol. 222, N 1. – P. 159-167 . - ISSN 0003-2670.

Messershmidt J. Determination of Arsenic and Bismuth in Biological Materials by Total Reflection X-ray Fluorescence After Separation and Collection of Their Hydrides / A von Bohlen, F. Alt, R. Klockenkamper // Journal of analytical atomic spectrometry - 1997. - Vol. 12(11) – P. 1251-1254. – ISSN 0267-9477.

Moreda-Pineiro J. Direct Determination of Arsenic in Sea-water by Continous-flow Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry / M. L. Cervera, M. de la Guardia // Journal of analytical atomic spectrometry - 1997. - Vol. 12 – P. 1377-1381. – ISSN 0267-9477.

Simeonsson J. B. Laser-induced fluorescence of As, Se and Sb in the inductively coupled plasma / M. Ezer, H. L. Pacquette, S. L. Preston, D. J. Swart // Atomic Spectroscopy - 1997. - Vol. 52 - P. 1955-1963. - ISSN: 0584-8547.

Fernandez B. A. Determination of arsenic by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry enhanced by hydride generation from organized media / C. V. Temprano, M. R. Fernandez Campa de la, A. Sanz-Mendel, P. Neil // Talanta - 1992. - Vol. 39 – P. 1517-1524. - ISSN 0039-9140.

Bowman J. Development of a Multi-element Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Procedure for the Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters / B. Fairman, T. Catterick // J. Anal. Atom. Spectr. - 1997. – Vol. 12(3) – P. 313-326. – ISSN 0267-9477.

Fairman B. Plasma Mass Spectrometry / T. Catterick // J. Anal. Atom. Spectr. - 1997. – Vol. 12(8) – P. 863-869. – ISSN 0267-9477.

Lobinski R. Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection / F. C. Adams // Spectrochimica Acta – 1997. – Vol. 52B. – P. 1865-1905. – ISSN 0584-8547.

Ahmed F. Arsenic Mitigation Technologies in South and East Asia / A. Talbi // Dhaka, Bangladesh: ITN-Bangladesh - 2005. – P. 166-208. – ISBN 984-32-0350-X.

Ahmed M. F. An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India // International workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water - 2001. – P. 251.

Lowry, J. D. Oxidation of Arsenic (III) by Aeration and Storage / S. B. Lowry // EPA/600/R-01/102 – 2002.

Smedley P. L. Source and behavior of arsenic in natural waters / D. G. Kinniburgh // Appl. Geochem. - 2002. – Vol. 17 – P. 517-568. - ISSN 0883-2927.

US Environmental Protection Agency. Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water // EPA/815/R-00/028 - 2000. http://www.epa.gov/.

Dow. Ion Exchange Resins / http://www.dowwaterandprocess.com/products/ion_exchange.htm.

Figoli A. Arsenic removal by traditional and innovative membrane technologies / A. Criscuoli, J. Hoinkis, E. Drioli // IWA Publishing – 2010. - P. 129-134. - ISBN 9781780400358.

Dvorak B. I. Drinking Water Treatment: Reverse Osmosis / S. O. Skipton // NebGuide – 2008. – G1490 – P. 1-4. - ISSN: 1078-4632.

Nitto Denko. About Reverse Osmosis/Nanofiltration
http://www.nitto.com/product/industry/environment/membrane/reverse/

Relationships between floc features and coagulation-flocculation treatment efficiencies of various model wastewaters

Y. Kalashnykov[1], N. Sivchenko[2]*, H. Ratnaweera[2], K. Kvaal[2]

[1] Ukrainian State University of Chemical Technology, 49005, Gagarin av., 8, Dnipropetrovsk, Ukraine
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: nasi@nmbu.no; tel.: +47 64 96 64 23

Abstract

Coagulation is a widely used process for transformation of small particles into larger aggregates with further removal of these impurities by sedimentation, flotation, filtration, centrifugation or other separation methods. Study of the relationships between wastewater, coagulants, operational properties, features of aggregates and resulting efficiencies provides valuable input to the modelling of coagulation process and could be used for coagulant on-line dosage control. Experiments were performed to ensure that using images of flocs it is potentially possible to predict the optimal dosages of coagulants for each particular type of model wastewater and predict the treatment efficiencies. Preliminary tests showed that all coagulants have similar trends regarding treatment efficiencies for different model wastewater types during coagulation with a constant pH. Thus, three coagulant doses were chosen to analyse relationships between floc features, doses and treatment efficiencies for various model wastewaters and three coagulants. Floc features in this study are represented by image texture analysis – GLCM. Obtained results show the correlation between coagulant doses, treatment efficiencies and GLCM texture parameters. GLCM texture parameters of floc images tend to be unique for optimal dosages of coagulant.

Аннотация

Коагуляция – это часто используемый процесс укрупнения частиц с их последующим извлечением посредством осаждения, флотации, фильтрации, центрифугирования или другими методами раздела фаз. Изучение взаимосвязей между параметрами сточной воды, коагулянтами, рабочими параметрами процесса, характеристиками частиц и полученными степенями очистки от загрязнителей является важным этапом в моделировании процесса коагуляции, и в последующем может быть использовано для контроля дозы коагулянта в режиме онлайн. Проведена серия экспериментов с целью подтвердить, что анализ изображения хлопьев – это метод, который потенциально может быть использован для определения оптимальной дозы коагулянта и предсказания степени очистки для каждого конкретного вида модельной сточной воды. Предварительный анализ показал, что все коагулянты имеют схожие тенденции касательно степеней очистки от разных загрязнителей для разных типов модельной воды при постоянном pH во время коагуляции. Таким образом, было выбрано три дозы коагулянта для последующего изучения взаимосвязей между характеристиками хлопьев, дозами коагулянта и степенями очистки для различных типов модельной воды и трех коагулянтов. Характеристики частиц в этом анализе определяются с помощью текстурного анализа изображений – GLCM. Полученные результаты исследования подтверждают взаимосвязь между дозами коагулянта, степенями очистки от загрязнителей и текстурными параметрами GLCM изображений хлопьев. Для оптимальных доз коагулянта текстурные параметры GLCM изображений хлопьев являются уникальными.

Keywords: Optimization of coagulation; image analysis of flocs; GLCM of floc images; dosage prediction; efficiency prediction; model wastewater.

Introduction

Wastewaters contain a significant amount of suspended and dissolved substances, which create the need for its treatment before discharging into the receiving waterbodies. It is well known that insufficient wastewater treatment could dramatically influence on the environment (Smith et al, 2009; Anderson et al, 2002). It causes algal blooms that lead to death of fish and vegetation and enhances bacteria growth (Corell, 1998). These factors can become sources of serious health problems such as dysentery and cholera (Lipp et al, 2002). Thus, the quality control at water and wastewater treatment plants should be as high as possible.

At first treatment plants the quality control was performed by manual water sampling after certain stages of treatment (Edzwald, 1999). The main problem of this approach was a very long response time from sampling until results obtaining. This leads to usage of large amounts of chemicals in order to preempt the possible water quality problems. To eliminate mentioned disadvantages current W&WWTPs are using water quality control based on on-line water parameter analysis (Vesilind, 2003; Bourgeois et al, 2001). In this approach the sampling and analyzing of water parameters are typically automatized while process control is carried out by on-line monitors coupled with optimal coagulant dosing control systems (Ratnaweera, 2004). However, initial costs of such monitors are quite high.

The main objective of this research was to find a simple tool to predict the optimal coagulant dosage in order to use it as on-line water quality monitor. Assuming that floc features at optimal dosages are unique, the overall objective was to find a way to use floc images. Besides, the equipment which is required for image analysis of flocs is not as expensive as typical water quality monitors.

Image Analysis in Coagulation – Update of literature review

The aggregation process of colloidal particles into larger flocs is a process that can proceed artificially or naturally influenced by various physical or chemical disturbance factors. Resulting flocs consist of a large amount of initial primary particles and have highly porous structures (Kim, 2001). Definition of flocs geometric parameters is a difficult task because of their amorphous, disordered nature. Since publishing the fundamental book of Mandelbrot (1983) main basis for floc structure analysis has become the Power Law. For example, the most widely used in the floc structure analysis – 2D fractal dimension, can be found from a power relationship between project area and characteristic length of flocs.

The first application of the Power Law for interpretation of alum floc structure had been done by Tambo (Tambo and Watanabe, 1979). Further, in his paper Li applied "fractal approach" to the application of image analysis of flocs generated during water and wastewater treatment (Li and Ganczarczyk, 1989). After publication of these two fundamental papers, "the fractal approach" in image analysis of different flocs had become a common technique (Kim, 2001; Maggi, 2006). At first papers, focus of researchers was on determination of floc settling velocity and calculation of respective floc density by direct observation of settling process in diluted model solutions (Milligan and Hill, 1998; Lee et al, 1996; Tambo and Watanabe, 1979). This approach gives sufficiently accurate results and can be operated *in-situ.* On the other hand, it is time consuming and complicated process. Moreover, it requires sensitive weighing system and therefore cannot be applied to industrial water monitoring systems.

At the same time, another sufficiently common approach for characterization of floc-structures is an image analysis based on the microphotography (Farrow and Warren, 1989). First images obtained during the coagulation process were taken by coupling the microscope

with analog camera which gave a high enough magnification and good image details (Logan and Kilps, 1995; Gorczyca et al, 2003). This technique allowed to investigate the floc structure and morphology based on detailed analysis of microphotography (Cousin and Ganczarczyk, 1998). Besides, based on this technique correctness of fractal approach to the floc structure has been confirmed. However, as a previous approach, it was still highly time consuming technique because all operations on the image taking and analysis were performed manually. Moreover, this approach require sample extraction and/or special preparation in order to move it to microscope panel. Thus, this technique could not be used in industrial water monitoring systems.

The next step in image analysis was "digital approach" based on digital photo cameras and PCs (Logan, 1999; Chakraborti et al, 2000). Despite the relatively low resolution range of the digital cameras and low operating speed of PCs at that time this approach quickly became generally applicable. One reason was that coupling digital camera with PC considerably simplifies image taking and processing. Another reason is developing special technique of image taking by application of additional photo-chamber (Droppo, 2004). This technique allows to obtain images *in-situ* by cycle pumping suspension through the chamber. However, this could lead to flocs breakage because it is fragile nature (Jarvis et al, 2005). Nevertheless, the large number of papers based on this technique emerge last decade. As can be expected, with further development of digital cameras, PCs, software and new photo techniques "digital approach" for image taking and analysis could be even more applicable. Alternatively, there are few more new ways for *in-situ* image analysis that emerge last years: Particle Image Velocimetry (PIV) and Small Angle Laser Light Scattering (SALLS). These techniques are not quite new in general, but in application to image analysis they were not used so far. PIV analysis can be used to determine settling velocity as well as flocs shape and dimensions by analyzing their tracks via high speed image tracking system (Xiao et al, 2011). SALLS is used to determine floc concentrations and dimensions by analog or digital Fourier transformation of back scattered laser light (Kim et al, 2001). Both techniques could be used for calculation of fractal dimensions.

Methods, equipments and procedures

For jar tests 1 liter beakers equipped with Floaculator 2000 programmable mixer units (Kemira, Sweden) have been used. Mixing was performed in following modes: 1 min rapid mixing (400 RPM), 10 min slow mixing (30 RPM) and 20 min sedimentation without mixing. During the experiments 3 types of industrial coagulants were tested: ALS, PAX-18 and PIX-313 (Kemira, Sweden). To maintain stable pH value which equals 7 during the coagulation process 2M NaOH (VWR, Belgium) was added simultaneously with coagulant. During slow mixing stage accurate measurements of pH were performed in order to ensure that pH is stable and equals 7. After slow mixing stage mixer units were removed from glasses to avoid disturbance of flocs during sedimentation. Finally, after sedimentation stage approximately 200 ml of water samples were taken from 5 cm depth by peristaltic pump.

Listed in table 1 components in appropriate concentrations have been used to prepare model wastewater with reproducible parameters. Two types of hardness with corresponding alkalinities of initial wastewater have been selected in order to simulate typical Norwegian wastewaters and middle and western European wastewater types. Average initial wastewater parameters are listed in table 2.

Table 1 Model waste water composition (Ratnaweera, 1991)

No	Component	Concentration level		
		Low, mg/l	Medium, mg/l	High, mg/l
1	Dried Milk (Nestle, Norway)	150	300	600
2	Potato starch (Hoff, Norway)	30	60	120
3	Bentonite (Alfa Aesar, USA)	40	80	160
4	NaCl, soft/hard (Merck, Germany)	400/0	400/0	400/0
5	K_2HPO_4 (Merk, Germany)	25	50	100
6	NH_4Cl (Kebo, Germany)	50	100	200
7	Na-salt Humic acids (Merck, Germany)	2.5	5	10
8	$NaHCO_3$, soft/hard (Merck, Germany)	60/400	60/400	60/400
9	$CaCl_2$, soft/hard (Merck, Germany)	0/255	0/255	0/255

To obtain floc images during the coagulation process DSLR D600 camera (Nikon, Japan) with 105 mm Nikkor AF-S Micro 1:2.8 G ED lens (Nikkor, China) coupled with SpeedLite YN460 flash (Yongnuo, China) have been used. Following parameters were used during image taking process: ISO 800, F/32, 1/200. DigiCamControl 1.2.0 free software has been used for remote camera control to take images each 20 seconds during coagulation process. In addition, to obtain images modified mixing unit with attached 4 cm black plastic stripe was used, making a black background in images. Obtained images were processed in ImageJ free software to convert it to black and white, crop central 3000*3000 pixel area, enhance contrast and find GLCM texture parameters (Haralik et al, 1973) via "GLCM_TextureToo V 0.008" plugin (Cornish, 2007).

Each sample taken after sedimentation step was analyzed for total suspended solids, turbidity, ortho- and total phosphorous contents. The total amount of suspended solids was calculated as weight gain of the 1 hour dried at 105ºC Glass Fiber Filter (Whatman, UK) after filtration of a certain volume of water sample. Turbidity measurements were performed by 2100Q portable turbidimitre (Hach, USA). Concentration of ortho-phosphate ions in water samples were measured according to ISO 6678:2004(E) standard by using an UV5800PC spectrophotometer (Shanghai Bilon Instrument, China). Total phosphorous concentration were determined by using express Hach Lange photometric method with LCK 348 and/or LCK 349 standard test tubes and DR3900 spectrophotometer.

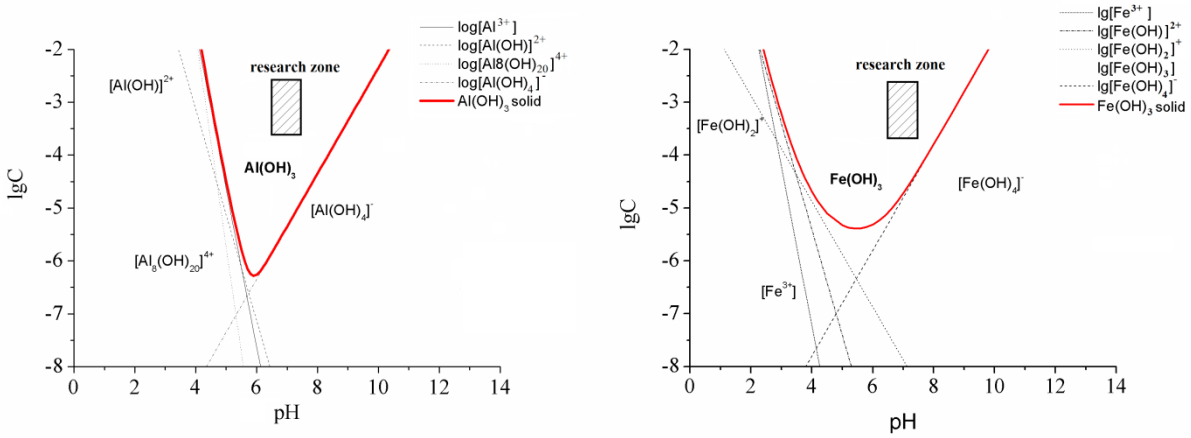
Table 2 Initial model wastewater parameters

Component	Concentration level		
	Low, (soft / hard)	Medium, (soft / hard)	High, (soft / hard)
pH	7.87±0.19 / 7.98±0.07	7.89±0.15 / 8.01±0.04	7.81±0.05 / 7.95±0.03
Turbidity, FTU	106±7 / 114±11	239±20 / 264±14	558±79/ 558±42
TSS, g/l	0.11±0.02 / 0.11±0.01	0.18±0.04 / 0.24±0.03	0.44±0.06 / 0.38±0.1
PO_4^{3-}, mg/l	4.72±0.3 / 5.01±0.1	9.96±0.99 / 10.17±0.7	19.7±0.1 / 17.63±0.1
Total P, mg/l	5.14±0.1 / 5.67±0.1	10.95±0.25 / 10.7±0.1	21.0±0.1 / 20.9±0.1

Experiments planning

During the experiments planning 2 types of initial model wastewaters (soft and hard) with 3 concentration levels of turbidity (low, medium, high) have been selected to simulate typical Norwegian and middle Europian wastewaters (table 1, 2). In addition, 3 types of coagulants (ALS, PAX-18, PIX-313) have been selected to reproduce the coagulation stage at typical wastewater treatment plants. pH value and concentration of coagulant during coagulation process have been selected by analyzing and reconstructing Amirtharajah coagulation mechanism diagrams to perform coagulation by sweep-floc mechanism (Amirtharajah and Kirk, 1982; Johnson and Amirtharajah, 1983). In preliminary research part 6 doses of coagulant were chosen with concentrations varied from 0.25 to 2.25 mmol/l to define the optimal coagulant doses for each water type. Graphical representation of coagulation initial conditions are shown in fig. 1 in appropriate solubility diagram for aluminum (a) and iron (b).

After defining optimal doses, 3 coagulant concentrations corresponding to near optimal, under- and over- dosages based on analysis of samples after coagulation process have been selected. Further, additional coagulation experiments with remote image taking system have been performed, while obtained images were processed in order to determine GLCM texture parameters.

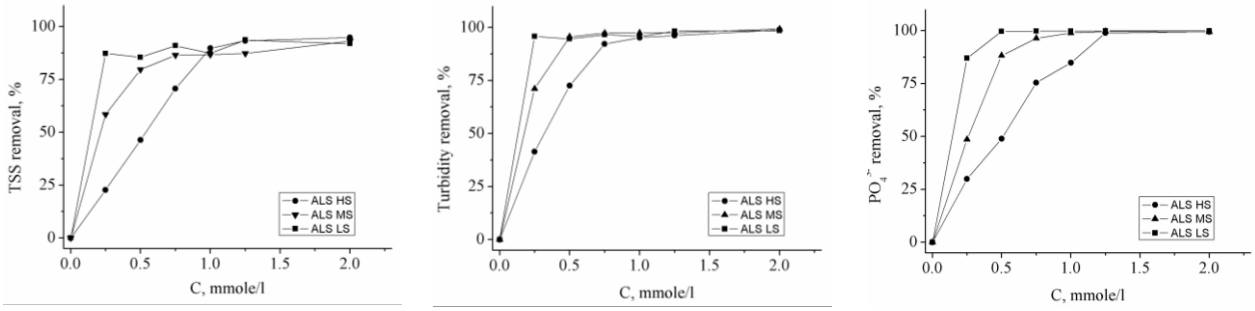


a) b)

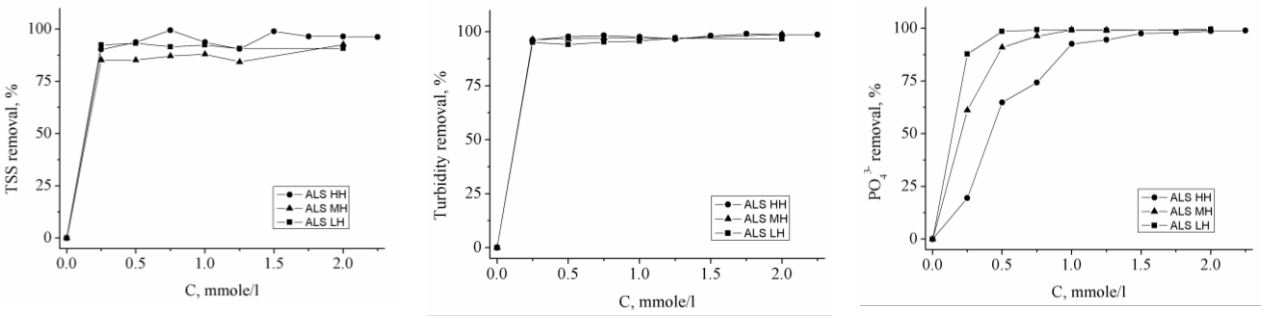
Figure 1 Coagulant solubility diagrams for Al(a) and Fe(III)(b) species (after Amirtharajah and Kirk, 1982; Johnson and Amirtharajah, 1983). Research zone highlighted by hatching.

Results and discussion

As was mentioned above, 2 types of model wastewater (soft and hard) with different concentration of components have been used for all experiments. Figure 2 shows the results of the jar tests with ALS coagulant while constant pH during coagulation.



a-1 b-1 c-1



a-2 b-2 c-2

Figure 2 ALS jar test results in TSS (a), turbidity (b) and ortho-phosphate (c) removal efficiency for soft (1) and hard (2) wastewater types with 3 contaminant concentrations: low, medium and high. pH=7.

Results show that soft wastewater types require higher coagulant addition for effective turbidity and TSS removal in comparison with hard wastewater types. For example, effective turbidity and TSS removal for soft wastewaters require addition of 0.50-1.00 mmol Al/l, while effective orthophosphate removal requires 0.50-1.25 mmol/l of Al for ALS coagulant. At the same conditions, hard wastewaters require 0.25-0.75 mmol/l Al for TSS and turbidity removal and 0.50-1.0 mmol/l Al for effective orthophosphate removal. Probably decreasing amount of coagulant to rich desired purification rate is influenced by the presence of Ca^{2+} ions, which enhance the coagulation process by double layer compression (O'melia, 1989). Almost the same trends have been observed for PAX-18 and PIX-313 coagulants. Thus, based on obtained results 1 mmol/l equivalent dosage of Al has been selected for further investigations as a near optimal dosage, 0.25 mmol/l Al – under- dosage and 2 mmol/l Al – over- dosage.

Naturally, during coagulation process particles and aggregates have tend to growth until the system will reach a steady state point. At equilibrium resulting flocs are stable because of equal rate of aggregation and disaggregation processes. During steady state floc structure could be reproducibly defined, as it is not vary significantly. Thus, to define a steady state time, images of coagulation process were collected each 20 seconds during a slow mixing period. Next, resulting set of images was processed and GLCM texture parameters have been obtained. Further, the statistical relationships between GLCM texture parameters and time have been performed using Principal Component Analysis. Fig. 3 shows the scores response of the first principal component (PC1) of GLCM image texture features as a function of time during coagulation process (slow mixing period).

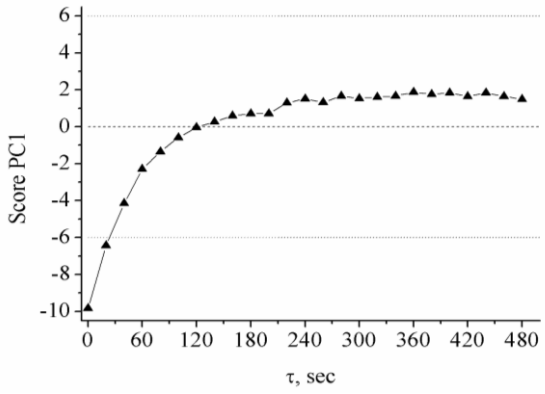
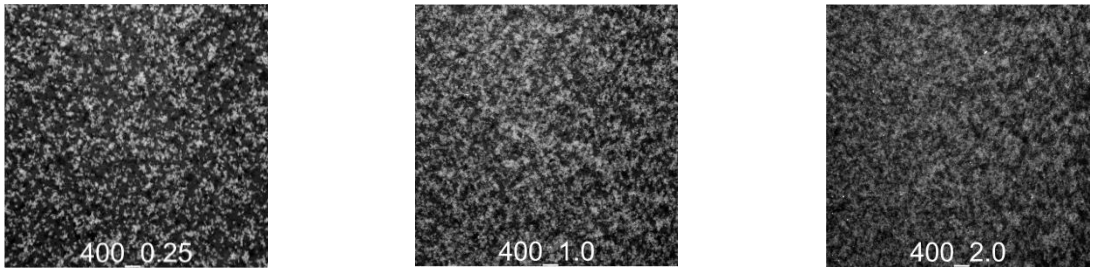


Figure 3 Response of PC1 GLCM texture parameters as a function of slow mixing time: ALS; 0.25 mmol/l; Low Soft wastewater type.

Analysis of fig. 3 shows that at first images structures are tend to change until the steady state region is reached in 250-400 seconds (in overall for all wastewater types and coagulants). Further, it tends to show the stability of GLCM texture parameters of images, thus, it proves the certain level stability of flocs structures after some time of slow mixing. This time interval have been used in further research for various coagulant dosages. It should be noted, that obtained results are in a good agreement with the previous studies (Sivchenko et al, 2013), where the results were obtained by analyzing physical dimensions of particles and using Angle Measure Technique (AMT) for images during coagulation process. Hence, GLCM texture analysis of floc images obtained during coagulation process can be used as a tool for prediction of image texture structure. Assuming that floc features at optimal dosages are unique, this technique potentially could be used to predict the optimal coagulant dosages.

To verify this hypothesis, further investigations of GLCM texture features for optimal coagulant dosages and different wastewater types were conducted. Resulting images of flocs for ALS coagulant and medium soft model wastewater type at the same coagulation time are shown in fig. 4.

Even without image analysis it could be concluded that there is a strict difference between obtained images. In order to find statistical relationships between GLCM texture parameters and coagulant doses PCA analysis for all wastewater types has been performed.



a) b) c)

Figure 4 Floc images obtained by addition of 0.25 (a), 1.00 (b) and 2.00 (c) mmol/l of Al: ALS; 400 seconds after slow mixing started; medium soft wastewater type.

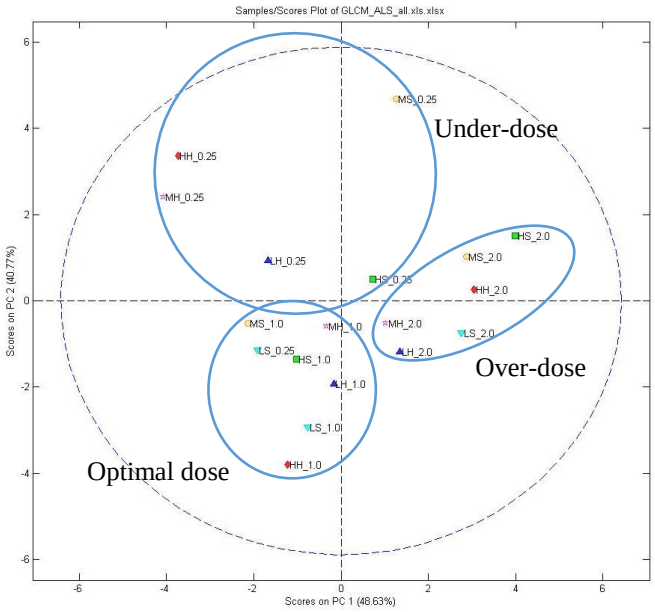


Figure 5 Scores on PC1 and PC2 in PCA of GLCM texture parameters with different wastewater types

Fig. 5 shows that the responses of PC1 versus PC2 of GLCM texture parameters are located at 4 different zones of PCA scores graph. Most part of under- dosages are located at negative PC1 and positive PC2 zone, while remaining part that locates at other regions is more related to optimal dosage than to the under- dosage according to treatment efficiencies results. Meanwhile, all optimal dosages are located at negative PC1 and negative PC2 zones. At the same time over- dosages are located in positive PC1 and positive and negative PC2 zones. Thus, as different dosages are located in different regions of PCA graph, they can be principally separated to 3 independent groups that corresponds to different coagulant dosages based on PCA scores. In particularly, this allow to predict coagulant dosage based on analysis of images obtained directly during coagulation process.

Conclusions

GLCM texture analysis is a promising technique for water and wastewater quality monitoring. Based on obtained results it could be concluded that there is a strict correlation between image GLCM texture features and physical parameters of flocs. Moreover, using PCR or PLSR for GLCM texture parameters optimal dosages of coagulant could be predicted.

Recommendation for further research

As observed correlations are not as clear for PAX-18 and PIX-313 coagulants more detailed investigation with more than 3 dosages of coagulant should be performed. Next, investigation on real wastewater should be performed in order to identify potential application of this technique to wastewater quality monitoring.

References

Anderson D., Glibert P., Burkholder J., 2002. Harmful Algal Blooms and Eutrophication: Nutrient Sources: Composition and Consequences. *Estuaries and Coasts* **25**(4), 704-726. Amirtharajah A., Mills K., 1982. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation *Journal (American Water Works Association)* **74**(4), 210-216.

Bourgeois W., Burgess J., Stuetz R, 2001. On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **76**(4),337–348.

Chakraborti R., Atkinson J., Benschoten J., 2000. Characterization of alum floc by image processing. *Environmental Science Technology* **34**(18), 69–76.

Cornish T.C., 2007. GLCM_Texture_Too, v. 0.008. http://tobycornish.com/downloads/imagej/

Correll D., 1998. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environmental Quality* **27** (2), 261–266.

Cousin C., Ganczarczyk J., 1998. Effects of salinity on physical characteristics of activated sludge flocs. *Water Qual. Res. J. Canada* **33**(4), 565–587.

Droppo I., 2004. Structural controls on floc strength and transport. *Canadian Journal of Civil Engineering* **31**(4), 569-578.

Edzwald J., 1999. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. New York : McGraw-hill, 1248.

Gorczyca B., Chakraborti R., Gardner K., Atkinson J., Benschoten J., 2003. Changes in fractal dimension during aggregation. *Water Research* **37** (4), 873–883.

Haralick R. M., Shanmugam K., Dinstein I. H., 1973. Textural features for image classification. *Systems, Man and Cybernetics, IEEE Transactions on*, (6), 610-621.

Johnson P., Amirtharajah A., 1983. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal (American Water Works Association)*, **75**(5), 232-239.

Jarvis P., Jefferson B., Gregory J., Parsons S., 2005. A review of floc strength and breakage *Water Research* **39**(14), 3121–3137.

Kim S. H., Moon B. H., Lee H. I, 2001. Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. *Micro Chemical Journal* **68**(2-3), 197–203.

Lee D., Chen G., Liao Y., Hsieh C., 1996. On the free-settling test for estimating activated sludge flocs density. *Water Research* **30**(2), 541–550.

Li D., Ganczarczyk J., 1989. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes. *Environmental Science Technolgy*, **23**(11), 1385–1389.

Li T., Zhu Z., Wang D., Yao C., Tang H., 2006. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology* **168**(2), 104-110.

Lipp E., Huq A., Colwell R., 2002. Effects of Global Climate on Infectious Disease: the Cholera. *Model Clinical Microbiology Review* **15**(4), 757-770.

Logan B., Kilps J., 1995. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments. *Water Research* **29**(2), 443–53.

Logan B., 1999. Environmental transport processes. New York: Wiley Inc.,

Maggi F., Manning A., Winterwerp J., 2006. Image separation and geometric characterisation of mud flocs. *Journal of Hydrology* **326**(1-4), 325–348.

Mandelbrot, B.B, 1983. *The Fractal Geometry of Nature*; W.H. Freeman and Co.: New York.

Milligan T., Hill P., 1998. A laboratory assessment of the relative importance of turbulence, particle composition, and concentration in limiting maximal floc size and settling behaviour. *Journal of Sea Research* **39**(3-4), 227-241.

O'melia C., 1989. Particle-particle interactions in aquatic systems. *Colloids and Surfaces* **39**(1), 255-271.

Ratnaweera H., 1991. *Influence of the degree of coagulant prepolymerization on wastewater coagulation mechanisms* (Doctoral dissertation, PhD thesis, Norwegian Institute of Technology).

Sivchenko N., Kvaal K., Ratnaweera H., 2013, Characterization of flocs in coagulation-flocculation process by image analysis and mathematical modelling. Poster, 13th Nordic Wastewater Conference, October 8–10, Malmö, Sweden.

Smith H., Schindler W., 2009. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution* **24**(4), 201-207.

Tambo N., Watanabe Y., 1979. Physical characteristics of flocs- I. The floc density function and aluminum floc. *Water Research* **13**(5), 409–419.

Vesilind A., 2003. Wastewater treatment plant design. *Water Environment Federation: Science*, 512.

Xiao F., Lam K. M., Li X. Y., Zhong R. S., Zhang X. H., 2011. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **379**(1), 27-35.

Acknowledgment

Authors acknowledge the financial support from the IMPREC project funded by the Polish-Norwegian Research Fund and the Water Harmony project funded by SIU and Ministry of foreign affairs of Norway

Arsenic removal from drinking water by a zirconium–manganese composite adsorbent

R. Kemalova[1]*, K. Sorochkina[2], H. Ratnaweera[3]

[1] National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 03056, 37 Peremohy Ave, Kyiv, Ukraine
[2] Ukrainian State University of Chemical Technology, 49000, Gagarin av., 8, Dnipropetrovsk, Ukraine
[3] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: rade.kemalova@gmail.com; tel.: +38 050 93 79 456

Abstract

Zirconium–manganese composite adsorbent was investigated for arsenic removal from drinking water. The batch of adsorbent optimal dosage experiments was performed. The influence of solution pH (from 4 to 10) on As removal by Zr-Mn adsorbent were investigated. The adsorption kinetics of arsenic was investigated to determine the equilibrium time for adsorption process. For both As(III) and As(V) the experimental data fitted pseudo-second-order model. The arsenic adsorption capacity of Zr-Mn adsorbent was investigated by the equilibrium adsorption isotherm study. According to the value of regression coefficients (R2) and due to low concentration of As in initial solutions Henry model is more suitable for describing the adsorption behavior of both As(V) and As(III). Maximum adsorption capacities calculated from the Langmuir equation are 16.8 mg/g for As(III), and 113.9 mg/g for As(V). The effect of presence of other anions, such as SO_4^{2-}, CO_3^{2-} and Cl^- was investigated.

Keywords: Arsenic; zirconium–manganese composite adsorbent; adsorption; drinking water.

Introduction

Arsenic pollution in natural water is a worldwide problem and has become a serious challenge for the world. Nowadays a number of countries faces this problem, among them are USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwan, Mexico, Argentina, India and others [1, 2]. Thus millions of people are exposed to a huge health risk due to arsenics toxicity.

The arsenic contents in groundwater of different countries varies and may reach hundreds (e.g. USA, Chile, Mexico) and thousands (e.g. Bangladesh, India, Argentina) μg As/l. The maximum permissible concentration of arsenic in drinking water is 50 μg l^{-1} and recommended value is 10 μg l^{-1} by Environmental Protection Agency and World Health Organisation [3].

Arsenic is listed as a hazardous material and is a suspect carcinogen, reportedly responsible for lung and skin cancers. Arsenic poisoning can lead to skin lesions, hyper-keratosis, skin cancer, liver disease, etc [2].

Arsenic exists in the environment in a number of valency states. The valency state of arsenic plays an important role for its behavior and toxicity in the aqueous system. According to National Academy of Sciences biologically, As(III) is considered more toxic than As(V). Trivalent arsenic is about 60 times more toxic than oxidized pentavalent state. Inorganic arsenic compounds are about 100 times more toxic than organic arsenic compounds [1-4].

Conventional arsenic removal technologies include coagulation, electro-coagulation, membrane filtration, and adsorption, etc. The removal of As(III) is more difficult than that of As(V). To achieve higher As(III) removal efficiency, treatment processes generally include a pre-oxidation of arsenite to arsenate.

One of the most effective ways of arsenic removal is adsorption which can be used not only in the industrial scales, but also in households. The last one is very important because mostly the problem of arsenic polluted water occurs in the areas that don't have centralized water supply systems. Moreover with help of adsorption at same time can be removed both As(III) and As(V) without pretreatment [5, 6].

As sorbents for arsenic removal are often used an activated carbon, oxides and hydrated oxides of metals. Many of them are not used in their pure form due to the low strength, low selectivity to ions of As (III) or high price. Materials based on iron and aluminum oxides are commonly used. But they have a fairly low capacitance towards arsenite and, in the case of iron, low strength and resistance to aggressive environments, which reduces their areas of application.

Hydrated zirconium oxide has a unique selectivity towards multivalent anions (such as arsenates, arsenites, phosphates, borates, carbonates, chromates, molybdates) due to hydroxyl-hydrate cover and a positive surface charge. Furthermore, hydrated zirconium oxide is steady against influence of acids, alkalis, oxidant and reductant, that favorably allocates it against the background other materials for the arsenic removal.

For improving of sorption and physico-chemical properties of the adsorbents binary compositions absorbents are used [4, 7].

1. Methods and materials

1.1 Materials

The zirconium-manganese фвыщкиуте was prepared according to the following procedure: initial solution of salts ($ZrOCl_2$, $MnCl_2$) with concentration of metal C(Me) = 1M were mixed with ions under molar ratio Zr:Mn=10:1. The mixture was heated to 100°C in the presence of urea under molar ratio Me:$CO(NH_2)_2$ =1:3. The obtained sol was dropped into the double layer solution (oil and alkali) to form a gel structure of wet adsorbents. The metal hydroxide grains were washed with deionized water and dried at 200°C for 24 h.

The arsenic solutions were prepared with concentration around of 4 g/L. $Na_2HAsO_4 \times 7H_2O$ was used to prepare Arsenic (V) solution. Na_2AsO_2 was used to prepare Arsenic (III) solution. Samples of contaminated water with different concentrations were prepared by mixing Arsenic (III) and Arsenic (V) solutions with tap water.

1.2 Adsorption experiments

The batch of adsorbent optimal dosage experiments was performed in glass bottles containing 250 mL of arsenic contaminated water and the dose of adsorbent: 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3 g.

The samples were mixed for 18 hours on a magnetic stirrer at room temperature.

Adsorption isotherm studies were conducted. Initial solution concentrations varied from 100 to 300 μg/L. The experiment was performed due to the following procedure. In each sample 0.05 g of adsorbent was loaded in glass bottles and 250 mL of arsenic contaminated water was added. The solutions were mixed for 18 h on a magnetic stirrer at room temperature.

To study the influence of coexisting anions to 250 mL of water samples with concentration varying from 100 to 300 μg/L such anions as SO_4^{2-}, CO_3^{2-} and Cl^- were added. The concentration of coexisting anions 1 mmol/L. The amount of adsorbent in each test was 0.05 g. The solutions were stirred for 18 h at room temperature.

The kinetic study was conducted. In each test 0.05 g of adsorbent was loaded to a glass vessel and 250 mL of water (concentration of arsenic 100 μg/L) was added. Water samples were stirred for different time from 0.5 to 18 h.

In order to study the effect of pH on adsorption process the initial pH of water samples (100 μg As/L) was adjusted by adding HCl and NaOH in interval from 4 to 10.

1.3 Analytical methods

Mass-spectrometry method was used to determine arsenic concentration in water samples. The samples were analysed on an Agilent 8800 ICP-MS mass-spectrometer.

The analysis in a mass-spectrometer gives the concentrations of total arsenic. So for determination of As(III) and As(V) the following procedure was used. The samples of analysed water (200-250 ml) were passed through an ion exchange column (Dowex 21K XLT Resin), As(V)

is adsorbed by resin, and As(III) remains in the water. Thus two samples are taken for the analysis: the sample taken before the ion exchange column gives the concentration of total arsenic in water, and the sample taken after the ion exchange column gives the concentration of As (III). The concentration of As(V) is determined by the difference between them As(tot) and As(III).

2. Results and discussion

2.1 Effect of adsorbent dose

As expected the arsenic removal efficiency grows as the amount of adsorbent increases. Although the removal efficiency doesn't change significantly: from 97.5% (m_{ads} = 0.05g) to 99.6% (m_{ads} = 0.3 g) (fig. 1). Thus even the smallest amount of sorbent m_{ads} = 0.05g gives very high efficiency and residual amount of total arsenic is 2.9 µg/L, which requires WHO standards for arsenic concentration in drinking water.

For the further experiments the chosen adsorbent dose was 0.05 g.

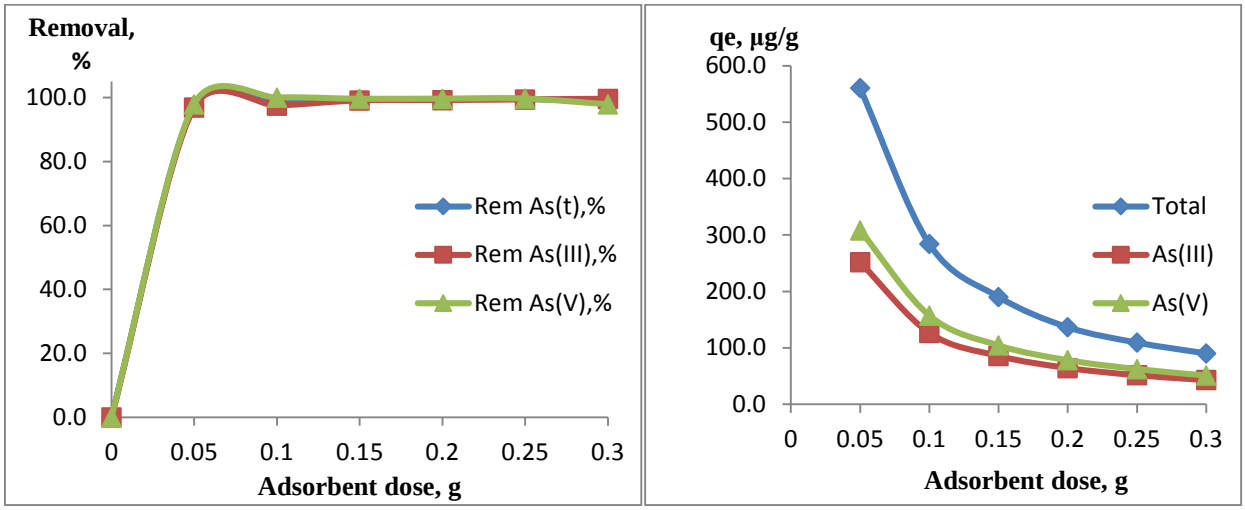


Figure 1. Effect of adsorbent dose on As removal.

2.2 Effect of pH

The influence of solution pH (from 4 to 10) on As removal by Zr-Mn adsorbent were investigated.

The effect of pH on the adsorption of As(III) and As(V) is shown in Fig. 2.

pH plays a significant role in adsorption processes, because the arsenic species and properties of the adsorbents surface strongly depend on the water pH value [5, 7, 8].

It is evident from the graph that the highest removal was reached under pH<5.

As(III) and As(V) species could coexist during whole process due to redox reaction. At pH >7.5 the adsorbent is positively charged and thus favorably attracts the dominant As(V), contributing to the higher removal efficiency at this pH range.

pH value during the process did not change significant within initial pH from 6 to 8. Removal percentage of As maintained above 95%. The residual content of total arsenic did not exceed 4.6 µg As/L

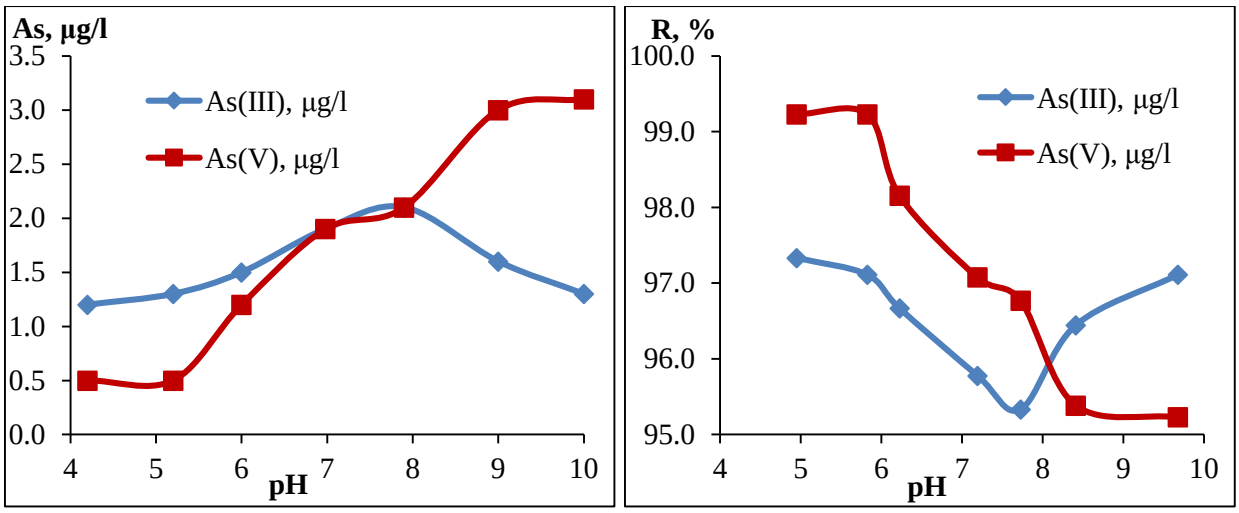


Figure 2. Effect of pH on As(V) and As(III) adsorption.

2.3 Kinetics of adsorption

The adsorption kinetics of arsenic was investigated to determine the equilibrium time for adsorption process. Fig. 3a shows the change of adsorbed arsenic as a function of contact time.

Adsorption process could be divided into two steps. In the first step, the adsorption rate was fast, and over 80% of the removal efficiency for both As(III) and As(V) was achieved within 1 hour, although the adsorption of As(V) happened more quickly than As(III).

After 12 hours removal efficiency was over 96 % for both As(III) and As(V). For both As(III) and As(V) the experimental data fitted pseudo-second-order model, which indicates that the adsorption process might be chemisorption.

Pseudo-second-order kinetic model was used to simulate the kinetics (Fig. 3b).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \qquad (1)$$

k_2 is the rate constant for pseudo-second order reaction (g/(mg min)); q_e and q_t are the amounts of solute adsorbed at equilibrium and at any time t (mg/g), respectively [8].

The kinetics parameters are summarized in Table 1. The values of regression coefficients (R2) show that the experimental data fits the pseudo-second-order model.

The value of k_2 for As(V) adsorption is higher than for As(III) adsorption under the same experimental conditions, confirming that the removal of As(V) was faster than As(III) [8].

Table 1 Kinetics parameters for As(V) and As(III) adsorption

	q_e [µg/g]	k_2 [g/(mg*min)]	R2
A(III), µg/g	271,7391	0,294483	0,9999
A(V), µg/g	317,4603	1,130125	0,9999
A(total), µg/g	588,2353	0,242653	0,9999

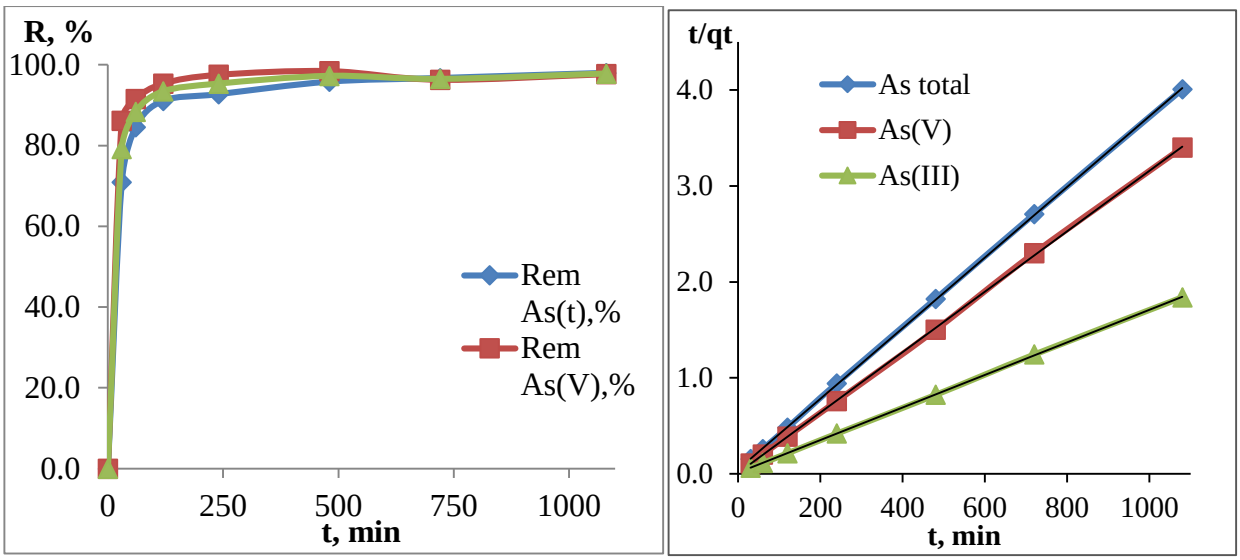


Figure 3 Kinetics of arsenic removal

2.4 Adsorption isotherm

The arsenic adsorption capacity of Zr-Mn adsorbent was investigated by the equilibrium adsorption isotherm study. Concentration of initial solution varied from 100 to 300 µg As(tot)/L.

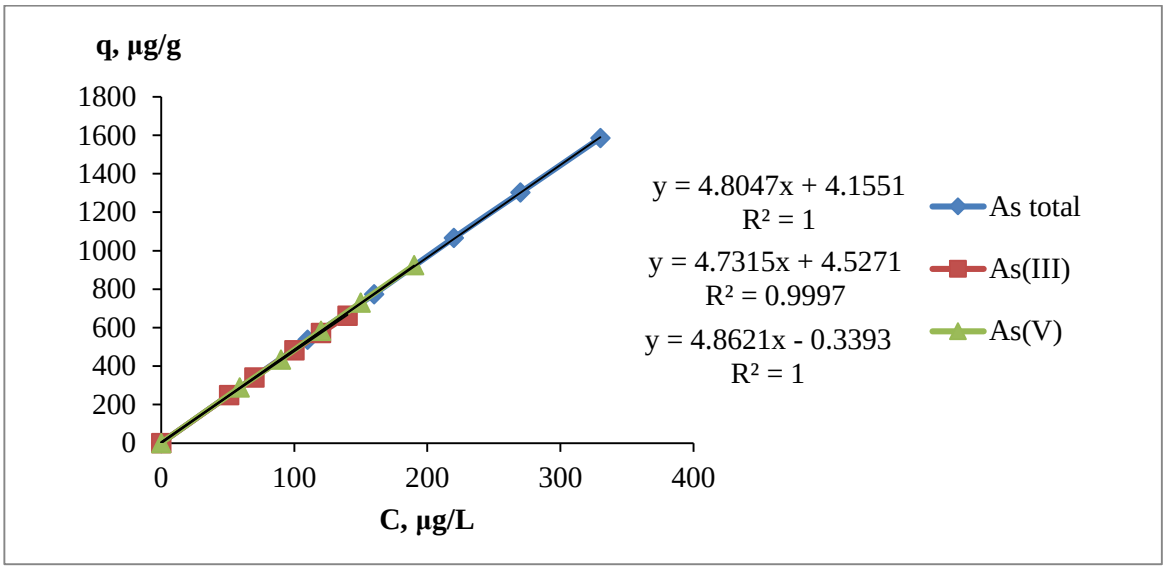
The Henry, Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption isotherms (see Figs. 4 a, b, c), which are described by the following equations respectively:

$$q=KC; \qquad (2)$$

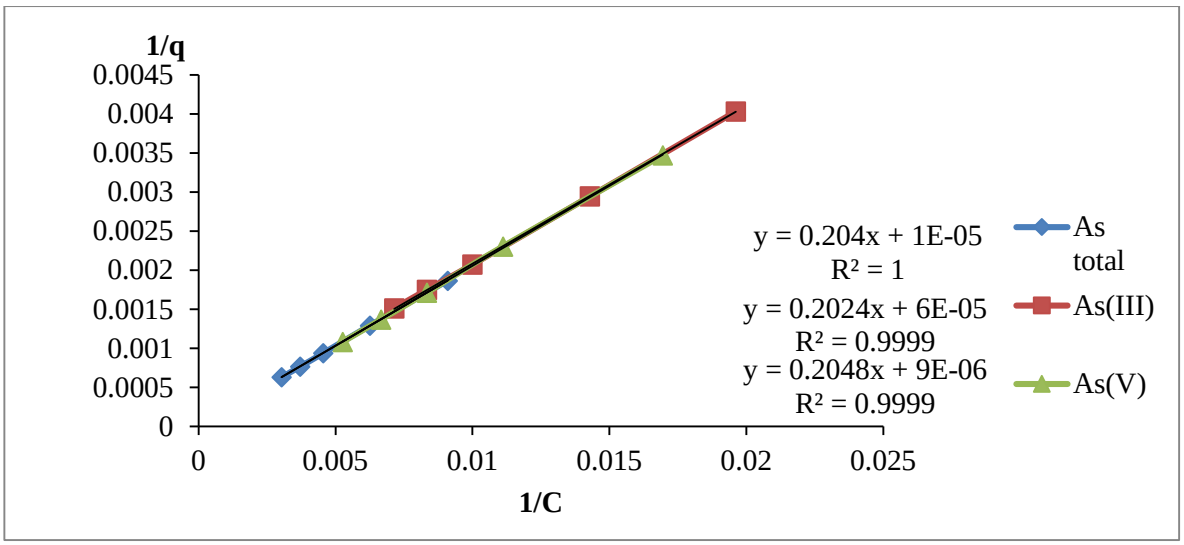
$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m b}\cdot\frac{1}{C_e}+\frac{1}{q_m} \quad ; \qquad (3)$$

$$lnq_e=\frac{1}{n}lnC_e+lnK; \qquad (4)$$

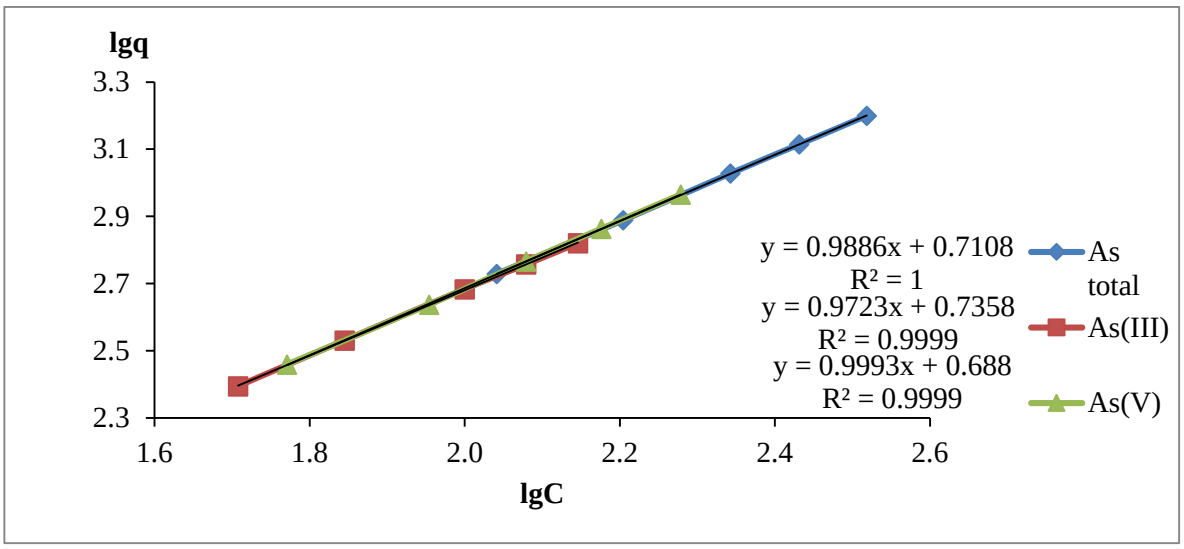
where q_e is the amount of arsenic adsorbed at equilibrium (mg/g), C_e is the equilibrium adsorbate concentration (mg/L), q_{max} and b are maximum adsorption capacity and adsorption reaction constants, respectively, Freundlich constants K and $1/n$ are the adsorption capacity and adsorption intensity respectively [9, 10].



a



b



c

Figure 4 Henry (*a*), Langmuir (*b*) and Freundlich (*c*) adsorption isotherms

The adsorption parameters calculated from the isotherms are presented in Table 2. According to the value of regression coefficients (R2) and due to low concentration of As in initial solutions Henry model is more suitable for describing the adsorption behavior of both As(V) and As(III).

Constants of adsorption for As(III) and As(V) differ insufficiently, which means that for both As(III) and As(V) adsorption process runs the same way.

Maximum adsorption capacities calculated from the Langmuir equation are 16.8 mg/g for As(III), and 113.9 mg/g for As(V).

Table 2 Henry, Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters

As species	Lengmuir model			Freundlich model			Henry model	
	qm, mg/g	b	R2	k	n	R2	k	R2
As(t)	76,68712	0,0639206	1	0,7108	1,01215	1	4,8047	1
As(III)	16,80672	0,2940304	0,9999	0,7357	1,02881	0,99986	4,7315	0,9997
As(V)	113,8952	0,0428613	0,9999	0,688	1,001	0,9999	4,8621	1

2.5 Effect of coexisting anions

In natural water several components might exist, which could compete with As for the available adsorption sites or interact with As itself and thus decrease the arsenic removal efficiency.

The effect of presence of other anions, such as SO_4^{2-}, CO_3^{2-} and Cl^- at concentration of anions 1 mmol/L was investigated. The results are presented at Fig. 5.

As removal efficiency decreased insufficiently. Although Carbonate anion had greater influence on adsorption process, especially adsorption of As(V) in comparison with Sulfate and Chlorine anions which might be caused by the competition between the carbonate and arsenic for the binding sites of the adsorbent [8, 11].

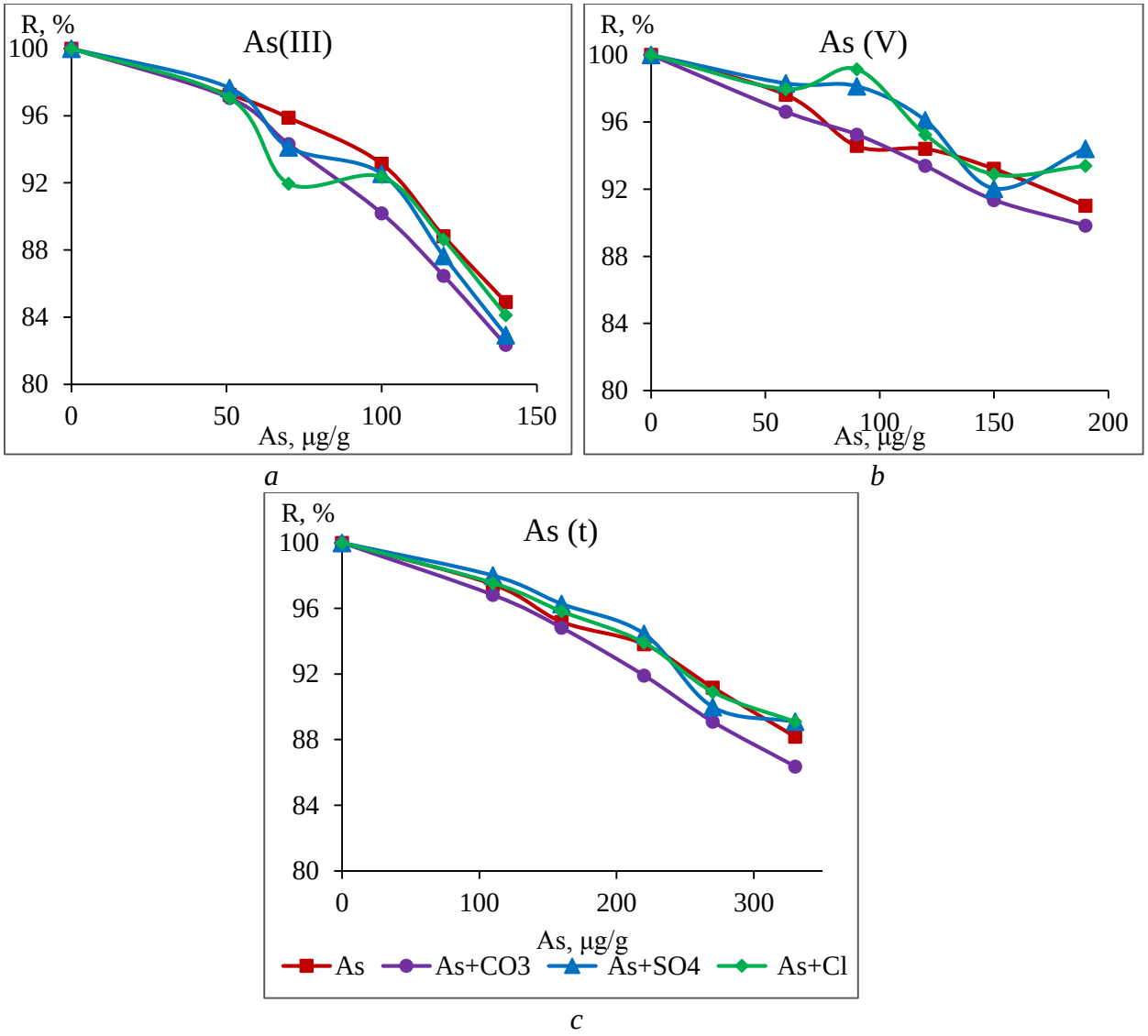


Figure 5 Effects of coexisting anions on As(V) (*a*), As(III) (*b*) and total arsenic (*c*)removal

3 Conclusions

Zirconium–manganese composite adsorbent was investigated as for arsenic removal from drinking water. Mass-spectrometry method was used to determine arsenic concentration in water samples. The samples were analysed on an Agilent 8800 ICP-MS mass-spectrometer.

The batch of adsorbent optimal dosage experiments was performed in glass bottles

The influence of solution pH (from 4 to 10) on As removal by Zr-Mn adsorbent were investigated. The highest removal was reached under pH<5. Removal percentage of As maintained above 95%. The residual content of total arsenic did not exceed 4.6 μg As/L

The adsorption kinetics of arsenic was investigated to determine the equilibrium time for adsorption process. Over 80% of the removal efficiency for both As(III) and As(V) was achieved within 1 hour, although the adsorption of As(V) happened more quickly than As(III). For both As(III) and As(V) the experimental data fitted pseudo-second-order model, which indicates that the adsorption process might be chemisorption. The value of k2 for As(V) adsorption (1,13 g/(mg*min)) is higher than for As(III) adsorption (0,29 g/(mg*min)) under the same experimental conditions, confirming that the removal of As(V) was faster than As(III).

The arsenic adsorption capacity of Zr-Mn adsorbent was investigated by the equilibrium adsorption isotherm study. The Henry, Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption isotherms. According to the value of regression coefficients (R2) and due to low concentration of As in initial solutions Henry model is more suitable for describing the adsorption behavior of both As(V) and As(III).

The effect of presence of other anions, such as $SO4^{2-}$, $CO3^{2-}$ and Cl^{-} at concentration of anions 1 mmol/L was investigated. Arsenic removal efficiency decreased insufficiently. Although Carbonate anion had greater influence on adsorption process, especially adsorption of As(V) in comparison with Sulfate and Chlorine anions.

References

C. K. Jain, I. Ali, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, Wat. Res.Vol. 34, No. 17, (2000) 4304±4312,

M. Karim, Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, Wat. Res.Vol. 34, No. 1(2000) 304±310,

B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, Talanta 58 (2002) 201– 235

G. Zhang, A. Khorshed, J. Paul Chen, Journal of Colloid and Interface Science 397 (2013) 137–143

Y. Zheng, L. Yu, D. Wu, J. P. Chen, Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium–manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism, Chemical Engineering Journal 188 (2012) 15 – 22

M. Avilés, S.E. Garrido, M.V. Esteller, J.S. De La Paz, C. Najera, J. Cortés, Removal of groundwater arsenic using a household filter with iron spikes and stainless steel, Journal of Environmental Management 131 (2013) 103 – 109

D. Mohan, C. U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 1–53

J. Wang, W. Xu, L. Chen, X. Huang, J. Liu, Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water, Chemical Engineering Journal 251 (2014) 25–34

Y. Ma, Y. Zheng, J. P. Chen, A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: Synthesis, characterization and performance, Journal of Colloid and Interface Science 354 (2011) 785–792

S. Mandal, M. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), Water Resources and Industry 4 (2013) 51–67

Y. Zheng, L. Yu, J. P. Chen, Removal of methylated arsenic using a nanostructured zirconia-based sorbent: Process performance and adsorption chemistry, Journal of Colloid and Interface Science 367 (2012) 362–369

Удаление мышьяка из питьевой воды при помощи цирконий-марганцевого композитного сорбента

Р. Кемалова[1]*, К. Сорочкина[2], Х. Ратнавира[3]

[1] Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", 03056, пр. Победы, 37, Киев, Украина
[2] Украинский государственный химико-технологический университет, 49000, пр. Гагарина, 8, Днепропетровск, Украина
[3] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* E-mail: rade.kemalova@gmail.com; тел.: +38 050 93 79 456

Аннотация

Цирконий-марганцевый композитный сорбент был исследован в качестве адсорбента для удаления мышьяка из питьевой воды. Проведена серия опытов для определения оптимальной дозы адсорбента. Было исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента. Была исследована кинетики адсорбции мышьяка для определения времени установления равновесия для процесса адсорбции. Экспериментальные данные As (III) и As (V) соответствуют подобранной модели псевдо-второго порядка. Определена адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента путем построения и исследовался изотермы адсорбции. По величине коэффициентов регрессии (R2) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции как для As(V), так и для As (III). Максимальная адсорбционная емкость, рассчитанная из уравнения Ленгмюра, составляет 16,8 мг/г для As (III), и 113,9 мг/г для As (V). Также было исследовано влияние присутствия других анионов на процесс адсорбции, таких как SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и Cl^-.

Ключевые слова: Мышьяк, цирконий-марганцевый композитный сорбент, адсорбция, питьевая вода.

1. Введение

Загрязнение природной воды мышьяком является проблемой во всем мире. В настоящее время многие страны сталкиваются с этой проблемой, среди них США, Китай, Чили, Бангладеш, Тайвань, Мексика, Аргентина, Индия и другие [1, 2]. Таким образом, миллионы людей подвергаются огромному риску для здоровья из-за высокой токсичности мышьяка.

Содержание мышьяка в грунтовых водах разных стран варьируется и может достигать сотен (например, США, Чили, Мексика) и тысяч (например, Бангладеш, Индия, Аргентина) мкг As/л. Предельно допустимая концентрация мышьяка в питьевой воде составляет 50 мкг/л. Рекомендуемое Агентством по охране окружающей среды США и Всемирной организацией здравоохранения значение составляет 10 мкг/л [3].

Мышьяк внесен в список опасных материалов и является канцерогеном (приводит к раку легких и кожи). Отравление мышьяком может привести к поражениям кожи, гиперкератозу, раку кожи, заболеваниям печени и т.д. [2].

Мышьяк существует в нескольких валентных состояниях. Валентность мышьяка играет важную роль в его поведение и токсичность в водной системе. Согласно Национальной академии наук США, As (III) считается более токсичным, чем As (V). Трехвалентный мышьяк в 60 раз более токсичный, чем пятивалентный. Неорганические соединения мышьяка в 100 раз более токсичны, чем органические [1-4].

Традиционными технологиями удаления мышьяка, являются: коагуляция, электро-коагуляция, мембранная фильтрация, адсорбция и др. Удаление As (III) является более сложным, чем As (V). Для достижения более высокой эффективности удаления As (III),

процессы очистки обычно включают в себя стадию предварительного окисления арсенита в арсенат.

Одним из наиболее эффективных способов удаления мышьяка является адсорбция, которая может быть использована не только в промышленных масштабах, но и в домашних хозяйствах. Последний фактор является очень важным, потому что в основном проблема мышьяка загрязненных вод возникает в районах, не имеющих централизованных систем питьевого водоснабжения. Кроме того с помощью адсорбции в одновременно возможно удаление как As (III), так и As (V) без предварительной обработки [5, 6].

В качестве сорбентов для удаления мышьяка часто используются активированный уголь, оксиды и гидратированные оксиды металлов. Многие из них не используются в чистом виде из-за низкой прочности, низкой селективности в отношении ионов As (III) или высокой стоимости. Обычно используются материалы, основанные на оксидах железа и алюминия. Но они имеют достаточно низкую емкость по отношению к арсениту, а в случае железа, обладают низкой прочностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред, что снижает их области применения.

Гидратированный оксид циркония имеет уникальную селективность по отношению к многовалентным анионам (например, арсенатам, арсенитам фосфатам, боратам, карбонатам, хроматам, молибдатам) за счет гидроксил-гидратного покрытия и положительного поверхностного заряда. Кроме того, гидратированный оксид циркония устойчив к воздействию кислот, щелочей, окислителей и восстановителей, что выгодно выделяет его на фоне других материалов для удаления мышьяка.

Для улучшения сорбционных и физико-химических свойств адсорбентов используют бинарные композитные составы [4, 7].

2. Методы и материалы

2.1 Материалы

Сорбент был синтезирован следующим способом: исходный раствор солей ($ZrOCl_2$, $MnCl_2$) с концентрацией металла С (Me)=1М смешивают при молярном соотношении Zr:Mn = 10:1. Смесь нагревают до 100°С в присутствии мочевины при молярном соотношении Me:$CO(NH_2)_2$ = 1:3. Полученный в результате золь добавляют по каплям в двухслойный раствор (масло и щелочь), для формирования гелеобразной структуры.. Гранулы гидроксида металла промывают деионизированной водой и сушfn при 200°С в течение 24 ч.

Растворы мышьяка были приготовлены с концентрацией 4 г/дм^3. $Na_2HAsO_4 \times 7H_2O$ использовался для приготовления раствора пятивалентного мышьяка, а Na_2AsO_2 – для трехвалентного. Образцы загрязнённой воды с необходимыми концентрациями приготовлены путем смешивания исходных растворов с водопроводной водой.

2.2 Эксперименты

Проведена серия экспериментов для определения оптимальной дозы адсорбента: в стеклянных банки, содержащие 250 мл загрязненной мышьяком воды загружали необходимую дозу адсорбента: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 г. Образцы перемешивались в течение 18 часов на магнитной мешалке при комнатной температуре.

Были проведены исследования изотермы адсорбции. Исходные концентрации растворов варьировались от 100 до 300 мкг/л. Эксперимент проводился следующим образом: 0,05 г адсорбента помещают в стеклянные банки и заливают 250 мл загрязненной мышьяком воды. Растворы перемешивались в течение 18 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре.

Для изучения влияния сосуществующих в воде анионов в пробы воды объемом 250 мл с концентрацией от 100 до 300 мкг/л были добавлены анионы SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и Cl^-.

Концентрация сосуществующих анионов 1 ммоль/л. Количество адсорбента в каждой пробе 0,05 г. Растворы перемешивают в течение 18 ч при комнатной температуре.

Было проведено кинетическое исследование. В каждом опыте 0,05 г адсорбента загружали в стеклянный сосуд и добавляли 250 мл исследуемой воды (концентрации мышьяка 100 мкг/л). Пробы воды перемешивают в течение различного времени: от 0,5 до 18 ч.

С целью изучения влияния pH на процесс адсорбции в пробах воды (100 мкг As/л) объемом 250 мл регулировали начальное значение pH в интервале от 4 до 10 путем добавления HCl и NaOH.

2.3 Аналитические методы

Содержание мышьяка определялось при помощи масс-спектрометрии (масс-спектрометр Agilent 8800 ICP-MS).

Данный анализ дает общее содержание мышьяка в воде (As(III) + As(V)). Поэтому для определения концентрации ионов необходимо пропустить 200-250 $см^3$ исследуемого образца воды через ионообменную колонку (смола Dowex 21K XLT). При этом As(V) сорбируется смолой, а As(III) остается в растворе.

Таким образом, получают два образца для анализа на масс-спектрометре: один даст общее содержание мышьяка As(tot) (до ионного обмена), другой – содержание As(III) (после ионного обмена). Концентрация As(V) определяется по разнице:

$$As(V) = As(tot) – As(III).$$

3. Результаты

3.1 Влияние дозы адсорбента

Эффективность удаления мышьяка возрастает с увеличением количества адсорбента. Хотя эффективность удаления изменяется не существенно: от 97,5% ($m_{адс}$ = 0,05 г) до 99,6% ($m_{адс}$ = 0,3 г) (рис. 1). Таким образом, даже наименьшее количество сорбента $m_{адс}$ = 0,05 г обеспечивает очень высокую степень очистки, а остаточное содержание общего мышьяка составляет 2,9 мкг/л, что соответствует стандартам ВОЗ по концентрации мышьяка в питьевой воде.

Для дальнейших экспериментов выбрана доза адсорбента 0,05 г.

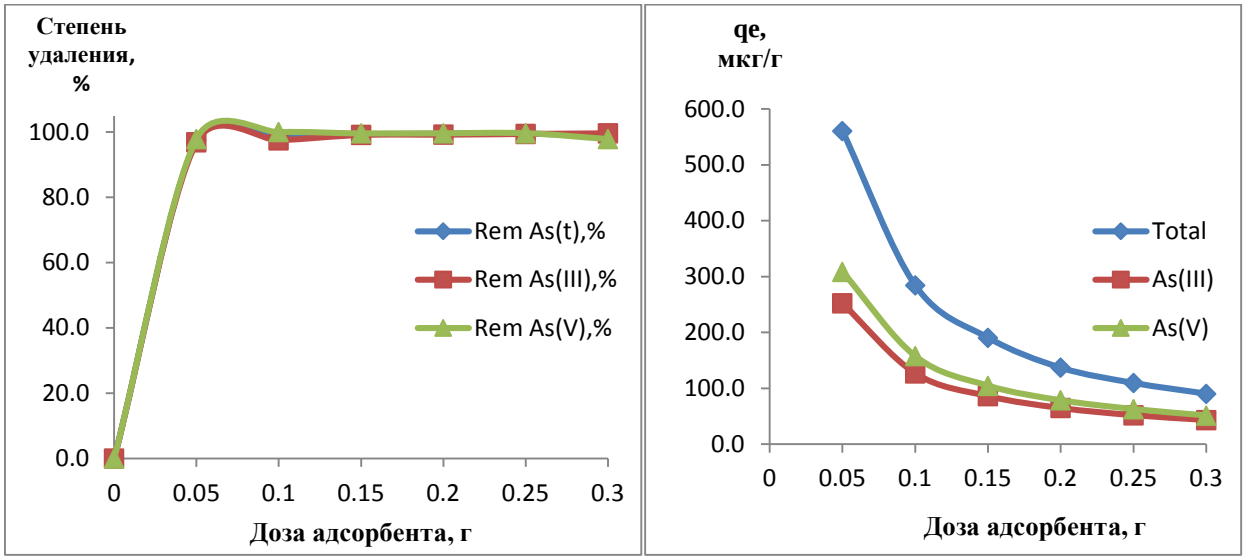


Рисунок 1. Влияние дозы адсорбента на степень удаления мышьяка.

3.2 Влияние pH

Было исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента.

Влияние pH на адсорбцию As (III) и As (V) показано на рис. 2.

pH играет важную роль в адсорбционных процессов, так как свойства поверхности адсорбентов и то, в виде какого соединения присутствует мышьяк, сильно зависит от величины pH воды [5, 7, 8].

Как видно из графика, самая высокая степень очистки была достигнута при pH < 5.

As(III) и As(V) могут сосуществовать в растворе в течение всего процесса за счет окислительно-восстановительных реакций. При pH > 7,5 поверхность адсорбента положительно заряжена и, таким образом, привлекает доминирующие ионы As (V), что способствует более высокой эффективности удаления в этом диапазоне pH.

Значение pH в процессе существенно не изменяется при начальном pH от 6 до 8. Степень удаления мышьяка выше 95%. Остаточное содержание общего мышьяка не превышает 4,6 мкг As /л

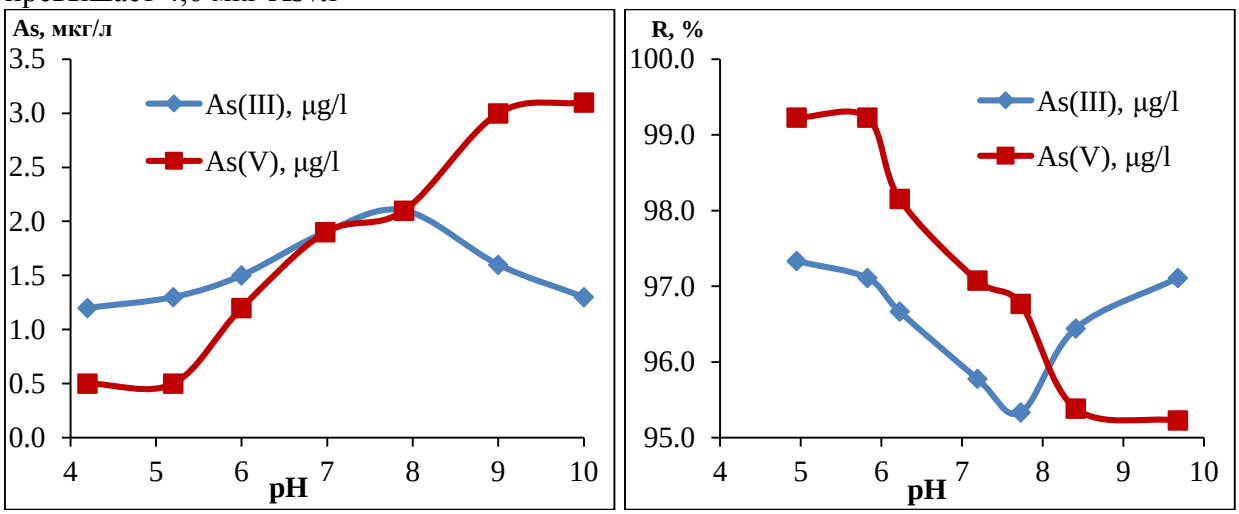


Рисунок 2. Влияние pH на адсорбцию As(V) и As(III).

3.3 Кинетика адсорбции

Исследована кинетика адсорбции мышьяка с целью определения времени установления равновесия для процесса адсорбции. Рисунок *3а* показывает изменение количества адсорбированного мышьяка в зависимости от времени контакта.

Процесс адсорбции может быть разделен на два этапа. На первом этапе скорость адсорбции высока, и в течение 1 часа была достигнута эффективность удаления для обоих As (III) и As (V) более 80%, хотя адсорбция As (V) произошло быстрее, чем As (III).

После 12 часов эффективность удаления была более 96%, как для As (III) и As (V). Для обоих As (III) и As (V) экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка.

Кинетическая модель псевдо-второго порядка для моделирования кинетики (рис. 3б).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \qquad (1)$$

k_2 – константа скорости реакции псевдо-второго порядка (г/(мг мин)); q_e и q_t – количество вещества, адсорбированного в момент равновесия, и в любое время t (мг/г) соответственно [8].

Параметры кинетики приведены в таблице 1. Значения коэффициентов регрессии (R2) показывают, что экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка.

Значение k_2 для адсорбции As (V) выше, чем для адсорбции As (III) при тех же экспериментальных условиях,. Это говорит о том, что удаление As (V) было быстрее, чем As (III) [8].

Таблица 1 Кинетические параметры адсорбции As (V) и As (III)

	qe [µg/g]	k_2 [g/(mg*min)]	R2
A(III), µg/g	271,7391	0,294483	0,9999
A(V), µg/g	317,4603	1,130125	0,9999
A(total), µg/g	588,2353	0,242653	0,9999

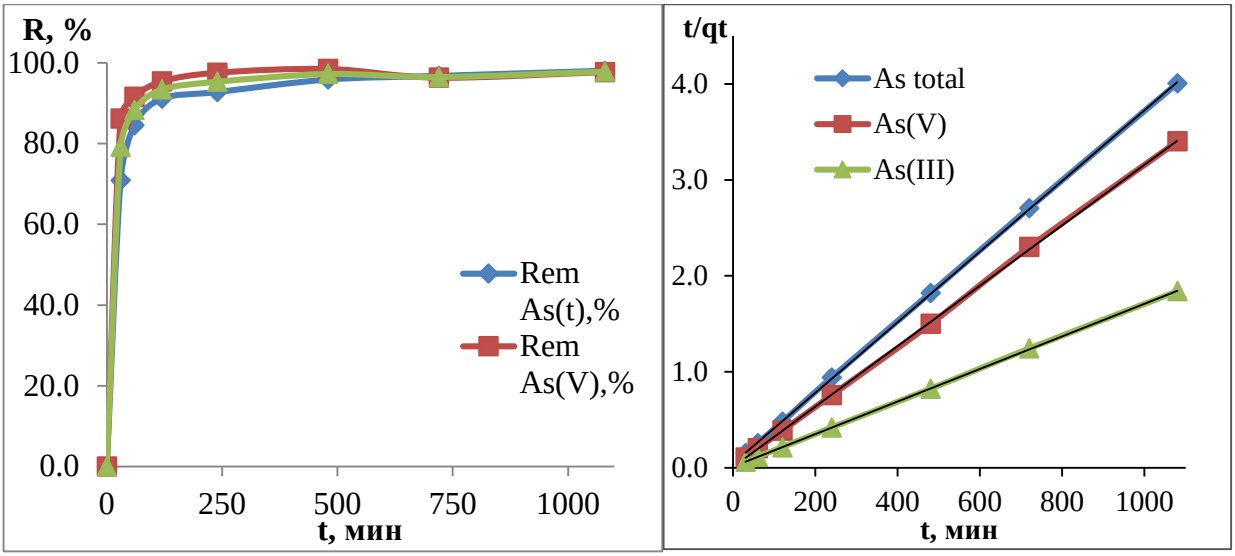


Рисунок 3. Кинетика адсорбции мышьяка

3.4 Изотерма адсорбции

Адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента определена путем изучения изотермы адсорбции. Концентрация исходного раствора изменялась от 100 до 300 мкг As/л.

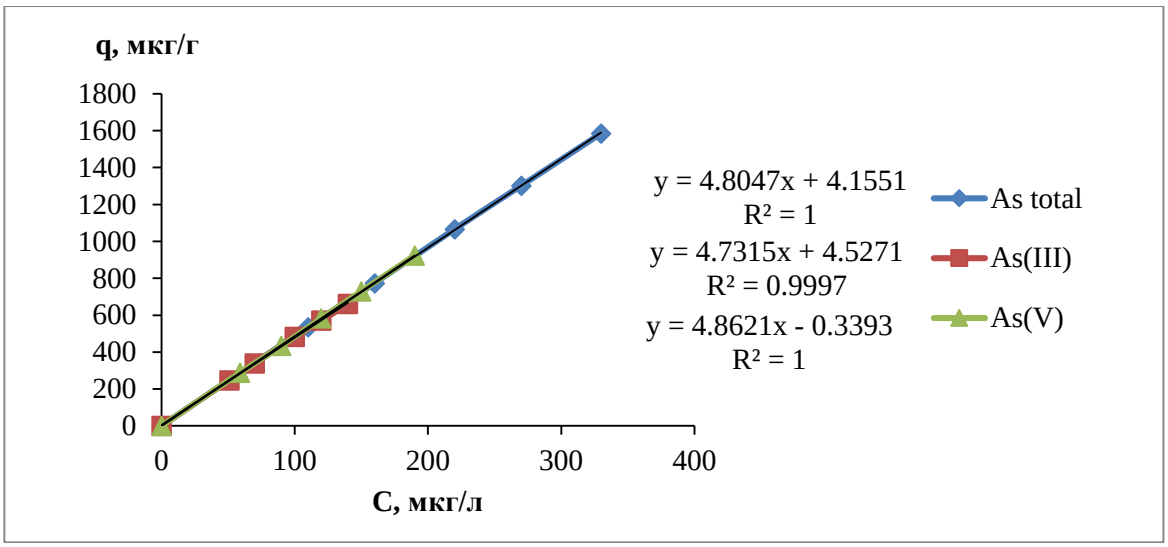
Модели Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания изотермы адсорбции (см. рис. 4 а, б, в), которые описываются следующими уравнениями соответственно:

$$q=KC; \qquad (2)$$

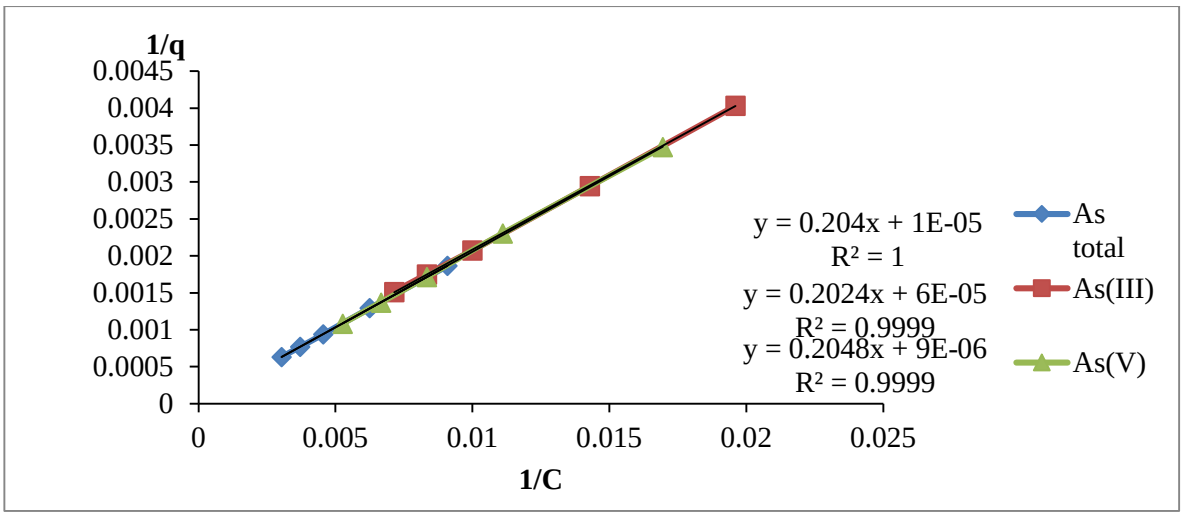
$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m b}\cdot\frac{1}{C_e}+\frac{1}{q_m} \quad ; \qquad (3)$$

$$lnq_e=\frac{1}{n}lnC_e+lnK; \qquad (4)$$

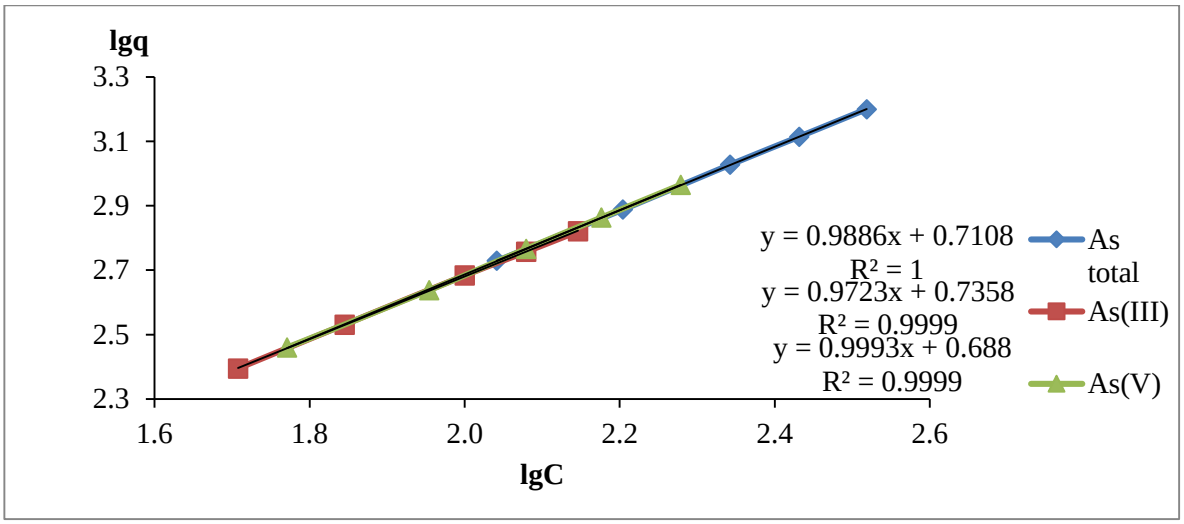
где q_e – это количество мышьяка, адсорбированного в равновесии (мг/г), C_e – равновесная концентрация адсорбата (мг/л), q_{max} и b – максимальное адсорбционная емкость и константа адсорбции, соответственно, константа Фрейндлиха K и $1/n$ – адсорбционная способность и интенсивность адсорбции соответственно [9, 10].



а



б



в

Рисунок 4 Изотермы адсорбции Генри (а), Ленгмюра (б) и Фрейндлиха (в)

Параметры адсорбции, рассчитанные исходя из изотерм, представлены в таблице 2. По величине коэффициентов регрессии (R2) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции As(V) и As(III).

Константы адсорбции As (III) и As (V) различаются несущественно. Это означает, что для As (III) и As (V) процесс адсорбции протекает одинаково.

Максимальные адсорбционная емкость, рассчитанная из уравнения Ленгмюра составляет 16,8 мг/г для As (III) и 113,9 мг/г для As (V).

Таблица 2 Параметры изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха

As species	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель	
	qm, mg/g	b	R2	k	n	R2	k	R2
As(total)	76,68712	0,0639206	1	0,7108	1,01215	1	4,8047	1
As(III)	16,80672	0,2940304	0,9999	0,7357	1,02881	0,99986	4,7315	0,9997
As(V)	113,8952	0,0428613	0,9999	0,688	1,001	0,9999	4,8621	1

3.5 Влияние сосуществующих анионов

В природной воде присутствует много компонентов, некоторые из них могут конкурировать с мышьяком за доступные места адсорбции или взаимодействовать с самим мышьяком и, таким образом, снижать эффективность удаления мышьяка.

Исследовано влияние присутствия других анионов, таких как SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и Cl^- при концентрации анионов 1 ммоль / л. Результаты представлены на рис. 5.

Эффективность удаления мышьяка снизилась незначительно. Хотя карбонат-анион оказал большее влияние на процесс адсорбции, особенно As (V) по сравнению с анионами сульфата и хлора. Это может быть вызвано борьбой за центры адсорбции между карбонатом и ионами мышьяка [8, 11].

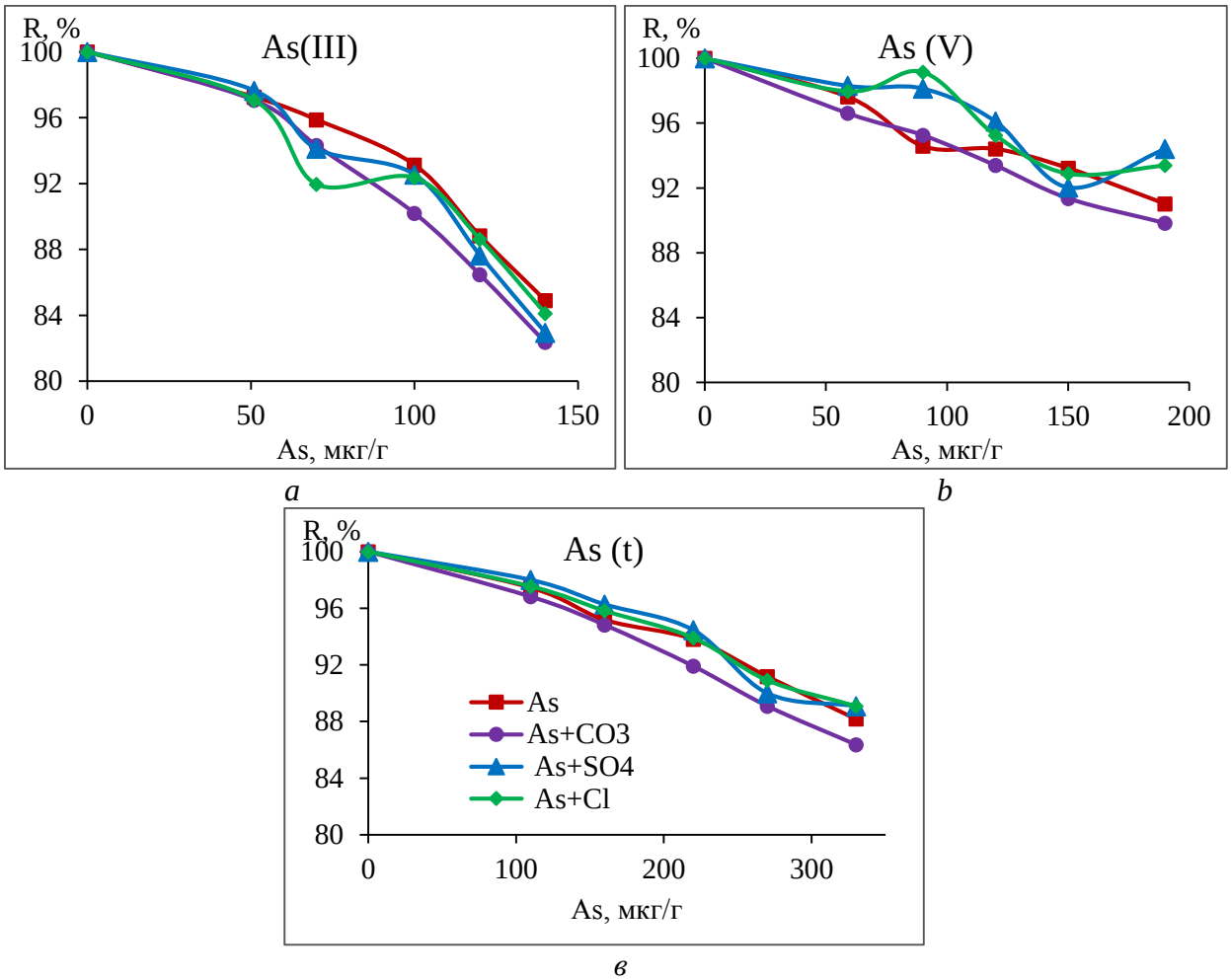


Рисунок 5 Влияние сосуществующих анионов на степень удаления As(V) (*а*), As(III) (*б*), общего мышьяка (*в*).

4. Выводы

Цирконий-марганцевый композитный сорбент был исследован в качестве адсорбента для удаления мышьяка из питьевой воды.

Проведена серия экспериментов для определения оптимальной дозы адсорбента. Исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента. Самая высокая степень очистки была достигнута при pH < 5. Степень удаления мышьяка выше 95%. Остаточное содержание общего мышьяка не превышает 4,6 мкг As/л. Исследована кинетика адсорбции мышьяка. В течение 1 часа адсорбировано более 80% As (III) и As (V), хотя адсорбция As (V) прошла быстрее, чем адсорбция As (III). Для обоих As (III) и As (V) экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка. Значение k_2 для адсорбции As (V) выше, чем для адсорбции As (III) при тех же экспериментальных условиях,. Это говорит о том, что удаление As (V) было быстрее, чем As (III).Адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента определена путем изучения изотермы адсорбции. Модели Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания изотермы адсорбции. По величине коэффициентов регрессии (R2) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции As(V) и As(III).Исследовано влияние присутствия посторонних анионов, таких как SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и Cl^-.Эффективность удаления мышьяка снизилась незначительно. Хотя карбонат-анион оказал большее влияние на процесс адсорбции по сравнению с анионами сульфата и хлора.

Список литературы

C. K. Jain, I. Ali, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, Wat. Res.Vol. 34, No. 17, (2000) 4304±4312,

M. Karim, Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, Wat. Res.Vol. 34, No. 1(2000) 304±310,

B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, Talanta 58 (2002) 201– 235

G. Zhang, A. Khorshed, J. Paul Chen, Journal of Colloid and Interface Science 397 (2013) 137–143

Y. Zheng, L. Yu, D. Wu, J. P. Chen, Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium–manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism, Chemical Engineering Journal 188 (2012) 15 – 22

M. Avilés, S.E. Garrido, M.V. Esteller, J.S. De La Paz, C. Najera, J. Cortés, Removal of groundwater arsenic using a household filter with iron spikes and stainless steel, Journal of Environmental Management 131 (2013) 103 – 109

D. Mohan, C. U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 1–53

J. Wang, W. Xu, L. Chen, X. Huang, J. Liu, Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water, Chemical Engineering Journal 251 (2014) 25–34

Y. Ma, Y. Zheng, J. P. Chen, A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: Synthesis, characterization and performance, Journal of Colloid and Interface Science 354 (2011) 785–792

S. Mandal, M. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), Water Resources and Industry 4 (2013) 51–67

Y. Zheng, L. Yu, J. P. Chen, Removal of methylated arsenic using a nanostructured zirconia-based sorbent: Process performance and adsorption chemistry, Journal of Colloid and Interface Science 367 (2012) 362–369

The investigation of Bromphenol blue removal from water by solvent sublation

O. Kulesha*, T. Obushenko, N. Tolstopalova, I. Astrelin

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute» 37, Peremohy Av., Kyiv, Ukraine, 03056

* Corresponding author. E-mail: rektif-32m@ukr.net

Abstract

In this research which complements the previously published works of this team on dyes removal, solvent sublation was employed in order to remove such dyestuff as Bromphenol Blue from simulated effluents. The aim of the work was to study the main principles of Bromophenol blue removal from water by solvent sublation. Bromophenol blue (BB), an anionic dye, was removed from aqueous solution by solvent sublation of a BB – hexadecyl-pyridium-chloride (HPC) complex (sublate) into isopentanol. The effects of the following parameters on the solvent sublation were experimentally studied: the molar ratio of HPC to BB, pH of the aqueous phase, the removal process duration, type of organic solvent and the size of bubbles generated in the sparger. By making second order central composite orthogonal design and deriving mathematical model with the aid of MS Excel 2003 it was found that satisfied efficiency of depicted process can be attained in a case of carrying it out under the following optimum conditions: temperature 10°C, surfactant/dye molar ratio 1.94:1; process duration – 15.3 min. The check of model adequacy proved that it can accurately describe the process and can be used for further simulations. According to obtained results the highest level of BB elimination reached within the experiment was equal to 97.5%.

Аннотация

Представленые результаты являются логическим продолжением исследований по флотоэкстракционному извлечению красителей на примере модельных растворов бромфенолового синего (БС). Целью данной работы было изучение основных закономерностей удаления БС флотоэкстракцией. БС, анионный краситель, извлекался из водного раствора флотоекстракцией комплекса БС–хлорид гексадецилпиридиния (сублат) в изопентанол. Экспериментально было исследовано влияние на флотоекстракцию следующих параметров: мольное соотношение ПАВ:БС, pH водной фазы, длительность процесса извлечения, природа органического растворителя и размер сгенерированных пузырьков. Путем построения центрального композиционного ортогонального плана второго порядка и выводом математической модели с помощью MS Excel 2003 было определено, что удовлетворительная эффективность описанного процесса может быть достигнута в случае проведения его при таких оптимальных условиях: температура 10 ^{o}C, мольное соотношение ПАВ:БС = 1,95:1, продолжительность процесса – 15,3 мин. Проверка адекватности модели подтвердила, что она удовлетворительно описывает процесс и может использоваться в дальнейших исследованиях. Согласно полученным результатам, самая высокая степень извлечения БС, достигнутая в ходе эксперимента, равна 97,5%.

Keywords: Dye, bromphenol blue, hexadecyl-pyridium chloride, mathematical model, solvent sublation, spectrophotometry.

Introduction

It's well-known that water is a unique substance which extinction will cause the death of every living organism. Despite the key role of water in the human life these days the worsening of nature water quality is increasing rapidly. Annually around 450 m^3 of effluent, containing wide range of pollutants, is discharged directly into the rivers and other surface water basins. More than a half of this amount doesn't undergo any effective pretreatment.

Unfortunately Ukraine doesn't remain beyond this ecological problem, moreover, it endures its exacerbation phase. According to international standards, mainly all of our big rivers and their tributaries, belong to the category of polluted or highly polluted waters. There are numerous rivers where the content of one or several impurities exceeds the maximum allowable concentration (the M.A.C.) in dozens of times, for example, the Dnipro, the Desna, the Styj River, the Siverskyj Donets and others.

The accumulation of toxic effluent components is a considerable hazard to water resources potential of the country. It particularly relates to waste water pollutants belonging to II-IV hazard classes such as organic dyes and diluents.

The main sources of water pollution by dyes are the following: textile industry, chemical plants, cellulose and paper industry and pharmaceutical industry. It is assumed that during dye production the loss of target product is nearly 1–2% and in the case of dye usage 1–10% loss occurs. For reactive dyes, this figure can be about 4% (Forgacs et al., 2004). Perhaps, this is caused by dye dilution in the water used for its synthesis and the amount of such water is enormous: it takes approximately 100 – 225 tons of water to produce 1 ton of dye (Nesterova, 2010).

Textile industry also stands out, as it yields a large amount of effluents. It is estimated that about 10-15% of dyes are released into processing water during different procedures (L and V.P., 2010).

So it's obvious that the discharge of such raw effluent into the surface water entails high-level pollution thus in natural water dyes concentrations highly exceed affordable limits (0.05 – 0.25 мg/l).

Due to complicated chemical structure of synthetic dyes they can't be biochemically decomposed in aqueous systems therefore local treating plants are not able to cope with this problem. Synthetic dyes are also extremely hazardous pollutants of natural environment due to the effect of potentiation. As a consequence, the result of such interactions is often unexpected.

Entering the environment dyes easily colour the water and the surrounings consequently causing unfavorable estetic impression, worsening water organoleptic properties. In addition, dyes can significantly effect the photosynthesis ability of the water inhabitants by decreasing water transparency. Dyestuff can be toxic for some flora and fauna species because of aromatic rings and chlorine substituents in their structure (L and V.P., 2010). This can lead to total extinction of water living organisms, self-treatment processes disruption and human intoxication.

Hence synthetic dyes can cause significant environmental pollution and bring a serious risk factor for human diseases too.

There are different methods of wastewater treatment that provide either elimination or destruction of dyes such as: chemical processes (the use of Fentons reagent, ozonation, photocatalytic decolourization, electrochemical destruction), physical treatments (adsorption, membrane filtration, ion exchange, electrokinetic coagulation, etc.) and microbiological

decomposition (Robinson et al., 2001). However all these techniques are often too expensive for applying, ineffective or produce much sludge. Therefore the search for more effective, inexpensive and low-waste method for dyes remediation from water still remains actual.

In this case solvent sublation is a good alternative. In this special adsorptive bubble separation non-foaming technique some organic solvent placed on the top of aqueous phase is used to collect the sublate adsorbed on the bubble surfaces of an ascending gas stream. This method, with its advantages of simultaneous separation and concentration, has recently attracted much attention in many fields. Based on the previous reports and recent researches the following advantageous of solvent sublation can be outlined:

1) high separation efficiency;
2) high concentration coefficient;
3) low dosage of organic solvent;
4) soft separation process;
5) simple operation and equipment (Bi et al., 2010).

Moreover, this technique provides the possibility of the further dye recovery after its elimination.

The objective of this research was to investigate the main principles of Bromphenol blue remediation from water by solvent sublation technique.

To rich this goal the next tasks had to be completed:

1) to study major parameters and their influence on the solvent sublation process;
2) to build a mathematical model that could adequately describe the process;
3) to determine optimum conditions which could assure attaining satisfactory results.

Materials and methods

The scheme depictured below was used to carry out solvent sublation process (Fig.1).

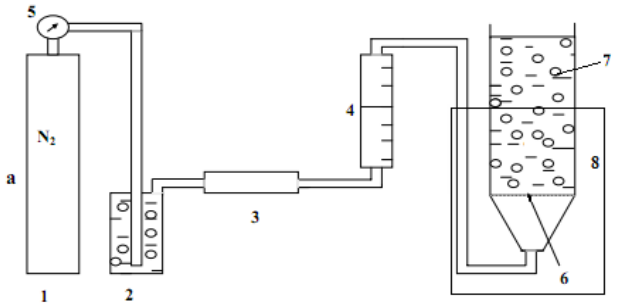


Figure 1 Flowsheet of the experimental unit

1 – gas cylinder; 2 – humidifier; 3 – filter; 4 – gas flow rate; 5 – pressure meter; 6 – Schott filter; 7 – solvent sublation column; 8 – thermostat.

The solvent sublation process took place in glass column 7. It was 42 cm in length with an initial diameter of 3.3 cm and had 2 access ports. The gas bubbles were generated in a Schott filter of 16 μm porosity. Changing the porosity of the gas sparger (16, 40,100 and 160 μm), different bubble sizes were also created, thus altering the surface area of gas bubbles. Compressed nitrogen was supplied by the gas cylinder 1 and moved through the humidifier and the filter to the bottom of the solvent sublation column. Gas rate was measured by flow rate meter 4. Thermostat was used to maintain system temperature near the desired setpoint.

To obtain dye concentration in the aqueous phase, the sample solution was withdrawn from the top access port for analysis.

Reagent-grade HPC was used as a collector without further purification. Reagent grade BB and the other reagents were all analytical grade.

For the solvent sublation running, HPC was added to the sample solution (250 mL) to form the dye-surfactant complex; the solution containing 1.5 10^{-5} mol/L (10 mg/l) BB was poured into the sublation column; and 5 mL isopentanol was added immediately; then the timer was started and the samples of aqueous solution were taken for analysis at a specified times.

The pH of the solution was measured with a pH-meter Portlab 102. UV- visible spectra of the sample solutions were measured with a scanning spectrophotometer Portlab 501 at the maximum peak of 588 nm.

Results and discussion

Parameters influencing the solvent sublation process can be classified as those, that effect the aqueous and organic solutions and those, which are operational factors. Parameters of the first group are: aqueous phase composition (pH, ionic strength, presence of various species), organic phase composition (organic solvent: type and volume, presence of different additives). The operational parameters are: gas flow rate and temperature.

pH of the aqueous solution is a very important factor because it determines the presence of ionic species, which are involved in solvent sublation process. Such processes as hydrolysis, complex formation and precipitation of insoluble substances are governed by pH values of aqueous solutions.

The presence of surfactant is also very important factor for solvent sublation because usually it makes extracted ion-pairs more hydrophobic. In addition, surfactants tend to reduce the surface tension of aqueous solution and decrease the size of bubbles generated in the sparger (Sobianowska et al., 2009/2010).

Hexadecyl-pyridium-chloride (HPC) was used as the surfactant in all cases because it showed high efficiency in the process of BB removal by solvent sublation during previous researches.

It’s known, the higher sublate solubility in organic layer is the, bigger efficiency of dye removal is obtained. In this research different organic compounds were investigated to find out the proper one.

One of the crucial parameters is mean bubble radius that is formed by Schott filter.

Gas flow rate is also an important factor for solvent sublation process. According to previous publication (Lu et al., 2001), the increase of gas flow rate enhanced the removal efficiency due to mass transfer intensification. Therefore in this study the experiment was conducted under the maximum permitted gas flow rate condition (50 sm^3/h). At higher gas flow rates, the oil-water interface can be drastically disrupted and some drops of the top organic layer can return back to solution.

The effect of process duration on solvent sublation

Dye concentration in the aqueous phase was measured every 5 minute for 30 minutes. As graph shows (Fig. 2) the optimum process duration was equal to 15 minutes with 97.5% BB removal accordingly.

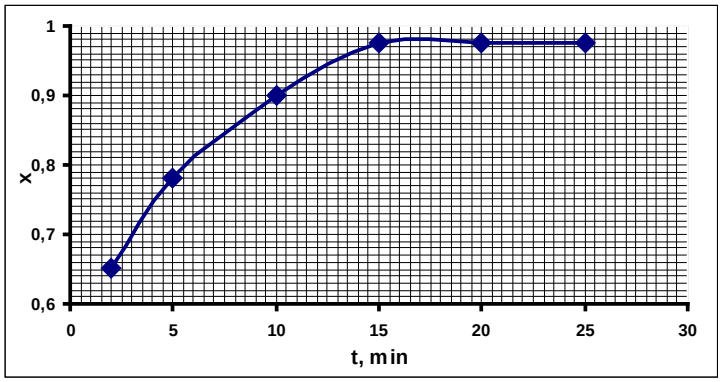


Figure 2 The variation of BB removal efficiency in dependence on the elapsed time. HPC:BB (mole ratio) 2:1, pH 1,1, pore diameter 16 μm.

The effect of the molar ratio of HPC to BB on solvent sublation

HPC together with BB formed hydrophobic complex that interacted with gas bubbles. Then hydrophobic compound was levitated on a bubble surface to the top of an aqueous column where it encountered a solvent layer (isopentanol) to which the material was transferred as the bubbles moved through the solvent layer.

Results of this experiment are shown below (Fig.3).

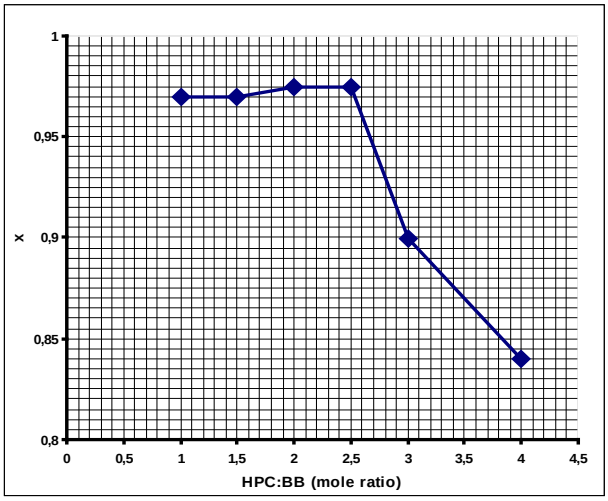


Figure 3 The dependence of BB removal efficiency on the molar ratio of HPC to BB. pH 1,1.

The graph shows that molar ratio HPC:BB 2:1 caused the highest dye remediation equal to 97.5% providing the lowest residual dye concentration in the water. The range of molar ratios HPC: BB from 1:1 до 1,5:1 didn't represent affordable results, perhaps due to incomplete formation of a dye-surfactant complex. When the ratio was higher than 2:1, the rate of solvent sublation was smaller and the removal efficiency was lower, presumably due to the competition of excess surfactant ion with the dye-surfactant complex for the bubble surface.

Large excess of surfactant can also cause the emulsification of the isopentanol thus the dye-surfactant complex in the isopentanol can constantly be dispersed back into the solution and the separation efficiency can decrease greatly (Lu et al., 2001).

The effect of organic solvent nature on the process effectiveness

Within this research the influence of such organic frame particularities as carbon chain length and the degree of branching in the carbon chain was investigated. The next compounds were used as the organic solvent: n-pentanol, isopentanol, 1-hexanol, 1-octanol and 2-octanol (Fig.4).

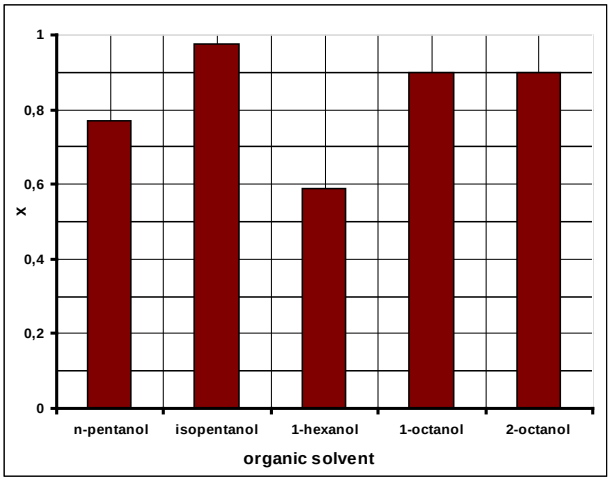


Figure 4 The variation of BB removal efficiency in dependence on the organic solvent type. HPC:BB (mole ratio) 2:1, pH 1,1, pore diameter 16 μm.

The diagram shows that the highest BB removal equal to 97.5% was achieved by the use of isopentanol as an organic solvent. So, according to attained results, the branching of the carbon chain influenced the treatment process in the positive way, and the effect of normal structure of the carbon chain is diametrically different. For example, in the case of n-pentanol BB removal is much lower and is equal to 77 %. The first possible reason lies in the fact that probably there is much better solubility of dye-surfactant complex in organic solvent with higher degree of branching in the carbon chain. And possible easier holding of big-sized sublate by branched carbon skeleton solvent is the other reason. In the case of using n-hexanol the lowest dye elimination was obtained.

However depicted tendency can't adequately describe the behaviour of solvents which have longer carbon chains, for example, 8 or more carbon atoms. In such case both 1-octanol and 2-octanol retained practically equal amounts of dye.

Therefore the degree of carbon chain branching didn't play any essential role there. Either of these two isomers attained 90% of BB removal, but this efficiency is lower than in the case of isopentanol. This can be explained by difficulties of the sublate solubility or retaining within the solvent layer characterised by more complicated skeleton.

The effect of the mean bubble diameter on the solvent sublation

As it was previously mentioned, the size of bubbles generated in the sparger is one of the key factors in solvent sublation. Attained results are shown in Fig. 5.

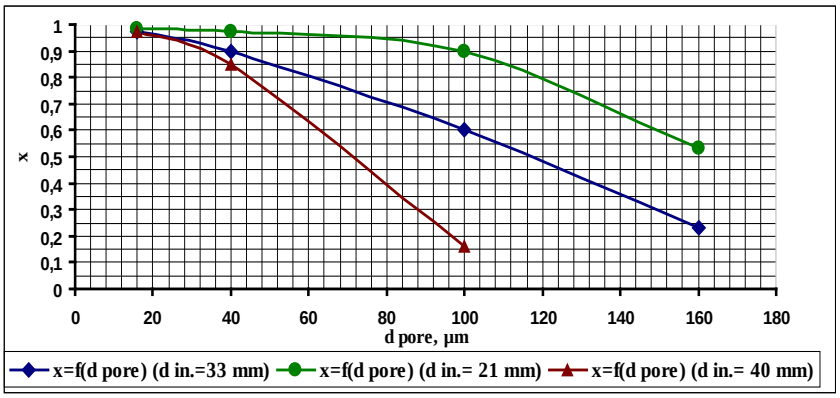


Figure 5 The variation of removal efficiency in dependence on the bubble size. HPC:BB (mole ratio) 2:1, pH 1,1.

The graphs show that the removal efficiency increased with the decrease the of generated bubble diameter. The highest recoveries were obtained for all three columns with initial diameters 21, 33 and 44 mm in the case of applying Schott filter of 16 µm porosity x = 98.5, 97.5 and 97.5% respectively. Attained data proved that the bigger pore size was, the lower remediation efficiency it caused and the worst results were obtained in the case of the most massive gas bubbles: x=53, 23, 16%.

Bubble size reduction caused the increase of the interfacial area per unit volume of air (3/r), thus the bubble residence time also extended because smaller bubbles had lower rise velocities. Smaller bubbles also enhanced mass transfer from the liquid phase to the bubbles due to very large surface area per unit volume of air.

According to the represented graphs (Fig. 5) the decrease of the column initial diameter intensified the removal process. This can be explained by higher retention time of the bubble in the system.

The effect of pH on solvent sublation

Despite the results of the previous reports (Lu et al., 2001; Sobianowska et al., 2009/2010) this research revealed that in the case of BB removal pH of the aqueous phase slightly influenced the process run.

The results of the experiment are represented below (Fig. 6). The graphs show that the increase of pH reduced treatment efficiency. At pH 12 the lowest BB removal was detected: x = 96% that corresponds to the residual dye concentration in water equal to 0.4 mg/dm^3.

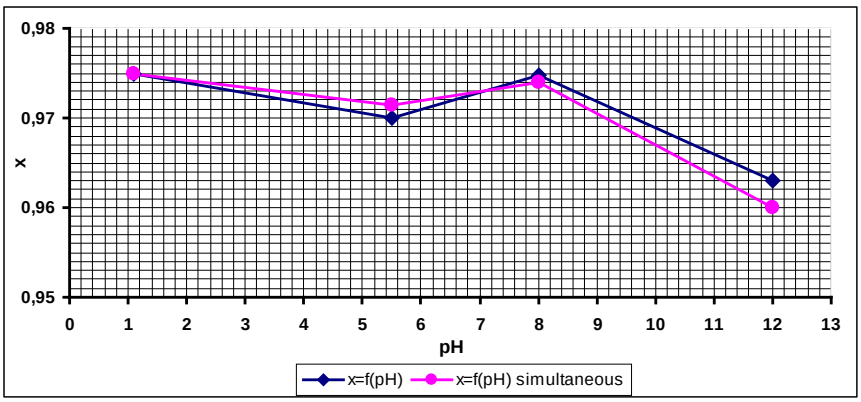


Figure 6 The dependence of the BB removal efficiency on the pH value. HPC:BB (mole ratio) 2:1, τ =15 min.

Such behaviour can be explained by equilibrium established in aqueous solution:

$$B + A^- \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} HA + BH^+ \rightleftarrows \left[HA - BH^+ \right], \quad (1)$$

where B represents the HPC; HA, dye – Bromphenol blue; A^-, the deprotonated anion of BB; BH^+, protonated HPC cation.

According to the equation (1) the increase of the acidic pH drives the equilibrium toward a larger concentration of BH^+, which easily binds with HA to form $\left[HA - BH^+ \right]$. By contrast, the increase of the basic pH drives the equilibrium toward a larger concentration of B, which does not easily form dye-surfactant complex.

In spite of slight effect of pH on the BB removal observed throughout the experiment, the most proper pH value for efficient treatment was pH 1.1. Because it assured the lowest value of residual dye concentration 0.25 mg/l.

Mathematical model deriving and the determination of optimum conditions

Central composite orthogonal design (second order) was selected to derive mathematical model with the aid of MS Excel 2003. The following model was obtained:

$$Y = 66{,}22 + 0{,}43 \cdot Z_1 + 6{,}79 \cdot Z_2 + 2{,}59 \cdot Z_3 - 0{,}06 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0{,}01 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0{,}13 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0{,}02 \cdot Z_1^2 - 2{,}11 \cdot Z_1^2 - 0{,}07 \cdot Z_3^2, \quad (2)$$

according to the next definition: Z_1 - temperature factor; Z_2 - surfactant excess factor; Z_3 – process duration factor.

By deriving mathematical model, represented above, it was found that the maximum efficiency of depicted process can be attained in a case of carrying it out under the following optimum conditions: temperature 10°C, surfactant/dye ratio 1.94:1; process duration – 15.3 min.

The check of the model adequacy proved that it can accurately describe the process and can be used for further simulations. The maximum relative standard deviation was equal to 4,7%.

Conclusions

To sum up, within this report contemporary state of water pollution problem, caused by synthetic dyes was analysed, covering the main methods that are typically used for dyes decomposition and remediation. Solvent sublation was proposed as an effective alternative.

The main principles of Bromophenol blue removal from water by solvent sublation were investigated. The following major parameters and their influence on Bromphenol blue removal from water were researched in detail: pH, type of organic solvent, the mean bubble diameter, gas flow rate and molar ratio of surfactant to dye.

Acidic pH, fine bubble radius had a positive effect on the removal efficiency. The increase of gas flow rate up to 50 sm^3/min also enhanced the treatment. The highest dye removal was obtained in the case of isopentanol used as the solvent. The initial dye concentration was 10 mg/dm^3.

The second order experiment statistical model was derived with the use of central composite orthogonal design. The check of model adequacy proved that it can accurately describe the process and can be used for further simulations. The maximum relative standard deviation was equal to 4,7%.

To assure attaining the maximum treatment efficiency the next optimum conditions were determined: temperature 10°C, surfactant/dye ratio 1,94:1; process duration – 15.3 min. It was found that the process should be conducted under such conditions: pH 1.1, solvent – isopentanol, Schott filter nominal pore size – 16 μm, molar ratio surfactant:dye – 2:1.

The recovery efficiency was 97.5% and the corresponding residual Bromphenol Blue content in the aqueous phase was equal to 0.25 mg/dm^3. Attained results can be used in further studies.

Attained results can be used in further studies.

References

Bi P., Dong H., Dong J. 2010 The recent progress of solvent sublation. Review. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2716 – 2725.

Forgacs E., Cserha T., Oros G. 2004 Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, **30**, 953 – 971.

Kontsevoy A., Astrelin I., Kontsevoy S. 2011 *Computer workshop on the subject "Research Methodology"*. NTUU "KPI", Kyiv.

Lu Y. Wang Y., Zhu X. 2001 The Removal of Bromphenol blue from Water by Solvent Sublation. *Separation Science and Technology*, **36** (16), 3763 – 3776.

Nesterova L., Saribekov H. 2010 The efficiency of the use of circulating water consumption systems in textile plants. *South-European Journal of Advanced Technologies*, **4/8** (46), 25-28.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. 2001 Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, **77**, 247 – 255.

Singh L., Singh V.P. 2010 Biodegradation of Textile Dyes, Bromophenol Blue and Congored by Fungus Aspergillus Flavus. *Environ. We Int. J. Sci. Tech.*, **5**, 235 – 242.

Sebba, F. 1962 Ion Flotation. *Elsevier*, New York.

Sobianowska K., Walkowiak W., Kozłowski C. 2009/2010 Principles and application of solvent sublation – a Review. *Ars Separatoria Acta*, **7**, 23 – 38.

http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0403-02

Improvement of plant availability of phosphates in coagulated sludge

A. Martsul[1]*, L. Manamperuma[2], H. Ratnaweera[2]

[1] Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13A, 220006 Minsk, Belarus
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: lena.martsul@gmail.com

Abstract

Nowadays wastewater sludge is regarded as a resource of phosphorus. Opposite to widespread approaches for the improvement of plant availability of phosphates, this study shows the results for the improvement of sludge quality at the step of its production. The possibility of partial substitution of inorganic coagulants by organic cationic polymers was studied. The experiments were carried out on synthetic wastewaters with high-medium-low concentrations of suspended solids and total phosphorus. Simultaneous and double types of dosing were applied. The results showed the substitution possibilities up to 46.5% at simultaneous type of dosing. The significant influence of cationic polymers was observed only in range of low coagulant dosages. The efficiency of double type of dosing was not detected.

Keywords: Cationic polymer**,** inorganic coagulant, phosphorus, substitution, wastewater treatment.

Introduction

Phosphorus is a key nutrient, which in sufficient amount provides normal vital activity and development of all living organisms. However, the excess amount of phosphorus in natural water resources, caused by discharges of wastewater or insufficiently treated wastewater, is a cause of eutrophication (Mainstone et al., 2002).

Nowadays at the majority of treatment plants a coagulation process is used for wastewater treatment. Such method provides high extent of phosphorus removal and guarantees efficient treatment of wastewater of different quality (Ebeling et al., 2003). High efficiency of treatment is achieved by the adjustment of coagulant dosage according to the inflow quality; however such approach usually requires addition of high coagulant dosages, which significantly deteriorates sludge value and reduces the possibility of its further use in agriculture.

On the other hand, the resources of mineral phosphorus are limited, and now wastewater sludge is increasingly regarded as a resource of valuable element (Cordell et al., 2011; Cassidy et al., 1998). Many research works are focused on finding ways to improve sludge quality in order to make contained in it elements available for plants. The most widespread approach is to treat sludge and transform bonded phosphorus into available form. So the sludge is regarded as a substrate which after several steps of transformation acquires new quality. The methods based on such approach are digestion, high temperature pyrolysis and chemical treatment of sludge (Hossain et al., 2011; Hargreaves et al., 2008). This requires significant energy consumption and the need for additional equipment.

The key difference of the approach used in this research work is that we tried to change the quality of sludge at the step of its formation. The amount of aluminium in sludge was reduced by partial substitution of coagulant by cationic polymer.

The results of reduction of required coagulant dosage by the use of organic polymers are represented in this paper.

Materials and Methods

We carried out experiments with model wastewaters and domestic wastewater from Lillestrøm WWTP. Compositions of synthetic wastewaters differed by phosphorus and suspended solids contents.

For the experiments with domestic wastewater we used outlet from biofilters before it entered secondary sedimentation tank.

The chemicals used were coagulants Kemira ALS (aluminium sulphate) and Kemira PAX XL-61 (prepolymerised aluminium coagulant) and in the experiments with domestic wastewater Kemira PIX-18 ($FeClSO_4$) was also used. The range of coagulant dosage variation included doses that were lower and higher than the optimum dose for each of the coagulants. In total, for each of coagulants we used five doses. The optimum doses were determined in the preliminary experiments.

As organic cationic polymers we have chosen FO 4350 and FO 4240. In the experiments we used 1g/l solutions of polymers. For each of the polymers the dosage range included values 1 mg/l, 3 mg/l and 5 mg/l.

The coagulation experiments were carried out at pH values (6,0 ±0,2) and (7,5±0,2). For the coagulation process to result in the desired pH value, we adjusted the initial pH of raw water depending on the coagulant dosages we added.

For the coagulation experiments we used jar-test apparatus (Kemira Flocculator 2000) with six beakers. The mode of mixing was: rapid mixing for 30 seconds, then slow mixing during 10 min followed by sedimentation for 15 min.

In the experiments we used simultaneous and double types of dosing of coagulant and polymer. While using simultaneous type of dosing, coagulant and organic polymer were added simultaneously to the jars at the beginning of rapid mixing. At the double type of dosing, for each polymer dose we used two beakers. At the first step the same dose of cationic polymer was added to the jars at the beginning of rapid mixing, and after sedimentation 500 ml of supernatant was taken from each of the beakers. Then, these collected samples were mixed together, making up 1l of supernatant. As the second step, a coagulant was added to the jar with supernatant. After sedimentation, we collected about 200 ml of supernatant and used it as a sample for further analysis.

We controlled suspended solids (SS), total phosphorus (T-P), ortho phosphates (O-P) and turbidity in the collected samples. Determination of residual SS content was done by gravimetric method. Residual T-P and O-P contents were measured according to standard ISO 6867/2004. Turbidity was measured by Hach 2100Q portable turbidimeter. The extents of SS removal and T-P removal were the main parameters by which the evaluation of treatment efficiency was done.

In order to reduce the number of required experiments while retaining the most important features, we made fractional factorial design of the experiment using UNSCRAMBLER program.

Results and Discussion

We have carried out experiments according to the experimental design. There was an obvious difference between results obtained with simultaneous and double types of dosing.

The results for simultaneous dosing of ALS and cationic polymers clearly show the difference in efficiencies of treatment achieved with addition of cationic polymers and without it. Although this difference changed with the synthetic wastewater type, in each case the lines depicting dependences of T-P and SS removal efficiencies on coagulant dosage had the same trend.

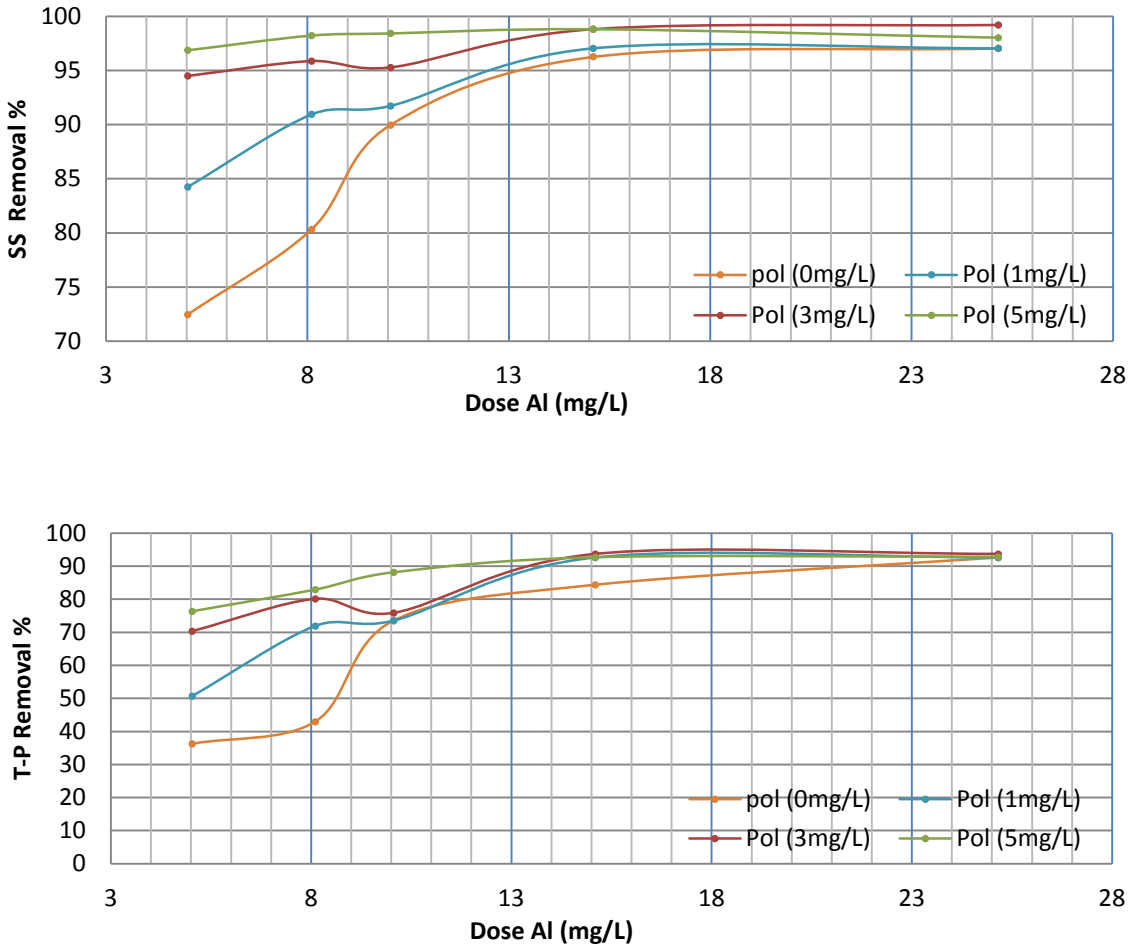


Figure 1 Influence of cationic polymer and ALS on SS (above) and T-P (below) removal in synthetic wastewater with high SS and high T-P content at pH 7.5.

As shown in the figure 1, at low coagulant dosages the highest efficiencies of treatment were achieved with the use of 3 mg/l and 5 mg/l of polymer. For example, to remove 80% of T-P was possible with 12 mg – Al/l, with 7 mg – Al/l combined with 5 mg/l of cationic polymer or with 8 mg – Al/l and 3 mg/l of polymer. It means that combination of inorganic coagulant with cationic polymer can significantly reduce required dosage of coagulant without any deterioration of treatment efficiency. In this particular case, the required dosage of coagulant can be 1.7 times lower if instead of coagulant use its combination with organic polymer. However, with the increase in coagulant dose, the positive effect of cationic polymers becomes insignificant.

Opposite to this, the results for PAX XL-61 show that influence of cationic polymers was insignificant during the whole range of coagulant dosages. In most of cases the difference in

treatment efficiencies was not more than 5 – 7%, and the addition of different dosages of polymer gave almost the same results.

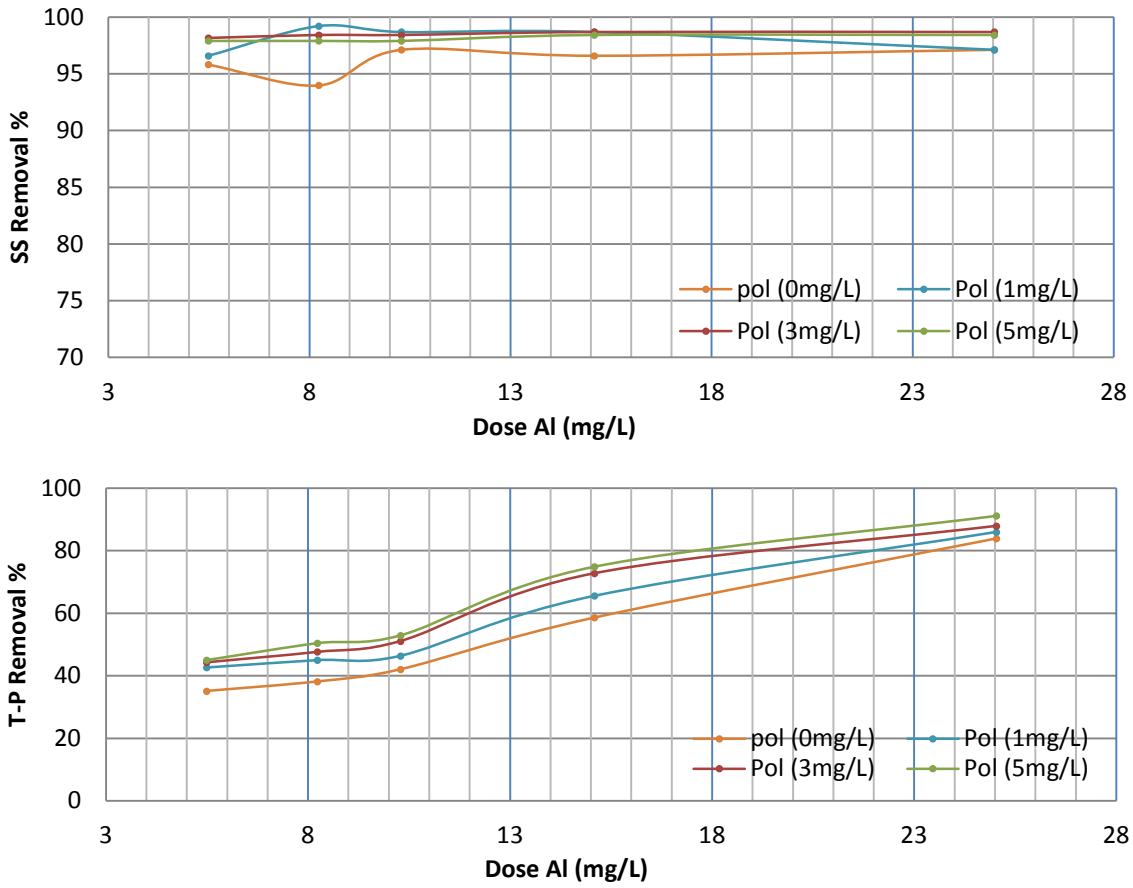


Figure 2 Influence of cationic polymer and PAX XL-61 on SS (above) and T-P (below) removal in synthetic wastewater with medium SS and medium T-P content at pH 6.0.

If to compare efficiencies of T-P and SS removals provided by ALS and PAX XL-61, it becomes clear that ALS is more effective for the removal of phosphates, while PAX XL-61 acts more like polymer and gives higher extents of SS removal.

For double type of dosing the situation was completely different because results were unstable and significantly differed one from another, so it was impossible to find a common function, suitable for explanation of all the obtained data. In order to have more accurate results, we decided to carry out each test in several replicates. However, this did not give any improvement because the results for the tests carried out under the same conditions differed up to 15 – 17%.

After analysis of the obtained data, we have proposed several factors that could contribute to such fluctuations in treatment efficiency. These factors could be the temperature of model water and the sampling method we used for taking supernatant from jars after coagulation. To evaluate the contribution of each of these factors additional tests were carried out.

In these tests we found out that the sampling method did not influence the results, however the temperature of model water had an important role. For example, the treatment efficiency was higher when the experiments were carried out on model water with average temperature 16 – 18ºC, and it was about 10% lower when the temperature of water was about 12 – 14ºC. Interestingly,

that such difference was observed only at low coagulant doses. After that it was decided to consider the impact of temperature, therefore in further experiments model water with temperature about 12 – 14ºC was used.

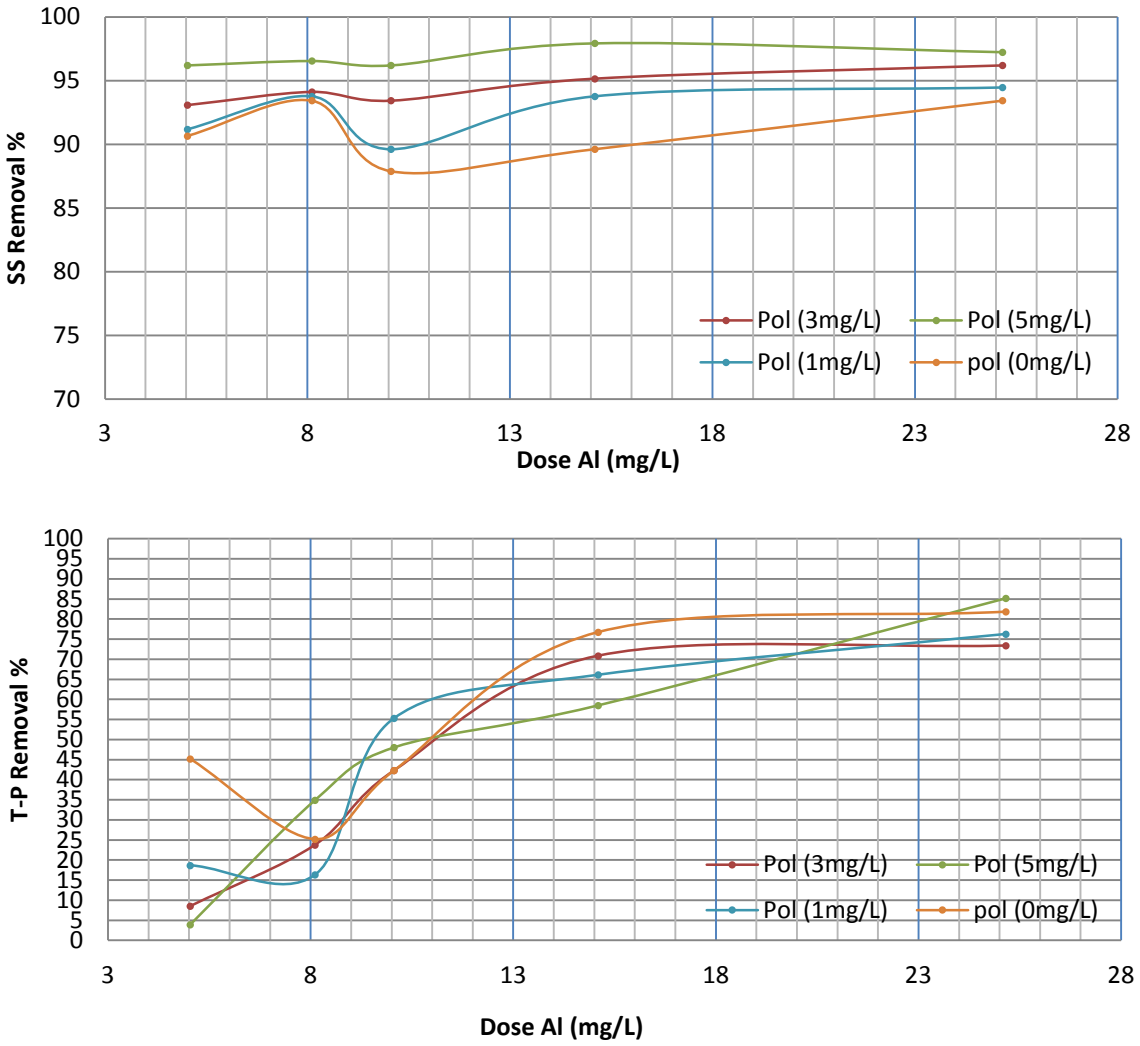


Figure 3 Influence of cationic polymer and ALS on SS (above) and T-P (below) removal in synthetic wastewater with high SS and medium T-P content at pH 7.5.

It is clear from these figures that temperature was not the only factor that influenced the results because even at almost constant temperature of model water the treatment efficiencies differed greatly.

Table 1 Influence of cationic polymers on SS and T-P removal at simultaneous and double types of dosing.

Raw water		Difference	Simultaneous dosing			Double dosing		
Particle content	Phosphate content	removal efficiency	with 5 mg-Al/l	with 8 mg-Al/l	with 10 mg-Al/l	with 5 mg-Al/l	with 8 mg-Al/l	with 10 mg-Al/l
H	H	SS %	25	24	9.3	5.3	3.5	8.3
		TP %	41	35.5	11.2	1.8	4.4	4.7
H	M	SS %	24.4	18	9.4	19.2	3	
		TP %	40	40	14.6			2
H	L	SS %	33	22.6	7.1	6.8	5.7	4.6
		TP %	46.5	39.5	12		19.4	4.2
M	M	SS %	3.8	4.7	3.4		2	
		TP %	7.1	16.2	6.3			
M	L	SS %	4.9	4.3	6.4	3.8	5	4.1
		TP %	12.3	20.6	4.5	1.3	8	3.6
L	L	SS %	5	4.7	7.5	4.4	4.9	6.4
		TP %	8.9	5.6	8.2	19.6	13	12.4

Each of the given in the table values shows how cationic polymers in combination with coagulant increase the efficiency of treatment compared to coagulant used alone. At simultaneous type of dosing and coagulant dosages 5 mg – Al/l and 8 mg – Al/l, addition of cationic polymer can improve the extent of treatment up to 46.5%. This means that it is possible to reduce the molar ratio Al:P approximately in 1.86 times. However, such significant influence of cationic polymers is observed only in model waters with high particles content, and in model waters with medium and low particles content the treatment efficiencies were lower and were close to that achieved at double type of dosing.

In the set of experiments on real wastewater only simultaneous type of dosing was used because it gave telling results. Only one type of cationic polymer (FO 4350) was used because experiments with model waters showed that polymers FO 4350 and FO 4240 had the same efficiency. In addition to ALS and PAX XL-61 we used coagulant PAX 18.

In all cases addition of polymer improved the efficiency of treatment, and the highest extents of SS and T-P removal were achieved when coagulants were combined with 5 mg/l of cationic polymer. This confirms the results of the experiments with model water and shows that combination cationic polymer and coagulant treats water more effectively than coagulant used alone.

Conclusions

Cationic polymers can significantly influence the extent of SS and T-P removal. This phenomenon is observed at coagulant dosages up to 10 mg – Al/l.

In several cases the improvement of treatment efficiency reaches the value of 46.5% which confirms that combination of polymer and coagulant can provide the efficient treatment at relatively low coagulant dosages

Partial substitution of coagulant by the addition of cationic polymer reduces the required dosage of coagulant and results in lower coagulant content in sludge. This improves the quality of sludge and makes it applicable in agriculture as fertilizer.

Simultaneous type of dosing is preferable as the efficiency of double dosing has not been proved yet.

As further steps, research of factors that influence the results at double type of dosing is recommended. A mathematical model for the prediction of changes in efficiency of SS and T -P removal at simultaneous usage of coagulant and cationic polymer can be made.

References

Cassidy, S. (1998), Recovery of valuable products from municipal wastewater sludge. *Chemical water and wastewater treatment*, **2**, 339–345.

Cordell, A. and White, D. (2011), Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, **3**, 2027–2049.

Ebeling, J. M (2003), Evaluation of chemical coagulation – flocculation aids for removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering*, **29** (1–2), 24–43.

Hargreaves, J.C. and Warman, P. R. (2008), A review of the use of composed municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **123** (1–3), 1–14.

Hossain, M. (2011), Influence of pyrolysis on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental management*, **92** (1), 223–228.

Mainstone, C.P. and Parr, W. (2002). Phosphorus in rivers – ecology and management. *Science of the Total Environment*, **282–283**, 25–47.

Улучшение биодоступности фосфатов в скоагулированном шламе

Е. Марцуль[1]*, Л. Манамперума[2], Х. Ратнавира[2]

[1] Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13А, 220006 Минск, Беларусь
[2] Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Oc, Норвегия
* Контактное лицо. E-mail: lena.martsul@gmail.com

Аннотация

На сегодняшний день шлам, получаемый при очистке сточных вод, все чаще рассматривается в качестве источника фосфора. В отличие от распространенных подходов направленных на улучшение биодоступности фосфатов, эта исследовательская работа показывает, как можно улучшить качество шлама на стадии его получения. Изучена возможность частичного замещения неорганического коагулянта органическими катионными полимерами. Эксперименты проведены на модельных сточных водах с различными содержаниями фосфатов и взвешенных веществ. Использованы совместный и последовательный типы дозирования коагулянтов и органических полимеров. Результаты свидетельствуют, что при использовании совместного типа дозирования возможность замещения достигает уровня 46.5%. Существенное влияние катионных полимеров наблюдается только в диапазоне низких концентраций коагулянтов. Эффективность последовательного типа дозирования не выявлена.

Ключевые слова: Коагуляция, катионный полимер**,** неорганический коагулянт, удаление фосфора

Введение

Фосфор – это биогенный элемент, наличие которого в достаточном количестве обеспечивает нормальное развитие и жизнедеятельность всех живых организмов. Однако, повышенное содержание фосфора в естественных водных объектах, вызванное сбросом в них неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, является причиной эвтрофикации (Mainstone et al., 2002).

Сегодня на большинстве очистных сооружений удаление фосфатов ведется методом химической коагуляции. Такой метод обеспечивает высокую степень удаления фосфатов и гарантирует эффективную очистку сточных вод различного состава (Ebeling et al., 2003). Высокая эффективность очистки достигается корректировкой дозы вводимого коагулянта в зависимости от качества поступающей на очистку сточной воды, что обычно требует больших расходов коагулянта. Это существенно ухудшает качество получаемого шлама и снижает возможность его дальнейшего использования в сельскохозяйственных целях.

С другой стороны, источники минерального фосфора ограничены, и шлам все больше рассматривается как источник ценного элемента (Cordell et al., 2011; Cassidy et al., 1998). Множество исследовательских работ направлено на поиск путей улучшения качества шлама, чтобы получать содержащиеся в нем элементы в биодоступной форме. Наиболее распространенный подход – это перевод связанного фосфора в доступную форму путем дополнительной обработки шлама. При этом шлам рассматривается как субстрат, который после нескольких стадий трансформаций должен приобрести новые качества. Основные методы, реализующие такой подход, это компостирование, высокотемпературный

пиролиз и химическая обработка шлама (Hossain et al., 2011; Hargreaves et al., 2008). Реализация данных методов требует существенных энергозатрат и установки специального оборудования.

Целью данной работы являлось исследование возможности изменения качества шлама на стадии его получения, оценка возможности уменьшения количества алюминия в шламе путем частичного замещения коагулянта катионным полимером.

Материалы и методы

Исследования проводили на модельных сточных водах и реальных коммунальных сточных водах с очистной станции города Lillestrøm. Состав использованных модельных сточных вод отличался содержанием взвешенных веществ и фосфатов. Для экспериментов на реальной сточной воде отбирали воду после биофильтров на входе во вторичный отстойник.

Использовали коагулянты Kemira ALS (алюминий сульфат) и Kemira PAX XL-61 (преполимеризованный алюминиевый коагулянт), а в экспериментах на реальной сточной воде еще и Kemira PAX-18 (полиалюминий хлорид). Диапазон варьирования доз включал дозы ниже оптимальной, оптимальную и выше оптимальной. Для каждого из коагулянтов использовали 5 доз. Оптимальные дозы каждого коагулянта определили в ходе предварительных исследований.

Использовали два типа органических полимеров FO 4350 и FO 4240. В экспериментах использовали растворы полимеров концентрацией 1 г/л. Диапазон варьирования доз каждого из полимеров включал значения 1 мг/л, 3 мг/л и 5 мг/л.

Коагуляцию проводили при значениях pH (6.0 ± 0.2) и (7.5 ± 0.2). Чтобы значение pH при коагуляции находилось в заданном диапазоне, регулировали значение pH исходной воды в зависимости от дозы вводимого коагулянта.

Эксперименты проводили с использованием коагуляционной установки (Kemira Flocculator 2000) с шестью стандартными химическими стаканами объемом 1 л. Режим перемешивания был: быстрое перемешивание в течение 30 секунд, далее следовали медленное перемешивание в течение 10 мин и стадия отстаивания – 15 мин.

В экспериментах использовали совместный и последовательный типы дозирования коагулянта и полимера. При использовании совместного типа дозирования коагулянт и полимер добавляли в химический стакан единовременно в начале стадии быстрого перемешивания. При последовательном типе дозирования для каждой дозы полимера использовали два химических стакана. На первом этапе, на стадии быстрого перемешивания в каждый стакан добавляли одинаковые дозы катионного полимера. После стадии отстаивания из стаканов отбирали по 500 мл супернатанта. Далее отобранные образцы смешивали и получали 1 л жидкости, в которую добавляли коагулянт. После стадии отстаивания отбирали примерно по 200 мл надосадочной жидкости, которые использовали для последующих анализов.

В отобранных образцах контролировали содержание взвешенных веществ (ВВ), общего фосфора (О-Ф), ортофосфатов (Орто-Ф) и мутности. Содержание ВВ определяли гравиметрическим методом. Определение содержания О-Ф и Орто-Ф проводили согласно стандарту ISO 6867/2004. Мутность образцов измеряли на портативном приборе Hach 2100Q turbidimeter. В качестве основных параметров для оценки эффективности очистки использовали степени удаления ВВ и О-Ф.

Для сокращения числа необходимых тестов, и получения всех наиболее важных данных, выполнили статистическое планирование экспериментов с помощью программы UNSCRAMBLER.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения экспериментов выявили существенные различия в результатах, полученных при совместном и последовательном типах дозирования.

Результаты полученные при совместном дозировании коагулянта ALS и катионных полимеров четко показывают различие в эффективностях очистки, достигнутых с использованием катионных полимеров и без них. Хотя величина различия отличалась для каждого типа модельной воды, зависимости, описывающие изменение степеней удаления О-Ф и ВВ, имели одинаковый характер.

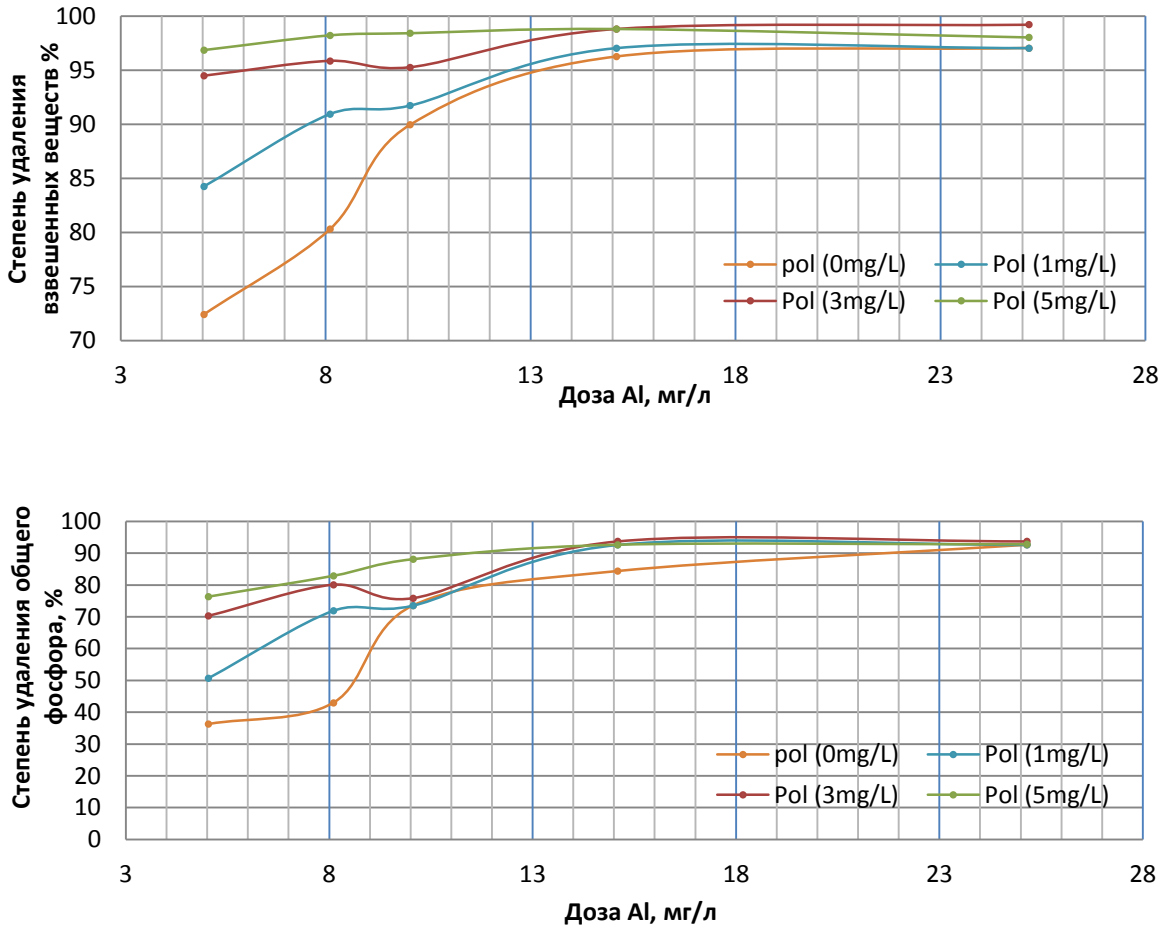


Рисунок 1 Влияние катионного полимера и дозы ALS на степень удаления ВВ (верхний график) и О-Ф (нижний график) из модельной сточной воды с высокими содержаниями ВВ и О-Ф при значении pH 7.5.

Как показано на рисунке 1, при низких дозах коагулянта наибольшая эффективность очистки наблюдалась при использовании полимера с дозой 3 мг/л и 5 мг/л. Например,

удалить 80% О-Ф было возможно с помощью 12 мг – Al/л, с 7 мг – Al/л в комбинации с 5 мг/л катионного полимера или с 8 мг – Al/л и 3 мг/л полимера. Это означает, что использование композиций неорганического коагулянта и катионного полимера может существенно снизить требуемую дозу коагулянта без ухудшения эффективности очистки. В данном случае требуемая доза коагулянта может быть снижена в 1.7 раза, если коагулянт сочетать с органическим полимером. Однако при увеличении дозы коагулянта, положительное влияние полимера становится незначительным.

В противоположность к этому, результаты для PAX XL-61 показывают, что влияние катионных полимеров было незначительным на всем диапазоне доз коагулянта. В большинстве случаев увеличение степени очистки составляло не более 5 – 7%, и использование разных доз полимера давало практически одинаковые результаты.

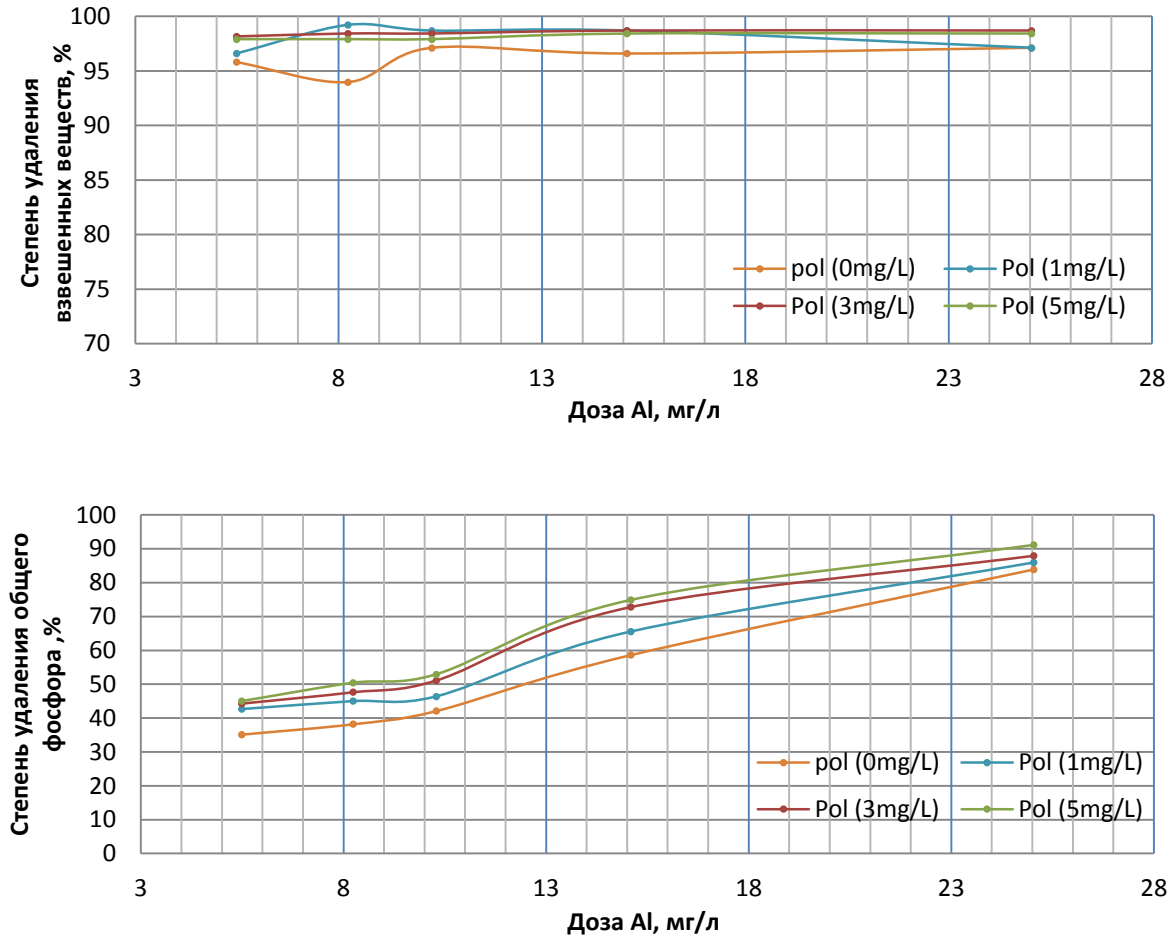


Рисунок 2 Влияние катионного полимера и PAX XL-61 на степень удаления ВВ (сверху) и О-Ф (снизу) из модельной сточной воды со средним содержанием ВВ и средним содержанием О-Ф при значении pH 6.0.

Если сравнивать степени очистки от ВВ и О-Ф при использовании коагулянтов ALS и PAX XL-61, становится ясно, что ALS более эффективен для удаления фосфатов, в то время как PAX XL-61 действует больше как полимер и дает высокие степени очистки от взвешенных веществ.

При применении последовательного типа дозирования наблюдалась иная ситуация, результаты были нестабильными и существенно отличались друг от друга. Поэтому

невозможно было найти общую зависимость, подходящую для объяснения всех полученных данных. Для получения более точных результатов, для каждого опыта решили проводить серии параллельных тестов. Однако это не улучшило качество результатов, потому что даже данные, полученные в экспериментах, проведенных при полностью идентичных условиях, различались на 15 – 17%.

После анализа полученных данных, предложили несколько факторов, которые вероятно вносили вклад в колебание эффективности очистки. Такими факторами считали температуру модельной воды и метод отбора проб, который использовали для отбора супернатанта после коагуляции.

В серии дополнительных тестов выявили, что используемый метод отбора проб практически не влиял на результаты. Однако температура модельной воды играла существенную роль. Например, эффективность очистки была выше, если эксперименты проводили на модельной воде со средней температурой 16 – 18ºС , и она была примерно на 10% ниже при температуре 12 – 14ºС. Интересно, что такое различие наблюдалось только в диапазоне низких доз коагулянта. При проведении последующих испытаний, влияние температурного фактора решили учитывать и поэтому старались проводить эксперименты на модельной сточной воде с температурой 12 – 14ºС.

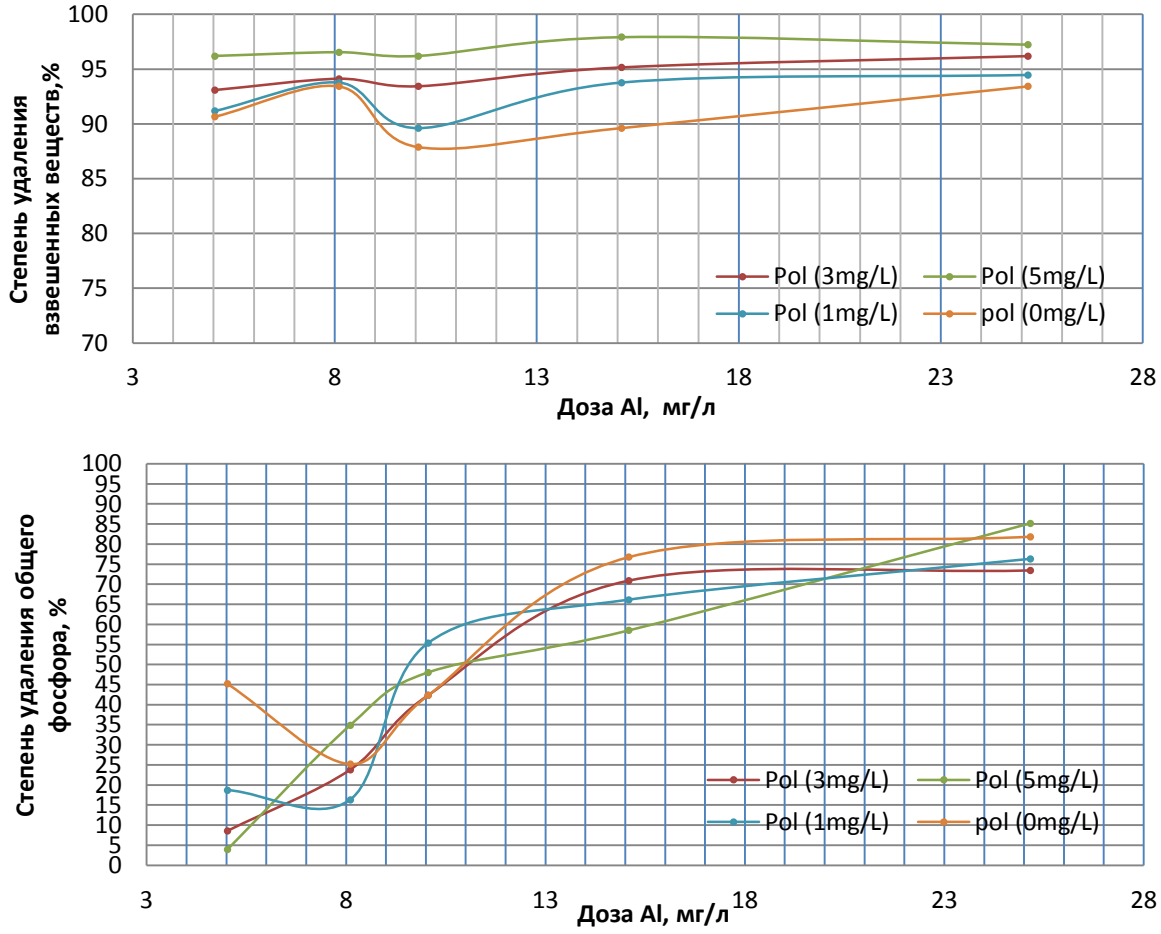


Рисунок 3 Влияние катионного полимера и коагулянта ALS на эффективность удаления ВВ (вверху) и О-Ф (внизу) из модельной сточной воды со средним содержанием ВВ и средним содержанием О-Ф при значении pH 7.5.

Из приведенных выше зависимостей видно, что температура была не единственным фактором, оказывающим влияние на эффективность протекания процесса, поскольку даже при одинаковой температуре модельной воды, степени очистки существенно различались.

Таблица 1 Влияние катионных полимеров на степень удаления ВВ и О-Ф при последовательном и совместном типах дозирования.

Модельная вода		Различие	Доза коагулянта при совместном дозировании, мг – Al/л			Доза коагулянта при последовательном дозировании, мг – Al/л		
Взвеш. вещества	Общий фосфор	Степень удаления	5	8	10	5	8	10
В	В	ВВ%	25	24	9.3	5.3	3.5	8.3
		ОФ %	41	35.5	11.2	1.8	4.4	4.7
В	С	ВВ %	24.4	18	9.4	19.2	3	
		ОФ %	40	40	14.6			2
В	Н	ВВ %	33	22.6	7.1	6.8	5.7	4.6
		ОФ %	46.5	39.5	12		19.4	4.2
С	С	ВВ %	3.8	4.7	3.4		2	
		ОФ %	7.1	16.2	6.3			
С	Н	ВВ %	4.9	4.3	6.4	3.8	5	4.1
		ОФ %	12.3	20.6	4.5	1.3	8	3.6
Н	Н	ВВ %	5	4.7	7.5	4.4	4.9	6.4
		ОФ %	8.9	5.6	8.2	19.6	13	12.4

Каждое из приведенных значений показывает, насколько катионные полимеры в комбинации с коагулянтом увеличивают эффективность очистки по сравнению с только коагулянтом. При использовании совместного типа дозирования и дозах коагулянта 5 мг – Al/л и 8 мг – Al/л, добавление катионного полимера может увеличить эффективность очистки до 46.5%. Это означает, что возможно уменьшить молярное соотношение Al:P примерно в 1,86 раза. Однако, такое существенное влияние катионных полимеров наблюдалось только в экспериментах на модельных водах с высоким содержанием частиц и высоким – средним – низким содержаниями фосфора. При среднем и низком содержаниях ВВ значения были ниже и были близки к результатам, полученным при последовательном типе дозирования.

После проведения опытов на модельных сточных водах, решили протестировать эффективность композиций, показавших наилучшие результаты, на реальных сточных водах. При этом использовали только совместный тип дозирования. Использовали один тип полимера (FO 4350), поскольку эксперименты с модельными водами показали, что полимеры FO 4350 и FO 4240 были одинаково эффективными. В дополнение к коагулянтам ALS и PAX XL-61 использовали коагулянт PAX-18.

Во всех случаях добавление полимера увеличивало эффективность очистки, и наибольшие степени удаления ВВ и О-Ф наблюдались при использовании коагулянтов в сочетании с 5 мг/л катионного полимера. Это подтверждает результаты экспериментов на модельных сточных водах и свидетельствует о том, что композиции коагулянтов и полимеров очищают воду лучше, чем только коагулянты.

Выводы

Катионные полимеры могут существенно влиять на степень удаления ВВ и О-Ф. Особенно это наблюдается при дозах коагулянта не превышающих 10 мг – Al/л.

В некоторых случаях увеличение эффективности очистки составляет 46.5%. Это подтверждает, что сочетание катионного полимера и коагулянта может обеспечить высокую степень очистки при относительно низких расходах коагулянта.

Частичное замещение коагулянта катионным полимером уменьшает требуемую дозу коагулянта, что уменьшает содержание алюминия в шламе. Это улучшает качество получаемого шлама и делает его более пригодным в качестве удобрения.

Совместный тип дозирования является предпочтительным, поскольку эффективность последовательного типа дозирования не выявлена.

Направление дальнейших исследований может быть связано выявлением факторов, оказывающих влияние на эффективность последовательного типа дозирования. Также рекомендуем построить математическую модель для прогнозирования изменений эффективностей удаления О-Ф и ВВ при использовании совместного дозирования коагулянта и катионного полимера.

Список литературы

Cassidy, S. (1998), Recovery of valuable products from municipal wastewater sludge. *Chemical water and wastewater treatment,* **2**, 339–345.

Cordell, A. and White, D. (2011), Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability,* **3**, 2027–2049.

Ebeling, J. M (2003), Evaluation of chemical coagulation – flocculation aids for removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering,* **29** (1–2), 24–43.

Hargreaves, J.C. and Warman, P. R. (2008), A review of the use of composed municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment,* **123** (1–3), 1–14.

Hossain, M. (2011), Influence of pyrolysis on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental management,* **92** (1), 223–228.

Mainstone, C.P. and Parr, W. (2002). Phosphorus in rivers – ecology and management. *Science of the Total Environment,* **282–283**, 25–47.

Optimisation of phosphate removal with coagulation in a small scale biological WWTP

A. Oliinyk[1], P. Kozminykh[2], A. Heistad[2]

[1] National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechic Institute", Kyiv, Ukraine, oleynik_n@i.ua
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway, pavlo.kozminykh@nmbu.no

Abstract

Source-separated systems are mostly used on ships, planes and separate land areas. It caused the need of local wastewater treatment plants, specifically designed for blackwater treatment. This work observes the possibility of chemical improvement of small shipboard biological wastewater treatment plant (Ecomotive) for better phosphate removal from blackwater. There is considered possibility of usage and process conditions for different separation method: sedimentation and filtration. There was studied influence of coagulants and flocculants on the residual value of TSS, COD, TP and OP in water. On the basis of conducted experiments there was proposed a principal diagram of blackwater treatment process.

Keywords: blackwater, coagulation, phosphate removal, local WWTP.

Introduction

Modern approaches to water and wastewater treatment assume realization of sustainable development principles. Implementation of DESAR (decentralized sanitation and re-use) concept can be used for solving problems either poor, or rich countries (STOWA, 2005).

The main element of this concept is that wastewater streams are separated according to their degree and type of pollution and reuse potential of resources. Three main resources are considered: bio-energy (originated from transformation of organic material), nutrients (nitrogen, phosphorus as main nutrients but also potassium and sulphur) and water.

Generally, shipboard wastewaters can be divided into two streams: blackwater and greywater (including galley water, Sun et al., 2010). Vacuum toilets' installation gave the opportunity to reduce the volume of wastewaters. The amount of flushing water is about 1-2 l (STOWA, 2005). Even though that obtained blackwater is highly concentrated it is still needs a lot of onboard space.

With a growing demand for renewable energy and decreasing availability of raw materials such as phosphate and (depending on the location) of water, blackwater is increasingly recognized as a source of raw materials (Zeeman et al., 2011).

Vacuum toilets and local WWTP are the halves of one system. Domestic wastewaters can also be divided into blackwater and greywater (Remy, 2010), therefore such systems can be used on the land as well. For example, they can be used in small separate settlements, in the railway stations, in dormitories etc.

High concentration of blackwater creates many problems for its purification on an existing installation, mainly due to the high content of hardly-biodegradable organic contaminants. System developed for the purification of mixed waste, did not give a satisfactory degree of purification of blackwater; processes of clogging and foaming increased risk of accidents.

Using of chemical treatment together with biological is one of the most common ways to enhance removal of phosphorous and suspended solids. According to literature search

invention of chemical pre-treatment allows to decrease the organic load of biological step from about 60% to 15%.

Chemical treatment is a well known process but it is interesting to study the possibility of its implementation into small WWTPs. As the small treatment plants are vulnerable to external factors chemicals should make the biological processes more flexible.

At the same time addition of chemicals will change the pH of water and its content that will affect on the microorganisms in biological step and therefore biological treatment efficiency (Metcalt & Eddy, 1991). As well residual content of chemicals in water can be toxic for microorganisms, so it is necessary to check their influence.

According to these reasons it was suggested to develop a small shipboard installation for blackwater treatment. The study is conducted with support of both “Jets” and “Ecomotive” companies.

Therefore it was proposed to upgrade the existing biological wastewater treatment plant to ensure stable operation and increase the degree of purification blackwater from the major groups of impurities. But one of the main reasons is that a new station must be compact, reliable and work automatically.

The objectives of the research:

- to study if it is possible to enhance phosphate removal in compact biological WWTPs using common chemical pre-treatment;
- to study if dosages of chemicals are adequate comparing to the dosages on usual WWTPs;
- to study different separation methods.

Materials and methods

Materials

Inorganic coagulants used in the present work (ALS, PAX-18, PAX-33, PAX-XL60, PIX-313, PIX-318) are certified commercial products from Kemira (Finland). Organic flocculants (polyacrylamides FO 4240, FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH, FO 4350 SSH) are commercial products from SNF Group (France).

Methods

To determine the type of coagulant and its dosage, type of flocculant and its dosage, order of their addition and process conditions the standard jar-test method was used. Besides that there was proposed the variation of this method – instead of sedimentation there was used filtration through the screens with the diameter of holes of 3 mm. These screens are standard and were adapted for blackwater treatment.

Jar test equipment consists of controller block and 6 1l beakers with mechanical stews. Controller block allows to set mixing parameters separately for each beaker.

Sedimentation jar-test includes 3 steps: fast mixing (60 s., 350 rpm), slow mixing (10 min, 30 rpm), sedimentation (20 min). Filtration jar-test also consist of 3 steps: fast mixing (60 s., 350 rpm), slow mixing (10 min if necessary, 30 rpm) and filtration.

8 samples are obtained as a result of one jar-test: 1 sample of well-mixed raw blackwater, 6 samples of water with different process conditions (as usual chemical dosage), and 1 reference blackwater sample (it undergoes sedimentation/filtration as others, but without chemicals).

Analyses

For treated and raw water pH was measured using a glass electrode pH meter after fast mixing step. After 20 minutes of sedimentation there was measured level of sludge. After the end of jar-test samples of water were taken for further analyses: Total Suspended Solids (TSS), Total Phosphorous (TP), Orthophosphates (OP), Chemical Oxygen Demand (COD and COD soluble). After filtration water was well-mixed before sampling. In most cases samples were taken from the top water layer at 25 mm depth.

TSS were determined according to standard methods using glass fiber filter disks GF/C 1.2 µm (APHA, 2005; SINTEF, 2004). The volume of filtered sample varied from 5 to 50 ml depending on visual observations.

TP was determined in the unfiltered samples using Hach Lange cuvette tests LCK350 and LCK349 according to standard methods (APHA, 2005). OP were determined in the filtered samples using Hach Lange cuvette tests LCK350 and LCK349 according to standard methods (APHA, 2005). As usual samples were diluted 5 to 50 times due to the high concentrations.

COD (CODs) was determined in the unfiltered (filtered) samples using Hach Lange cuvette tests LCK014 according to standard methods (APHA, 2005).

Results

The raw water is a blackwater taken from Jets™ vacuum toilets in Kaja student dormitories in Ås. It is assumed to be representational for the separate sewer systems both on land and on ships. The amount of flushing water is 1.2 liters. According to measurements blackwater is 10-20 times more concentrated than municipal wastewater. Blackwater is collected in the 300 l mixing tank and homogenized. Approximate characteristics of blackwater and typical domestic wastewater are shown in the Table 1.

Table 1 Blackwater characteristics

Parameter	Municipal water[1]	Mean and standard deviation	№ of samples
pH	7.0 – 8.0	8.50 ± 0.24	25
COD, g O_2/l	0.50 – 1.20	10.6 ± 1.2	25
CODs , g O_2/l	0.2 – 0.48	3.356 ± 0.3	4
TP, mg/l	6 – 25	162 ± 29	11
OP, mg/l	4 – 15	83 ± 12	8
TSS, g/l	0.25 – 0.6	5.9 ± 1.4	23

Inorganic coagulants

Addition of aluminium-based coagulants does not cause visual changes in flocs formation, but the amount of sludge increases with increasing of dosage (Fig. 1). Observed orthophosphate removal is not enough with the low dosages of coagulants, while using of higher dosages is impossible as the sludge becomes very volumetric and can fill almost all beaker's volume. That

[1] According to Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

means that it is necessary to add flocculants to make sludge more compact and to increase OP and TSS removal.

Dosages of coagulants were taken so that the molar ratio was Me : TP = 0.7 – 2.0. According to wastewater treatment practice it should be from 2 to 4.

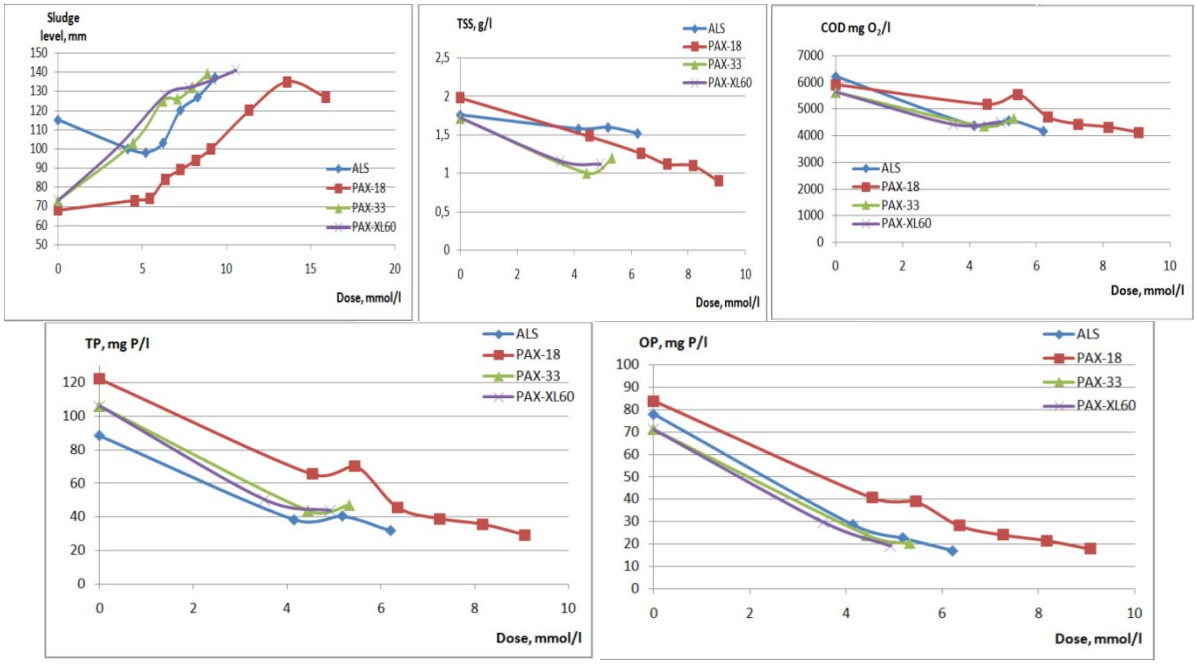


Figure 1 Results of aluminium-based coagulants' usage.

Even though that aluminium-based coagulants show better work at pH = 6.5-7.0 it was decided not to influence the pH level. First, experiments with pH-adjustment showed, that at pH ≤ 7.0 it is began gassing and partial sludge floating (Fig. 2). It is assumed that gassing caused by H_2S or CO_2 emissions. One part of sludge is settled to the bottom of the beaker, the other one lifts up to the top. So the top layer is a mixture of air bubbles and particles. Second, pH regulation means installation of additional equipment and additional volumes needed for chemicals.

Figure 2 Results of pH adjustment. From the left to the right pH: 5.5;6.0;6.5;7.0;7.5;8.0.

After addition of iron-based coagulants water becomes of deep black color (Fig. 3), which will cause failure in further photometric analysis. Moreover due to the sharp decrease of pH level it is observed gassing and partial sludge floating. Separation process is not observed that mean that these coagulants cannot be used for blackwater treatment.

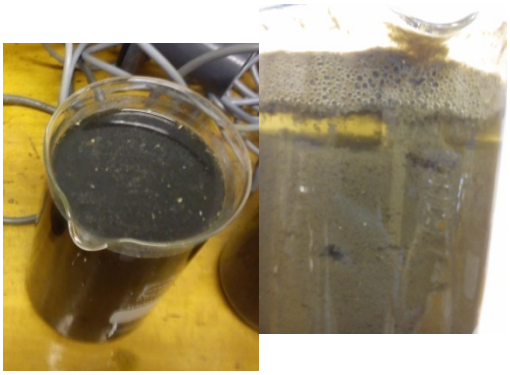
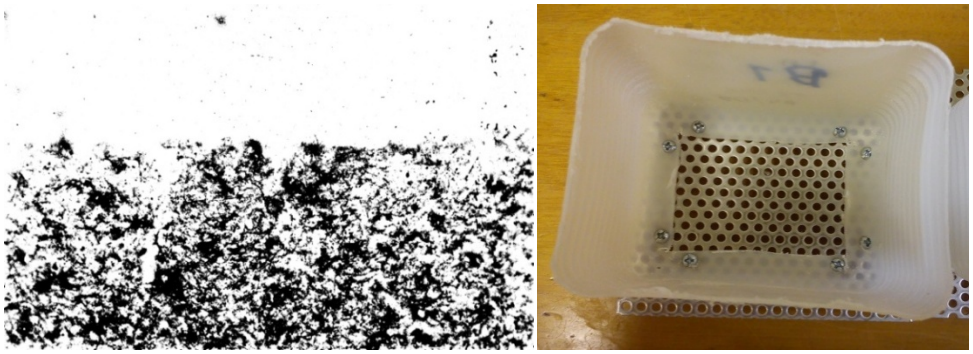


Figure 3 Usage of iron-based coagulants

Organic flocculants

Particles in wastewaters usually have negative charge, so it was decided to choose as flocculants cationic polyacrylamides. Together with paper in water they bind in very big flocs, creating some kind of matrix (Fig. 4a). This leads to the fact that sludge almost does not thicken during 20 minutes (sedimentation time). For these reasons it was proposed to use standard screens to separate sludge (Fig. 4b).



a b

Figure 4 Matrix created by addition of PAA into the blackwater (a). Image analysis was conducted by Nataliia Sivchenko, PhD candidate of IMT, NMBU. Laboratory form of screen, used for filtration (b)

Experiments showed that the more flocculant we add, the more TSS and COD removal. So the amount of flocculant mainly regulates by cost limitations and requirements for sludge and water composition.

Treatment efficiency of polyacrylamides of different molecular weight (FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH) depends on the separation method. In sedimentation jar-tests the best results were obtained for polymer with lower molecular weight (FO 4290). Whereas in filtration jar-tests molecular weight of PAA does not affect significantly on the TSS or COD removal (Fig. 5).

It was found, that using high dosages of flocculant (>40 mg/l) we can change slow sedimentation for fast filtration. The difference between treatment efficiency for sedimentation and filtration decreases with the polymer dosage increase. Moreover it was discovered, that slow mixing time before filtration can be decreased to 0.5-1 min. So it is possible to “save” about 30 minutes (slow mixing and sedimentation).

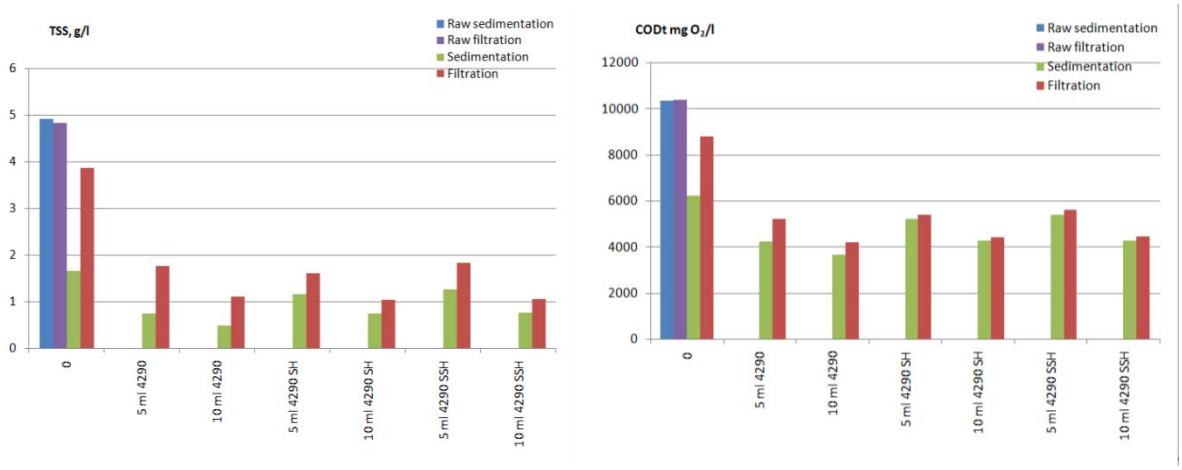


Figure 5 Values of TSS and COD for polymers of different molecular weight using sedimentation and filtration.

Coagulant and flocculant

Addition of both coagulant and flocculant provides better results. Coagulant binds orthophosphate ions, while flocculant enlarges particles and makes sludge more compact. Among different coagulants ALS in pair with FO 4290 (25 mg/l) showed incredible results in sedimentation jar-test when flocculant is added after coagulant: TSS removal for 99.2%, COD – 70.3%, TP – 98.4%, OP – 98.0%. (Fig. 6). At the same time if to compare dosages with usual dosages in WWTPs, it is seen that they are adequate (1.8 mol Al/ mol TP against 2-4 mol Al/ mol TP for WWTPs).

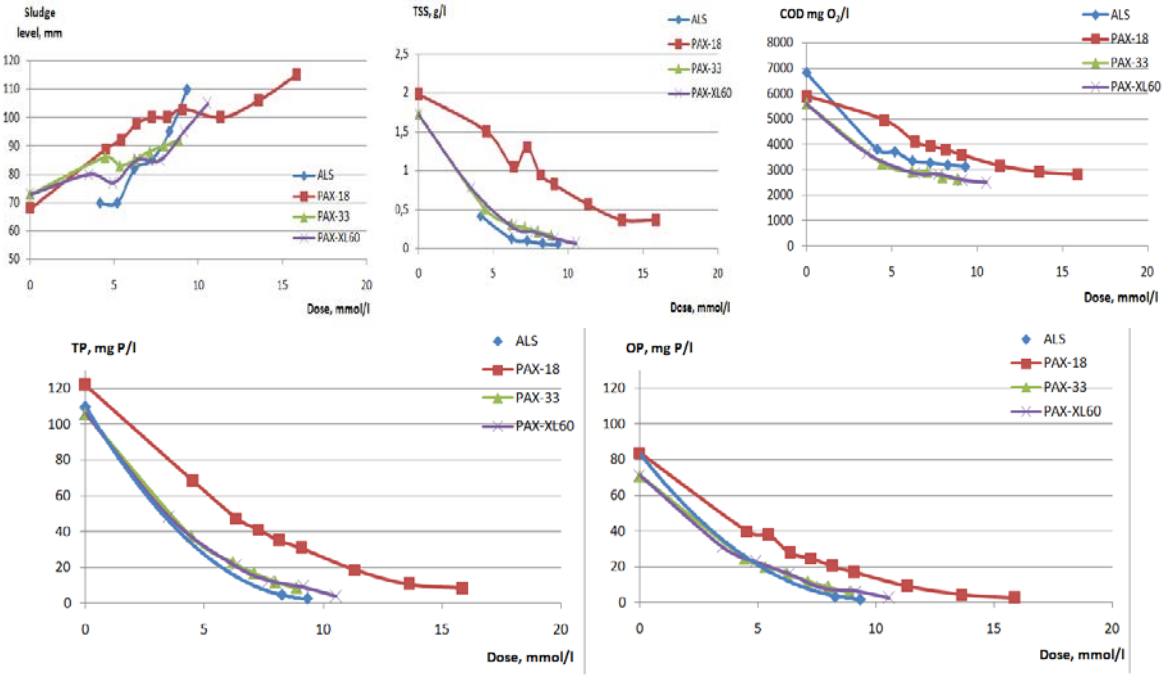


Figure 6 Results of addition both coagulant and flocculant FO4290 (25 mg/l).

Using filtration instead of sedimentation gives sufficiently lower results for TSS (51.0%), COD (45.7%) and TP (64.6%) (Fig. 7).Simultaneous addition of chemicals in sedimentation jar-test also decreases treatment efficiency for TSS, COD and TP to the meanings 94.4%, 66.6% and 93.6% correspondingly (Fig. 7).

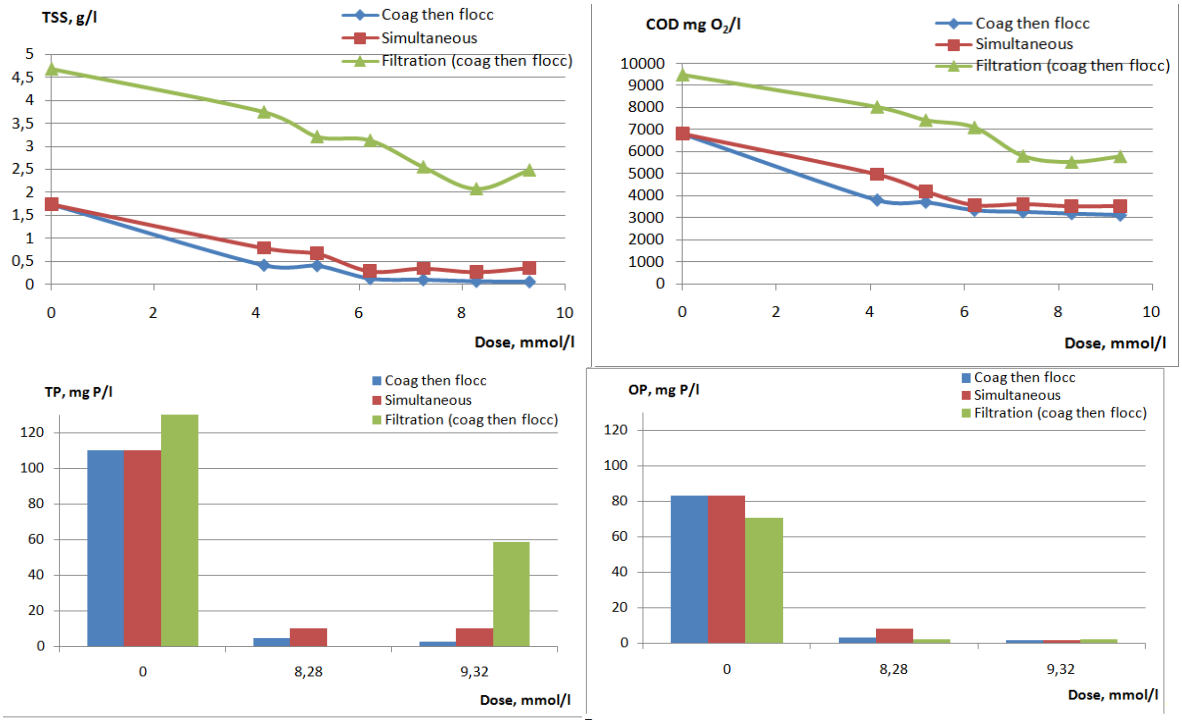


Figure 7 Comparison of results for simultaneous and sequential addition of chemicals with sedimentation, and for sedimentation and filtration for sequential addition of chemicals.

It is seen that OP removal also depends on the separation method and order of chemicals' addition, but for the high dosage of ALS (9.32 mmol Al/l) the results are quite similar.

The velocity of fast mixing does not affect on the treatment efficiency in sedimentation jar-tests with both coagulant and flocculant. Increasing time of fast mixing up to 40 sec will cause decreasing treatment efficiency.

On the basis of the results there was proposed a principle diagram of treatment process (Fig. 8).

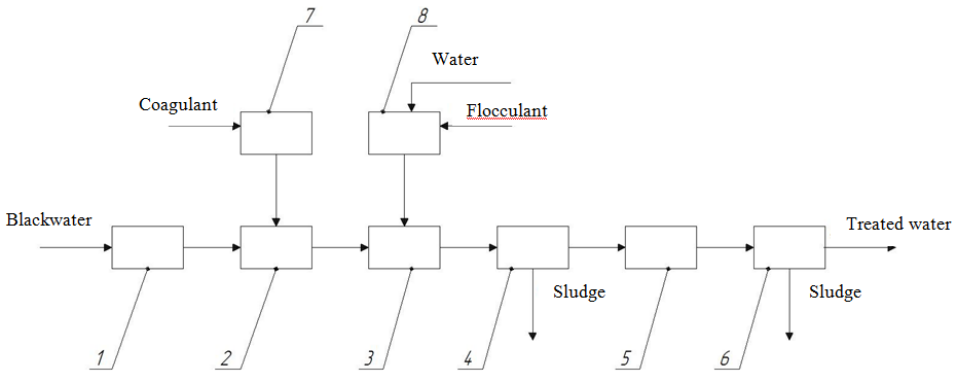


Figure 8 Principle diagram of blackwater treatment process. 1, 5 – holding tanks; 2, 3 – mixing tanks; 4 – separation step (sedimentation/filtration); 6 – biological treatment; 7, 8 – containers.

Conclusions

Conducted analysis gave the reasons to say that it is possible to use common chemical pre-treatment to enhance phosphate removal in compact biological WWTPs. It will help to decrease loading of biological step.

It is also necessary, that used coagulants are common and their dosages (relatively to the TSS/COD/TP/OP) are not exceed dosages for municipal wastewaters.

It is possible to use filtration instead of sedimentation due to the high size of flocs, created by polymer and paper in blackwater. And installation of screens may help to decrease total treatment time.

References

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington.

Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

Metcalf & Eddy (1991) Wastewater engineering: Treatment and reuse. 3 edition. McGraw-Hill Education

Remy, C. (2010). Life Cycle Assessment of conventional and source-separation systems for urban wastewater management. Retrieved from http://www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/en-lca-dissertation-remy-2010.pdf

STOWA (2005) Anaerobic Treatment of Concentrated Wastewater in DESAR Concept. STOWA, Utrecht, The Netherlands.

Sun, C., Leiknes, T., Weitzenböck, J., & Thorstensen, B. (2010). Development of an integrated shipboard wastewater treatment system using biofilm-MBR. *Separation and Purification Technology*, **75**(1), 22–31. doi:10.1016/j.seppur.2010.07.005

Zeeman, G., & Kujawa-Roeleveld, K. (2011). Resource recovery from source separated domestic waste(water) streams; full scale results. *Water Science and Technology* : A Journal of the International Association on Water Pollution Research, **64**(10), 1987–92. doi:10.2166/wst.2011.562

http://www.jetsgroup.com/en/

http://www.ecomotive.com

http://www.kemira.com/

http://www.snf-group.com

www.hach-lange.co.uk/

Оптимизация удаления фосфатов на локальной биологической станции очистки сточных вод с использованием коагуляции

А. Олейник[1], П. Козьминых[2], А. Хейстад[2]

[1] Национальный технический университет Украины, «Киевский политехнический институт», oleynik_n@i.ua
[2] Норвежский университет естественных наук, Ос, Норвегия, pavlo.kozminykh@nmbu.no

Аннотация

Системы разделения стоков, в основном, используются на кораблях и самолетах, а также на отдельных земельных участках. На сегодняшний день возникла необходимость разработки локальных очистных сооружений, специально предназначенных для очистки «черной» воды. Эта работа рассматривает возможность улучшения небольшой корабельной станции биологической очистки сточных вод (Ecomotive) за счет введения химической очистки для лучшего удаления фосфатов из «черной» воды. Рассматривается возможность применения различных методов разделения фаз (осаждение и фильтрация) и условия их использования. Рассматривается влияние коагулянтов и флокулянтов на остаточное содержание в воде взвешенных веществ, ХПК, общего фосфора и ортофосфатов. На основании проведенных экспериментов была предложена принципиальная схема процесса очистки «черной» воды.

Ключевые слова: «черная» вода, коагуляция, удаление фосфатов, локальная станция очистки сточных вод.

Введение

Современные подходы к очистке питьевой и сточной воды, предполагают реализацию принципов устойчивого развития. Внедрение концепции DESAR (decentralized sanitation and re-use – децентрализованное канализование и повторное использование) может быть использовано для решения проблем как бедных, так и богатых стран (STOWA, 2005)

Основным элементом этой концепции является то, что потоки сточных вод разделяются в соответствии со степенью и типом загрязнения, а также в зависимости от потенциала повторного использования ресурсов. Рассматриваются три основных типа ресурсов: биоэнергия (возникает при преобразовании органического материала), питательные вещества (азот, фосфор в качестве основных питательных веществ, а также калий и сера) и вода.

Как правило, корабельные сточные воды можно разделить на два потока: «черная» вода и «серая» вода (включая воду бортовой кухни, Sun et al., 2010.). Установка вакуумных туалетов дала возможность сократить объем сточных вод. Количество промывочной воды составляет примерно 1-2 дм3 (STOWA, 2005). Несмотря на то, что полученная «черная» вода является высококонцентрированной, для нее по-прежнему требуется большое количество пространства на борту.

В связи с ростом спроса на возобновляемые источники энергии и снижением доступности сырья, такого как фосфаты и (в зависимости от расположения) вода, «черная» вода получает все большее признание в качестве источника сырья (Zeeman et al., 2011).

Вакуумные туалеты и локальные очистные сооружения являются частями одной системы. Бытовые сточных вод также можно разделить на «черную» воду и «серую» воду (Remy, 2010), поэтому такие системы могут быть использованы также и на земле. Например, они могут быть использованы в небольших отдельных поселениях, на вокзалах, в общежитиях и т.д.

Высокая концентрация «черной» воды создает много проблем при ее очистке на существующей установке, в основном за счет высокого содержания труднобиоразлагаемых органических загрязнений. Система, разработанная для очистки смешанных стоков, не давала достаточного уровня очистки «черной» воды, так как процессы засорения и пенообразования повышали риск несчастных случаев.

Совместное использование химической и биологической обработки является одним из наиболее распространенных способов повышения удаления фосфора и взвешенных веществ. Литературный поиск показал, что добавление предварительной химической обработки позволяет уменьшить органическую нагрузку на биологическую стадию на 60% – 15%.

Химическая обработка является хорошо известным процессом, но интересно изучить возможность его реализации в небольших очистных сооружениях. Так как локальные очистные сооружения уязвимы к внешним факторам, то реагенты должны сделать биологические процессы более гибкими.

В то же время добавление реагентов вызовет изменение pH воды и ее состава, что может повлиять на микроорганизмы в биологическом реакторе, и, соответственно, на эффективность биологической очистки (Metcalt & Eddy, 1991). Так как остаточное содержание реагентов в воде может быть токсичным для микроорганизмов, то необходимо проверить их влияние.

Исходя из этого, было предложено разработать небольшую корабельную установку для очистки «черной» воды. Исследование проводится по заказу компаний «Jets» и «Ecomotive».

Поэтому было предложено модернизировать существующую установку биологической очистки сточных вод для обеспечения стабильной работы и увеличения степени очистки «черной» воды от основных групп примесей. Но одной из главных причин является то, что новая станция должна быть компактной, надежной и работать автоматически.

Цели исследования:

- изучить возможность улучшения удаления фосфатов в локальных биологических очистных станциях за счет добавления предварительной химической очистки;
- изучить, являются ли оптимальные дозы реагентов адекватными в сравнении с их дозами на обычных очистных сооружениях;
- изучить различные методы разделения фаз.

Материалы и методы

Материалы

Неорганические коагулянты, используемые в этой работе (ALS, PAX-18, PAX-33, PAX-XL60, PIX-313, PIX-318) – это сертифицированная продукция компании Kemira (Финляндия). Органические флокулянты (полиакриламиды FO 4240, FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH, FO 4350 SSH) продукты компании SNF Group (Франция).

Методы

Для определения типа и дозы коагулянта, типа и дозы флокулянта, порядка их введения и условий процесса был использован стандартный метод – метод джар-теста. Кроме того, был предложен альтернативный вариант этого метода – использование вместо отстаивания фильтрации через сита с диаметром отверстий 3 мм. Эти сита являются стандартными и ранее уже были адаптированы для обработки «черной» воды.

Оборудование для проведения джар-тестов состоит из контроллера и 6 стаканов с мешалками на 1 дм^3. Блок управления позволяет задавать параметры отдельно для каждой мешалки.

Джар-тест с отстаиванием состоит из трех этапов: быстрое перемешивание (60 с, 350 об/мин.), медленное перемешивание (10 мин, 30 об/мин), осаждение (20 мин). Джар-тест с отстаиванием фильтрацией также состоит из 3 этапов: быстрого перемешивания (60 с, 350 об/мин), медленного перемешивания (10 мин, при необходимости, 30 об/мин) и фильтрации.

Таким образом, в результате джар-теста получаем 8 образцов: один образец хорошо перемешанной исходной «черной» воды, 6 проб воды с разными условиями процесса (обычно разной дозой реагента) и 1 «нулевой» образец «черной» воды (эта вода также проходит стадию седиментации/фильтрации как и другие, но без добавления реагентов).

Анализы

В обработанной и исходной воде pH измеряли с помощью pH-метра со стеклянным электродом после стадии быстрого перемешивания. После 20 минут отстаивания там измеряли уровень осадка. После окончания джар-теста отбирались пробы воды для дальнейших анализов: содержание взвешенных веществ (ВВ), общего фосфора (P), ортофосфатов (PO_4^{3-}), химического потребления кислорода (ХПК и ХПК растворимого). После фильтрации вода хорошо перемешивалась перед отбором проб. В большинстве случаев пробы отбирались из верхнего слоя воды на глубине 25 мм.

ВВ определяли в соответствие со стандартной методикой с использованием стекловолоконных фильтров GF/C 1.2 μm (APHA, 2005; SINTEF, 2004). Объем фильтруемого образца был 5 – 50 см^3 в зависимости от визуальной оценки.

Общий фосфор определялся в не фильтрованных образцах с помощью кюветных тестов Hach Lange LCK350 и LCK349 в соответствие со стандартной методикой (APHA, 2005). Ортофосфаты определялись в профильтрованных образцах с помощью кюветных

тестов Hach Lange LCK350 and LCK349 в соответствие со стандартной методикой (APHA, 2005). Обычно, образцы разводили в 5 – 50 раз из-за высоких концентраций.

ХПК (ХПКр) определяли в не фильтрованных (профильтрованных) образцах с помощью кюветных тестов Hach Lange LCK014 в соответствие со стандартной методикой (APHA, 2005).

Результаты

Исходная вода это «черная» вода, взятая из вакуумных туалетов фирмы Jets™, установленных в студенческих общежитиях Kaja, в городе Ос. Предполагается, что состав получаемой воды характерен как для корабельных, так и для наземных систем разделения стоков с использованием вакуумных туалетов. Количество смывной воды 1,2 дм^3. Согласно измерениям «черная» вода в 10-20 раз более концентрированная, чем городские сточные воды. Исходная вода собирается в резервуаре на 300 дм^3, где она перемешивается. Примерные характеристики «черной» воды и типичных бытовых сточных вод приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристика «черной» воды

Параметр	**Кол-во образцов**	**Среднее значение и стандартное отклонение**	**Данные для ГСВ[1]**
pH	25	8.50 ± 0.24	7.0 – 8.0
ХПК, г O_2/дм^3	25	10.6 ± 1.2	0.50 – 1.20
ХПКр, г O_2/дм^3	4	3.4 ± 0.3	0.2 – 0.48
Общий фосфор, мг P/дм^3	11	162 ± 29	6 – 25
Орто-фосфаты, мг P/дм^3	8	83 ± 12	4 – 15
ВВ, г/дм^3	23	5.9 ± 1.4	0.25 – 0.6

Неорганические коагулянты

Введение коагулянтов на основе алюминия, визуально не вызывает изменения в хлопьеобразовании, однако заметно значительное увеличение количества осадка с увеличением дозы коагулянта (Рис.1). Низкие дозы коагулянтов не дают достаточного удаления ортофосфатов, а использование более высоких доз невозможно, так как осадок становится очень объемным и заполняет почти весь стакан. Таким образом, видно, что одних лишь коагулянтов недостаточно – нужно добавить флокулянт, чтобы увеличить удаление ортофосфатов и ВВ и сделать шлам более плотным.

Дозы коагулянтов были взяты таким образом, чтобы мольное отношение металла к фосфору было хотя бы 0,7 – 2,0. Практика очистки сточных вод показывает, что оно, обычно, от 2 до 4.

[1] According to Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

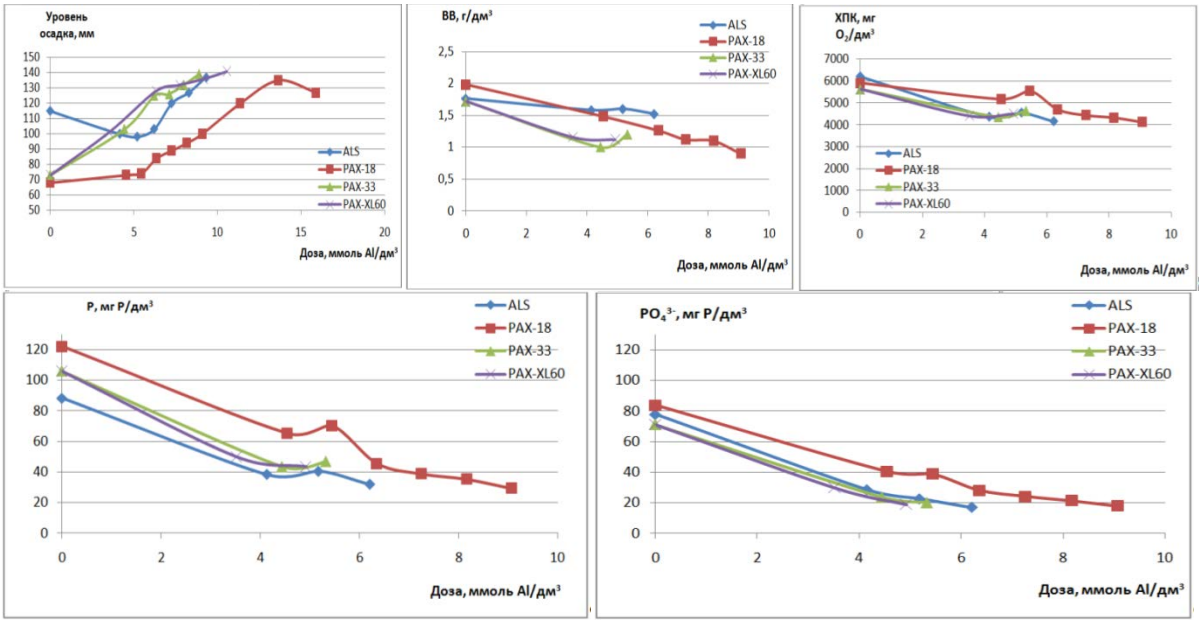


Рисунок 1 Результаты применения коагулянтов на основе алюминия.

Хотя коагулянты на основе алюминия лучше работают при pH = 6,5-7,0, было принято решение не регулировать уровень pH. Во-первых, эксперименты с регулированием pH показали, что при pH ≤ 7,0 происходит выделение газа и частичное всплывание хлопьев (Рис. 2). Предполагается, что выделяемые газы это H_2S и/или CO_2. Одна часть хлопьев оседает на дно стакана, а другая поднимается к верху. Таким образом, верхний слой представляет собой смесь воздушных пузырьков и частиц. Во-вторых, регулирование pH подразумевает установку дополнительного оборудования и использование дополнительных реагентов, что означает большую стоимость.

Рисунок 2 Результаты регулирования pH. Слева направо pH: 5.5;6.0;6.5;7.0;7.5;8.0.

После введения коагулянтов на основе железа вода становится насыщенного черного цвета (Рис. 3), что не дает возможности провести дальнейшие фотометрические анализы. Кроме того в связи с резким снижением уровня pH наблюдается газообразование и частичное всплывание шлама. Процесс разделения не наблюдается, что означает, что эти коагулянты не могут быть использованы для очистки «черной» воды.

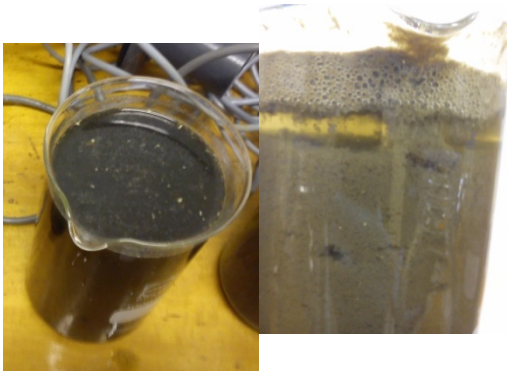
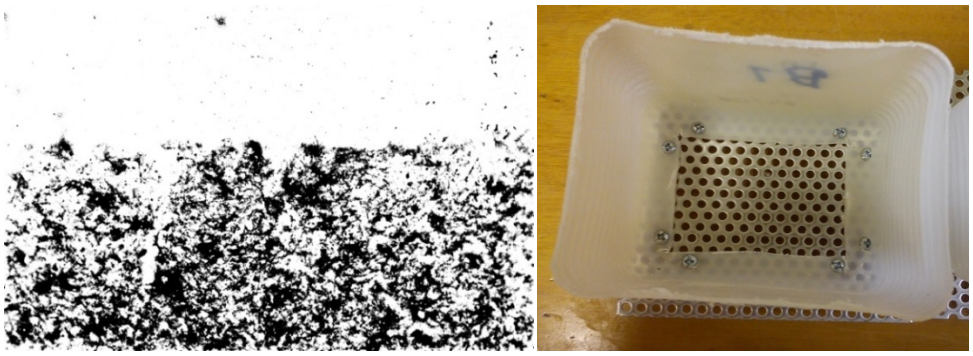


Рисунок 3 Результат введения в «черную» воду коагулянтов на основе железа.

Органические флокулянты

Как правило, частички в сточных водах имеют отрицательный заряд, поэтому было принято решение выбрать в качестве флокулянтов катионные полиакриламиды. В воде они образуют с бумагой очень большие хлопья, создавая своего рода матрицу (Рис. 4а). Это приводит к тому, что осадок практически не уплотняется в течение 20 минут (время отстаивания). По этим причинам было предложено использовать стандартные сетки для отделения хлопьев (Рис. 4б).



а б

Рисунок 4 Матрица, полученная при добавлении ПАА в «черную» воду (а). Анализ изображения проводила Наталия Сивченко, аспирантка NMBU. Лабораторный вариант сетки, используемой для фильтрования (б).

Эксперименты показали, что чем больше мы добавляем флокулянта, тем больше удаление ВВ и ХПК. Таким образом, количество используемого флокулянта, в основном, ограничивается его ценой и требованиями к составу шлама и воды.

Эффективность очистки полиакриламидов различной молекулярной массы (FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH) зависит от метода разделения фаз. В джар-тестах с отстаиванием лучшие результаты были получены для полимера с более низкой молекулярной массой (FO 4290). В то же время в джар-тестах с фильтрацией молекулярная масса ПАА не оказывает существенного влияния на удаление ВВ или ХПК (Рис. 5).

Оказалось, что при высоких дозах флокулянта (> 40 мг/дм^3), мы можем заменить длительное отстаивание на более быстрое фильтрование. Разница между эффективностью очистки при отстаивании и фильтрации уменьшается с увеличением дозы полимера. Кроме того, было обнаружено, что время медленного

перемешивания перед фильтрованием может быть уменьшено до 0,5-1 минуты. Так что можно сэкономить около 30 минут (медленное перемешивание и отстаивание).

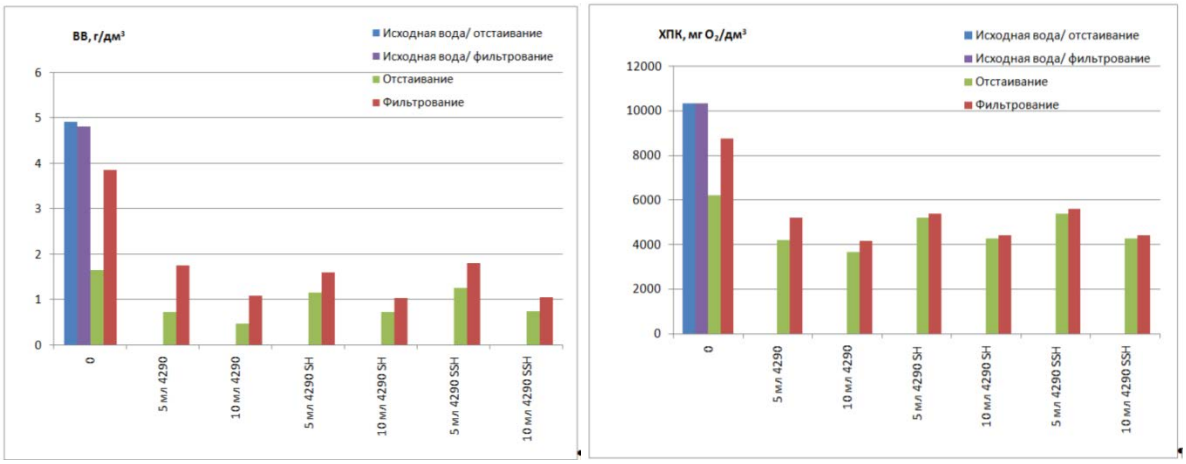


Рисунок 5 Значения ВВ и ХПК при использовании полимеров разной молекулярной массы при отстаивании и фильтровании.

Коагулянт и флокулянт

Добавление и коагулянта, и флокулянта приводит к значительно лучшим результатам, чем при их отдельном применении, так как при этом коагулянт связывает фосфатные ионы, а флокулянт увеличивает частицы и обеспечивает большую компактность осадка.

Наиболее впечатляющие результаты совместного применения были получены для коагулянта ALS и флокулянта FO 4290 (25 мг/дм^3). При этом большая степень очистки достигается при последовательном введении реагентов (сначала коагулянт, потом флокулянт) и отстаивании: удаление ВВ на 99,2%, ХПК – на 70,3%, общего фосфора – на 98,4%, фосфатов – на 98,0%. (Рис. 6). Используемые дозы коагулянта соответствуют тем, что обычно применяются на станциях очистки сточных вод (1,8 моль Al/ моль P против 2-4 моль Al/ моль P для очистных станций).

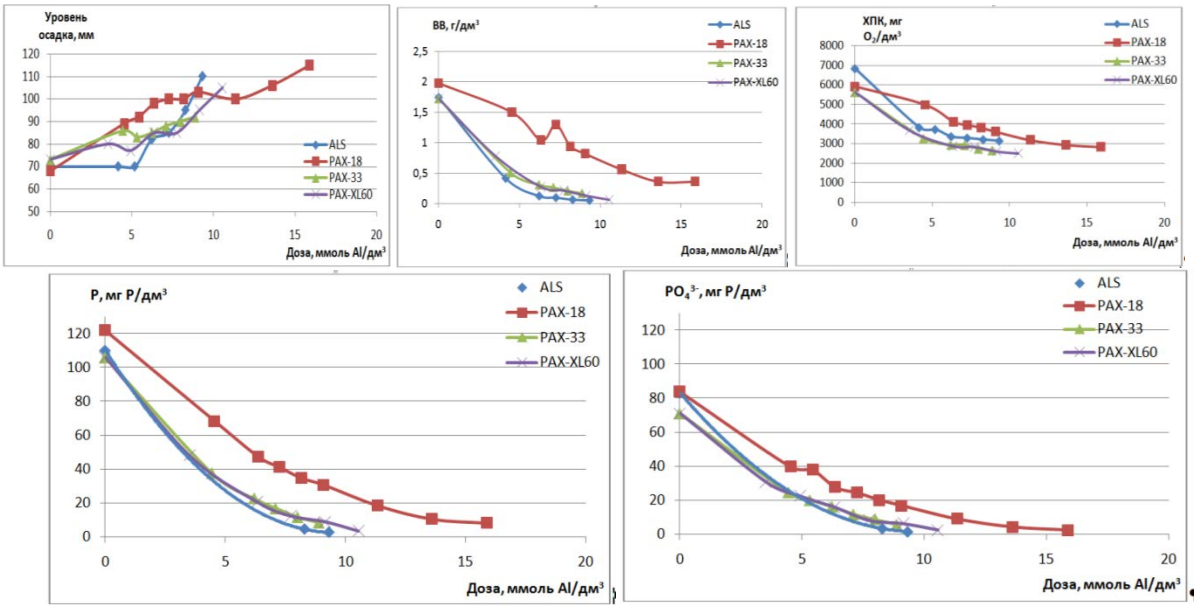


Рисунок 6 Результаты совместного введения различных коагулянтов и флокулянта FO4290 (25 мг/ дм^3).

Если вместо отстаивания применять фильтрование через сетки, то результаты очистки будут значительно ниже для ВВ (51,0%), ХПК (45,7%) и общего фосфора (64,6%) (Рис. 7). Если реагенты вводить одновременное, то степень очистки также будет меньше: 94,4% для ВВ, 66,6% для ХПК и 93,6% для общего фосфора (Рис. 7).

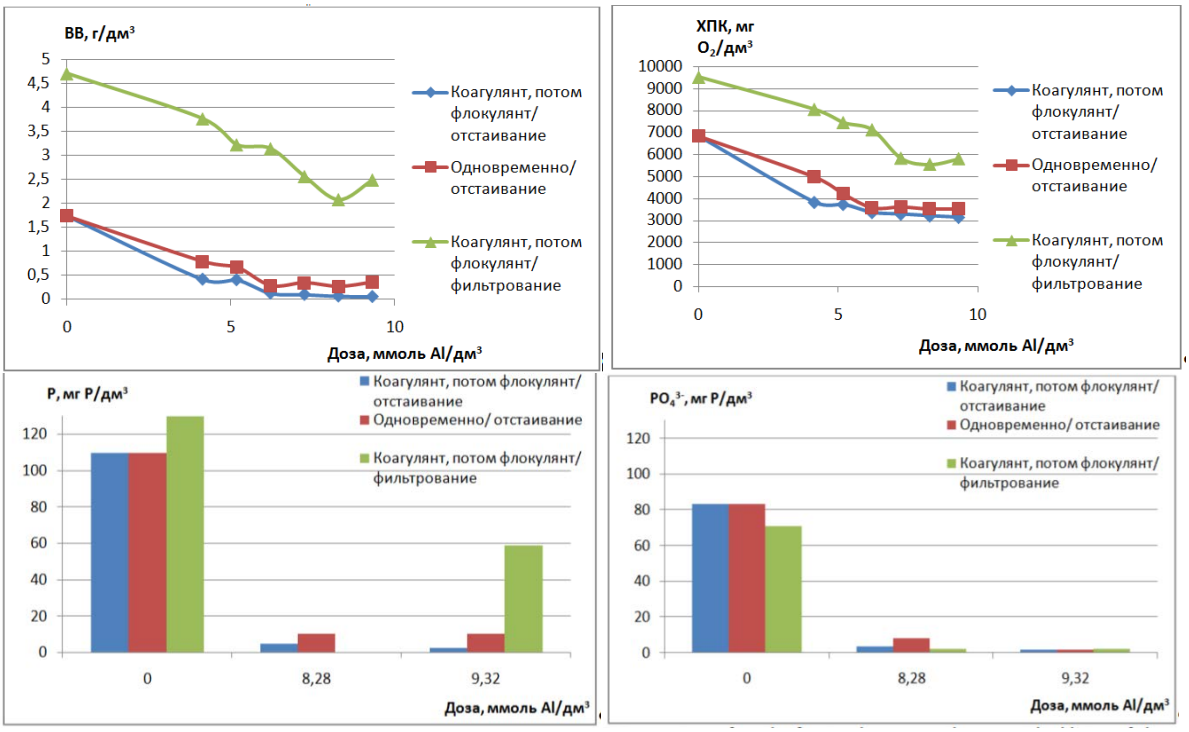


Рисунок 7 Сравнение результатов, полученных при одновременном и последовательном введении реагентов (отстаивание); при отстаивании и фильтровании (последовательное введение).

Удаление ортофосфатов также зависит от метода разделения фаз и порядка введения реагентов. Однако, при высоких дозах ALS (9.32 ммоль Al/дм^3) степень очистки во всех случаях приблизительно одинакова.

Скорость быстрого перемешивания не влияет на эффективность очистки при введении и коагулянта, и флокулянта и седиментации. Увеличение продолжительности перемешивания больше 40 секунд приводит к снижению очистки.

На основе полученных результатов была предложена принципиальная схема процесса очистки «черной» воды (Рис. 8).

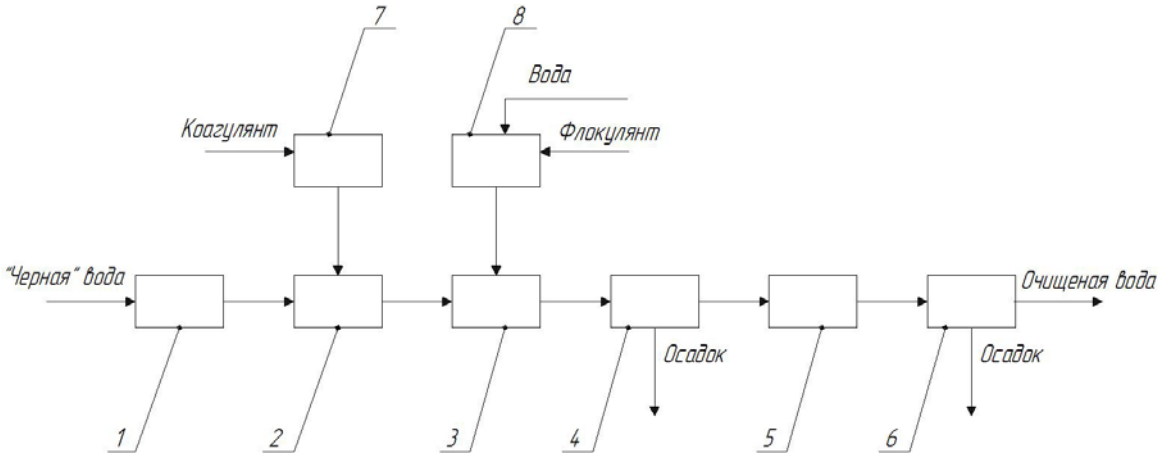


Рисунок 8 Принципиальная схема очистки «черной» воды. 1 – сборник исходной воды; 2, 3 – смесители; 4 – отстойник/решетки;5 – сборник осветленной воды; 6 – биологическая очистка; 7, 8 – баки.

Выводы

Проведенные исследования подтверждают возможность использования распространенного метода предварительной очистки – коагуляции – для повышения удаления фосфатов в локальной биологической станции очистки сточных вод. Добавление этой стадии позволит снизить нагрузку на стадию биологической очистки.

Также немаловажно то, что использованные коагулянты широко распространены и доступны. Дозы коагулянтов достаточно высоки по сравнению с теми, что обычно используются в водоочистке. Однако, если соотнести их с содержанием взвешенных веществ или фосфора в «черной» воде, то полученные соотношения не превышают аналогичных значений для муниципальных сточных вод.

Фильтрование через сетки может быть эффективно использовано как стадия предварительной очистки перед биореактором за счет того, что бумага в «черной» воде образует с полимерами хлопья большого размера. При этом большей эффективности можно достичь за счет увеличения дозы полимера. Применение сеток позволяет удалить значительную часть примесей, не увеличивая значительно время очистки.

Литература

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington.

Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

Metcalf & Eddy (1991) Wastewater engineering: Treatment and reuse. 3 edition. McGraw-Hill Education

Remy, C. (2010). Life Cycle Assessment of conventional and source-separation systems for urban wastewater management. Retrieved from http://www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/en-lca-dissertation-remy-2010.pdf

STOWA (2005) Anaerobic Treatment of Concentrated Wastewater in DESAR Concept. STOWA, Utrecht, The Netherlands.

Sun, C., Leiknes, T., Weitzenböck, J., & Thorstensen, B. (2010). Development of an integrated shipboard wastewater treatment system using biofilm-MBR. Separation and Purification Technology, 75(1), 22–31. doi:10.1016/j.seppur.2010.07.005

Zeeman, G., & Kujawa-Roeleveld, K. (2011). Resource recovery from source separated domestic waste(water) streams; full scale results. Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 64(10), 1987–92. doi:10.2166/wst.2011.562

http://www.jetsgroup.com/en/

http://www.ecomotive.com

http://www.kemira.com/

http://www.snf-group.com

www.hach-lange.co.uk/

Characterization of wastewater with regard to microbial and physicochemical parameters

A. Oliinyk, F. E. Eregno, I. Tryland, A. Heistad

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine, oleynik_n@i.ua
Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway, fasil.eregno@nmbu.no

Abstract

The microbiological quality of Norwegian municipal wastewaters, both from combined and source-separated systems, is of interest today. Variation in faecal indicator bacteria concentrations in municipal wastewater is an essential data.It is used in modelling of the impact of discharges from combined sewer overflows during intense rainfall on the hygienic bathing water qualityon the territory of inner Oslofjord. E.coli and Intestinal Enterococci are used as the main parameters of water quality evaluation according to EU Directive 2006/7/EC.

It is determined that high concentration E.coli and Total coliforms in greywater from Kaja dormitories in NMBU does not caused by high faecal contamination, but most likely comes from kitchen sinks.

Keywords: enzyme activity, faecal indicator bacteria, greywater, municipal wastewater.

Introduction

Sewerage system in Norway was constructed many years ago, e.g. system in Oslo is more than 150 years old. Wastewater treatment plants (WWTP) were built to decrease concentrations of organic matter, suspended solids and nutrients (phosphorus and nitrogen), avoiding water eutrophication.

Now it is not enough to take into consideration only physical and chemical parameters of wastewater. Big amount of pathogenic microorganisms from feaces can cause human diseases in case of different accidents.

WaterQualityTools project makes modelling of the impact of discharges from combined sewer overflows (CSO) during intense rainfall on the local hygienic bathing water quality of the inner Oslofjord. It requires data about the variations in concentrations of the faecal indicator bacteria (FIB) in WWTP raw influents both within short (during the day) and long (day-to-day) periods. According to EU bathing water quality directive controlled parameters are E.coli and Intestinal enterococci (EU Directive 2006/7/EC)

It is expected, that concentration of both these parameters should be low in the morning and higher in the afternoon. In the evening their concentration should be lower, than in the afternoon. FIB peakis caused by morning defecation and time of its observation depends on residence time in the system and sampling place (Lucas, 2014).

An important role in Norwegian sewers belongs to source-separated systems. They seems to be perspective using in small separate settlements, in the railway stations, in dormitories etc. Due to separation of fecal matter as a blackwater, most of pathogenic microorganisms should be concentrated there. Then greywater (all household water except toilet) considered being safer, than municipal wastewater from combined system.

Nevertheless, microbiological analysis of greywater from Kaja dormitories in Norwegian University of Life Sciences (NMBU) shows the high concentrations of total Coliform bacteria

(TCB) 2.98·105 – 2.42·107/100 ml, and E.coli 1.10·105 – 4.10·106/100 ml. It can be caused by faecal contamination, bacterial growth in pipelines or habits of tenants. (Ecomotive, 2014)

Literature survey shows, that number of bacteria in greywater significantly depends on the source of wastewater. According to this greywater can be devided into “light grey” – wastewater from bathroom sinks, baths and showers – and “dark grey” – more contaminated waste from laundry facilities, dishwasher sand, in some instances, kitchen sinks. “Light” greywater can contain up to 2.4·106/100 ml of E.coli and 2·104/100 ml for Intestinal Enterococci (Birks, 2007).

Especially high concentrations of FIB are shown for kitchen greywater: up to 7.4 log10/100 ml for E.coli and 7.7 log10/100 ml for Enterococci (Ottosson J, 2003). E.coli meanings can reach even 2.5·108/100 ml (Eriksson, 2002).

During the day FIB concentration can change significantly, as people use bath, shower and wash basin mainly in the morning and in the evening. While kitchen devices are mainly used during the dinnertime (Matos, 2004).

Analyzing fecal contamination, very often essential to do it as quick as possible. Minimizing detection time provides real-time water quality evaluation, i.e. prevention of epidemiological accidents.

Rapid method of coliforms detection and enumeration based on the direct measurement of enzymatic activity: β-D-galactosidase (GALase) for coliforms and β-D-glucuronidase (GLUase) for E.coli. This method is simple, fast (1-2 hours in comparison with 18-24 hours for standard methods), but has low specificity. Even so, it can be useful for approximate evaluation of FIB concentrations (Fiksdal, 2008).

The objectives of the research:

- investigate within-day and day-to-day variations of fecal indicator bacteria (FIB) in municipal wastewater
- discover reasons of high FIB level in greywater from Kaja dormitories
- check the relation between enzyme activity and FIB concentration in wastewaters.

Materials and methods

Sample collection

All the wastewater samples were collected and analyzed in Norwegian University of Life Sciences (NMBU).

Samples of municipal wastewater were taken from the collecting pipe near the Sørhellinga building.

Greywater samples were taken from two places: from the collecting pipe after Kaja-dormitories before first collecting tank and from the second collecting tank in Fløy 4.Blackwater samples were taken from the collecting tank in Fløy 4.

To investigate the variation samples were collected three times during the day: morning, afternoon and evening during several days. To explore relation between enzyme activity and FIB concentration samples were taken 3 times a day with minimum interval 1 hour.

Microbial analyses

The water samples were analysed for total coliforms (TCB) and E.coli using the Colilert 18 QuantiTray method (ISO 9308-2) ISO 7899-2, 2012. The results are given as Most Probable Number (MPN) per 100 ml.

Intestinal enterococci and faecal coliforms (FCB)in the water samples were quantified after membrane filtration using method from ISO 7899-2 (ISO 7899-2, 2000) and NS 4792 (NS 4792, 1990). The results are given as colony forming units (cfu) per 100 ml.

Enzyme activity in samples was measured using Colifast method according to the manufacturer guideline.

Chemical analyses

To get the whole characteristic of wastewater there was measured a set of physicochemical parameters: electrical conductivity (EC), pH, total phosphorus (TP), chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), turbidity and color.

TSS were determined according to standard methods using glass fiber filter disksGF/C 1.2 µm (APHA, 2005; SINTEF, 2004).The volume of filtered sample varied from 5 to 50 ml depending on visual observations.

TP was determined in the unfiltered samples using Hach Lange cuvette tests LCK350 and LCK349 according to standard methods (APHA, 2005). Highly concentrated samples were diluted up to 10 times.

COD was determined in the unfiltered samples using Hach Lange cuvette tests LCK114and LCK314according to standard methods (ISO 15705:2002).

EC, pH, turbidity and color were measured according to standard methods (APHA, 2005).

Results

Municipal wastewater

Samples of MWW were collected within one day and the variation in concentration of FIB is shown on the Fig. 1. As expected, concentration of FIB is lower in the morning, due to the dilution by shower water, although concentration of Enterococci is higher in the morning.

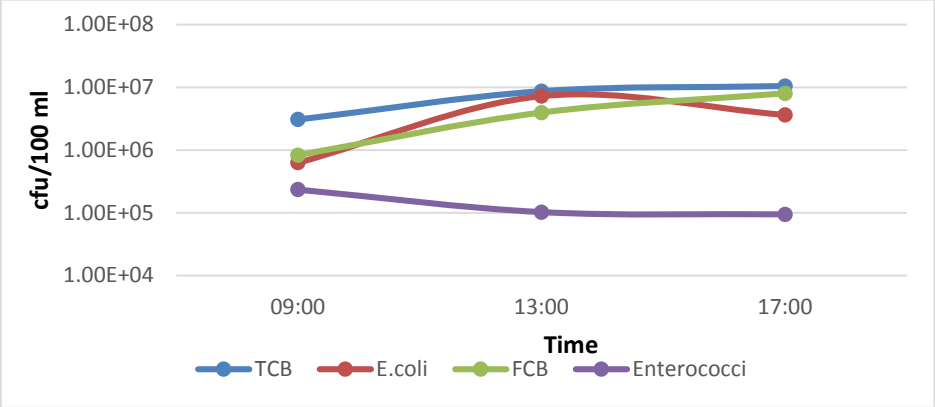


Figure1 within day variation in concentration of FIB in municipal wastewater from NMBU.

Physico-chemical parameters of samples match those of typical Norwegian municipal wastewater (Table 1).

Table 1 Physicochemical and microbiological parameters of municipal wastewater in NMBU.

Chemical parameters				Microbiological parameters / 100 ml			
Time	9:00	13:00	17:00	**Time**	9:00	13:00	17:00
Ec, µS/cm	322	830	820	**TCB**	3.08E+06	8.66E+06	1.05E+07
pH	8.71	9.17	9.08	**E.coli**	6.31E+05	7.27E+06	3.65E+06
TP, mg P/l	7.76	13.8	17.4	**FCB**	8.33E+05	3.97E+06	8.03E+06
COD, mg/l	480	2261	1343	**St. deviation**	4.16E+05	4.51E+05	1.67E+06
SS, g/l	0.21	0.84	0.58	**Enterococci**	2.35E+05	1.03E+05	9.45E+04
Turbidity	172	971	581	**St deviation**		6.01E+04	7.07E+02
Color, mg/l Pt	157	467	302				

Greywater

It was assumed that high level of FIB is caused by bacterial growth in collecting tanks. Water samples from both Kaja and Fløy 4 have been taken in the morning during 3 days. Comparison of FIB concentrations shows that number of coliform bacteria in greywater decreases after it gets into tank, while number of Enterococci increases (Fig. 2).

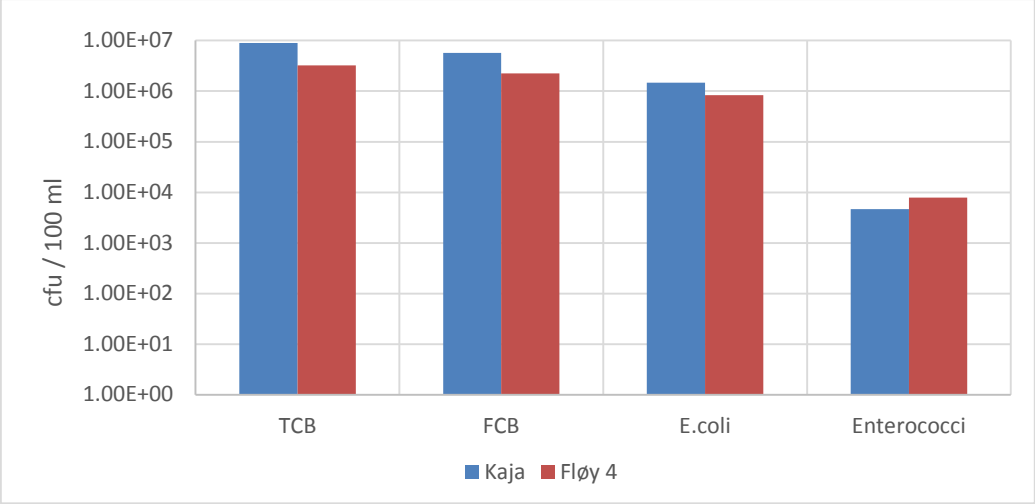


Figure 2 FIB concentrations in greywater from Kaja and Fløy 4.

If to talk about physicochemical parameters pH and TP concentration of "fresh" greywater from Kaja are lower, than that of wastewater samples from Fløy 4 (Table 2). Whereas COD concentration is higher in Kaja samples.

Table 2 Chemical and microbiological parameters of greywater from NMBU.

Chemical parameters	**Kaja**	**Fløy 4**	**Microbial parameters, cfu/100 ml**	**Kaja**		**Fløy 4**	
				Average	St. dev.	Average	St. dev.
Ec, µS/cm	270±23	259±17	**TCB**	9.01E+06	3.12E+06	3.22E+06	4.50E+05
pH	6.82±0.20	7.23±0.09	**E.coli**	1.46E+06	6.98E+05	8.38E+05	5.05E+05
TP, mg P/l	1.16±0.16	1.44±0.24	**FCB**	5.69E+06	4.58E+06	2.24E+06	1.06E+06
COD, mg/l	262±75	231±53	**Enterococci**	4.65E+03	2.56E+03	7.85E+03	5.08E+03
SS, mg/l	61±17	131±91					
Turbidity, FNU	114±59	122±64					
Colour, mg/l Pt	193±132	97±59					

As first assumption was not confirmed, it was decided to check the origin of contamination. To find the source of bacteria there were conducted growth potential test and qPCR analysis for human specific Bacteroides and Enterococci.

Results of growth potential test match the expectations, i.e. at room temperature number of bacteria rises during the first day and then begin to decrease (Fig. 3). Number of Enterococci decreases from the first day. The initial amount of bacteria is very high, so most probably FIB have non-faecal origin.

Last assumption was confirmed by PCR analysis. It was conducted in Norwegian Institute for Water Research (NIVA).There were taken 3 parallels of black, grey and municipal wastewater, which also were analyzed for total coliforms and E.coli (Table 3). While concentration of FIB is very high in greywater, amount of Bacteroides gene copies is 5 logs lower than in municipal wastewater, and number of Enterococci is 1 log lower.

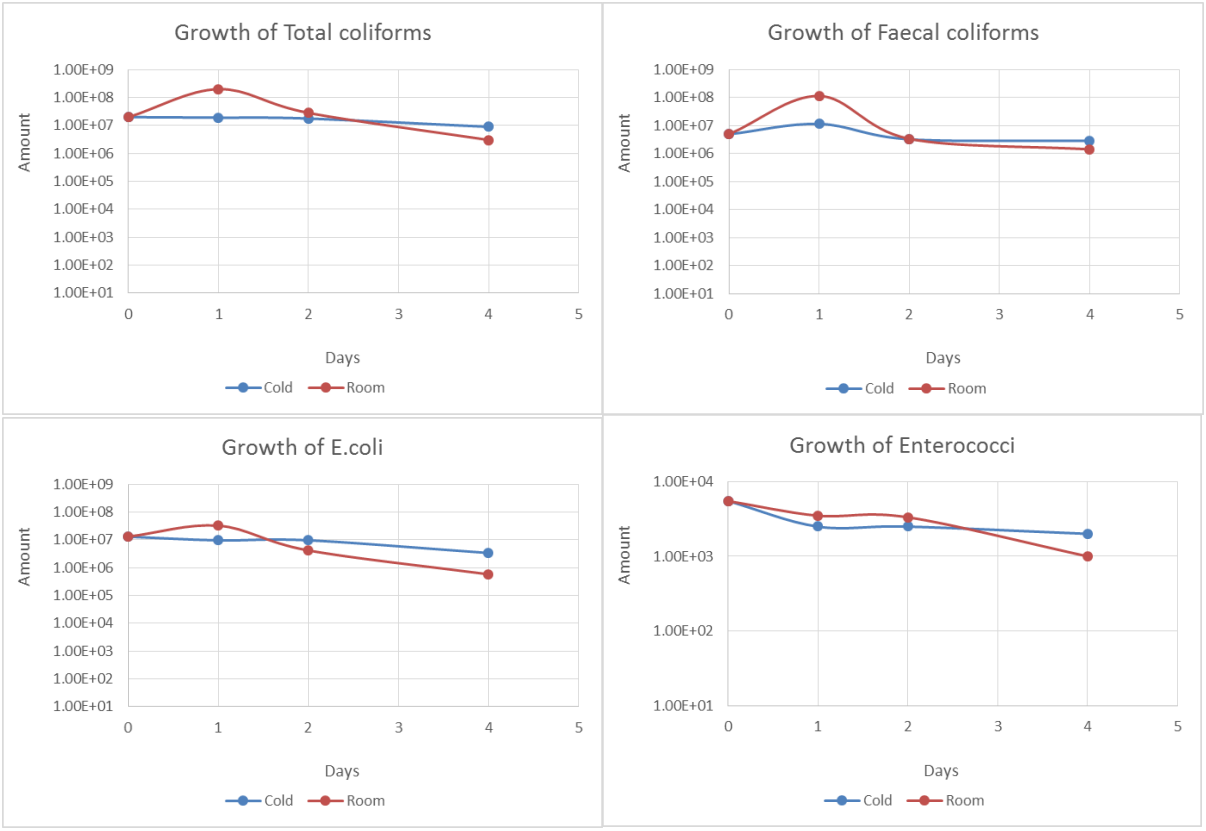


Figure 3 Results of growth potential test for greywater from NMBU

Table 3 Results of qPCR analysis for humanspecific Bacteroides and Enterococci.

Parameters	Blackwater		Municipal wastewater		Greywater	
	Average	s	Average	s	Average	s
TCB/100 ml	4.78E+07	9.6E+06	8.77E+06	6.3E+06	1.43E+07	9.7E+06
E.coli / 100 ml	8.99E+06	1.3E+06	4.49E+06	3.1E+06	1.55E+06	3.8E+05
Bacteroides Gene copies/ml	1.20E+09	1.1E+08	1.10E+09	1.1E+09	1.30E+04	4.8E+03
Enterococci relative CFU/ml	1.87E+08	5.5E+07	8.20E+06	3.0E+06	3.70E+05	5.6E+05

Enzyme activity

There was checked the relation between enzyme activity in wastewaters and FIB concentrations. It is seen that this parameter can be used for previous evaluation of FIB concentration in different types of wastewater: blackwater, greywater and municipal wastewater. (Fig. 4)

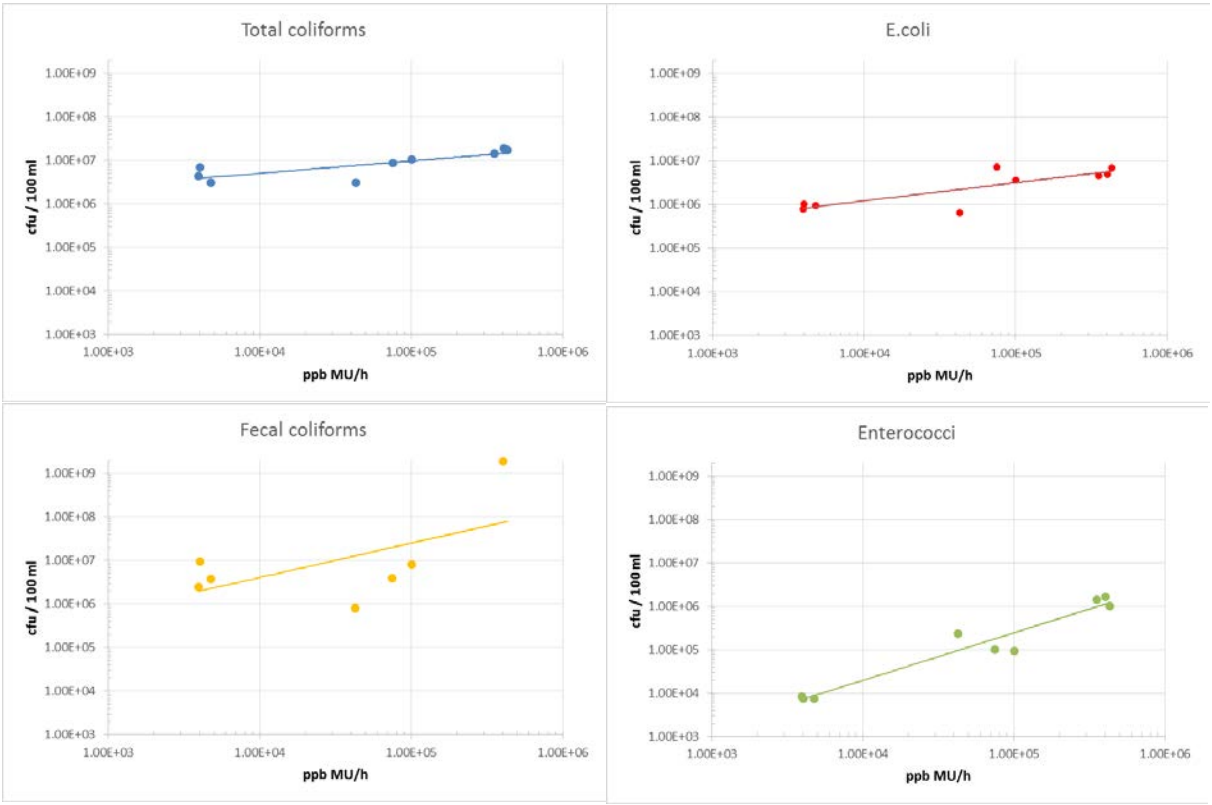


Figure 4 Relation between FIB concentrations and enzyme activity.

Conclusions

Parameters of municipal wastewater from combined sewer are common for this type of water. Concentration of bacteria is lower in the morning and increases during the day. The opposite picture observed for Enterococci.

According to regrowth test greywater contains enough nutrients to promote the Coliforms and E.coli growth during one day.

Greywater from Kaja dormitories contains high concentrations of Total Coliforms and E.coli, which correspond to previous measurements. At the same time only small part of them have fecal origin, whereas others more likely come from kitchen.

Rapid enzyme method can be used for preliminary evaluation of FIB concentration in different types of wastewater.

References

Council Directive 2006/7/EC of 15February2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC

Lucas, F. S., Therial, C., Gonçalves, A., Servais, P., Rocher, V., & Mouchel, J.-M. (2014). Variation of raw wastewater microbiological quality in dry and wet weather conditions. *Environmental Science and Pollution Research International*, ***21***(8), 5318–28. doi:10.1007/s11356-013-2361-y

Eshetu, M., Kozminykh, P., Heistad, A. (2014) Ecomotive final test report. Ecomotive A02 Greywater Treatment Plant

Birks, R., & Hills, S. (2007). Characterisation of indicator organisms and pathogens in domestic greywater for recycling. *Environmental Monitoring and Assessment*, ***129***(1-3), 61–9. doi:10.1007/s10661-006-9427-y

Ottosson, J. (2003). *Hygiene Aspects of Greywater and Greywater Reuse*

Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M., & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater, ***4***, 85–104.

Matos, C., Sampaio, A., Duarte, A. S., & Bentes, I. (2004). Characterization of greywater by appliance- Pattern of discharge along the day Cristina Matos *, Ana Sampaio , António Sampaio Duarte , Isabel Bentes ,, (2005).

Fiksdal, L., & Tryland, I. (2008). Application of rapid enzyme assay techniques for monitoring of microbial water quality. *Current Opinion in Biotechnology*, ***19***(3), 289–94. doi:10.1016/j.copbio.2008.03.004

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington.

Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

Metcalf & Eddy (1991) Wastewater engineering: Treatment and reuse. 3 edition. McGraw-Hill Education

www.hach-lange.co.uk/

Определение физико-химических и микробиологических параметров сточных вод

А.Олейник[1], Ф.Е. Еregно[2], И. Трилан[2], А. Хейстад[2]

[1] Национальный технический университет Украины, «Киевский политехнический институт», oleynik_n@i.ua
[2] Норвежский университет естественных наук, Ос, Норвегия, fasil.eregno@nmbu.no

Реферат

На сегодняшний день большой интерес представляет изучение микробиологических показателей Норвежских городских сточных вод, как из комбинированных канализационных систем, так и систем с разделением стоков. Важным является знание об изменении концентраций фекальных индикаторных бактерий в городских сточных водах. Эта информация используется для моделирования влияния разливов сточной воды со станций водоочистки, вследствие их переполнения во время сильных дождей, на гигиенические показатели качества воды на внутренней территории Осло-фьорда, где выделены зоны для купания. Для оценки качества воды, согласно Директиве ЕС 2006/7/ЕС, используются такие параметры как концентрация E.coli и фекальных стрептококков.

Исследования серой воды из общежитий «Kaja» в Норвежском университете естественных наук показало, что большое количество E.coli и общих колиформных бактерий вызвано не фекальным загрязнением, а, скорее всего, их источником являются кухонные стоки.

Ключевые слова: энзимная активность, фекальные индикаторные бактерии, «серая» вода, городские сточные воды.

Введение

Канализационную систему в Норвегии построили уже очень давно, например, канализации в Осло уже более 150 лет. Изначально станции очистки сточных вод сооружались для того, чтобы снизить концентрацию органики, взвешенных веществ и биогенных элементов, таких как фосфор и азот, вызывающих эвтрофикацию водоемов.

Сейчас же недостаточно учитывать только физические и химические параметры сточных вод. Необходимо также изучить концентрацию фекальных патогенных микроорганизмов, которые, в случае аварий и разливов, могут привести к заболеванию большого количества людей.

Проект Water Quality Tools проводит моделирование влияния вытекания сточных вод из комбинированных канализационных систем (во время ливней) на гигиенические показатели качества воды в купальных зонах на внутренней территории Осло-фьорда. Для этого необходима информация об изменении концентрации фекальных индикаторных бактерий (ФИБ) в сточных водах, поступающих на станции очистки, в течение короткого (день) и длительного (несколько дней) периодов времени. В соответствии с Директивой ЕС относительно качества вод, пригодных для купания, параметрами контроля качества воды выбраны концентрация E.coli и фекальных стрептококков (EU Directive 2006/7/EC)

Ожидается снижение концентрации обоих этих параметров утром, по сравнению с их концентрацией в дневное время. Вечером их концентрация должна быть ниже, чем в послеобеденное время. Пик обусловлен утренним процессом дефекации, а время его наблюдения зависит от времени пребывания в системе и места отбора проб (Lucas, 2014).

В Норвегии всё больше внедряются канализационные системы с разделением стоков. Их применение актуально для небольших удаленных поселений, ж/д станций, общежитий и т.д. Так как туалетные стоки (черная вода) собираются отдельно от всех остальных (серая вода), то большая часть патогенных микроорганизмов собирается там. Тогда серая вода должна быть более безопасной, чем городские сточные воды из комбинированной канализации.

Однако, микробиологический анализ серой воды из общежитий «Kaja» Норвежского университета естественных наук (NMBU) показал высокие концентрации общих колиформных бактерий (ОКБ) $2{,}98 \cdot 10^5$ – $2{,}42 \cdot 10^7$ /100 $см^3$ и E.coli $1.10 \cdot 10^5$ – $4.10 \cdot 10^6$/100 $см^3$. Это может быть обусловлено фекальным загрязнением, привычками проживающих там людей или ростом бактерий в трубопроводах (Ecomotive, 2014)

В результате литературного поиска установлено, что количество бактерий в серой воде значительным образом зависит от её источника. В зависимости от источника серую воду можно разделить на «светло-серую» – стоки из ванной комнаты – и «тёмно-серую» – более загрязненные стоки из прачечной, посудомоечной машины и, в некоторых случаях, кухонной раковины. «Светло-серая» вода может содержать до $2{,}4 \cdot 10^6$/100 $см^3$ E.coli и $2 \cdot 10^4$/100 $см^3$фекальныхстрептококков (Birks, 2007).

Особенно высокие концентрации ФИБ в кухонной серой воде: до 7,4 $\log_{10}$/100 $см^3$ для E.coli и 7,7 $\log_{10}$/100 $см^3$ для фекальных стрептококков (Ottosson J, 2003). Концентрация E.coli может даже достигать значений $2{,}5 \cdot 10^8$/100 $см^3$ (Eriksson, 2002).

В течение дня концентрация ФИБ может значительно изменяться, так как люди пользуются ванной, душем и умывальником только утром и вечером, тогда как кухонные приборы, в основном, используются в дневное время (Matos, 2004).

Проводя анализ на фекальные загрязнения, чаще всего результат необходимо получить как можно быстрее. Минимизация времени анализа позволяет оценивать качество воды в реальном времени, что, в свою очередь, позволяет предотвращать эпидемии людей и животных.

Быстрый метод для качественного и количественного определения колиформных бактерий основывается на прямом измерении энзимной активности: β-D-галактозидазы для ОКБ и β -D-глюкуронидазы для E.coli. Этот метод простой и быстрый (1-2 часа против 18-24 часов стандартным методом), но имеет низкую избирательность. Однако он может быть использован для приблизительной оценки концентрации ФИБ (Fiksdal, 2008).

Цели исследования:

- Изучить изменение концентрации фекальных индикаторных бактерий в городских сточных водах в течение короткого и длительного периодов
- Определить причины высокой концентрации бактерий в серой воде из общежитий «Kaja»
- проверить наличие зависимости между энзимной активностью и концентрацией ФИБ в городских сточных водах.

Методы и материалы

Отбор проб

Все пробы сточных вод отбирались и анализировались на территории Норвежского университета естественных наук (NMBU).

Образцы городской сточной воды из комбинированной канализации отбирались из трубы-коллектора возле учебного корпуса «Sørhellinga».

Образцы серой воды отбирались из двух точек: из трубы-коллектора после общежитий «Kaja» перед первым сборником и из второго сборника, установленного в лаборатории Fløy 4. Образцы черной воды отбирались из сборника черной воды, находящегося в лаборатории Fløy 4.

Для изучения изменения концентрации ФИБ в сточных водах образцы отбирались три раза в день (утром, днём и вечером) в течение нескольких дней. Чтобы изучить зависимость между энзимной активностью и концентрацией ФИБ образцы отбирались три раза в день с минимальным промежутком времени между отборами проб 1 час.

Микробиологические анализы

Образцы воды анализировали на содержание ОКБ и E.coli используя метод Colilert®-18 Quanti Tray® в соответствии со стандартом ISO 9308-2, 2012. Результаты приводятся в виде: наиболее вероятное число бактерий на 100 $см^3$.

Определение концентрации фекальных стрептококков и термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ) в образцах воды проводилось методом мембранной фильтрации согласно стандартам ISO 7899-2, 2000 и NS 479, 1990. Результаты приводятся в виде: колониеобразующие единицы (КОЕ) на 100 $см^3$.

Энзимную активность в образцах измеряли, используя Colifast-метод, согласно инструкциям производителя.

Физико-химические анализы

Для получения более полной характеристики сточных вод измерялись такие физико-химические параметры: электропроводимость (ЭП), pH, общий фосфор (ОФ), химическое потребление кислорода (ХПК), общие взвешенные вещества (ОВВ), мутность и цветность

ОВВ определялись в соответствии со стандартной методикой с использованием стекловолоконных фильтров GF/C 1.2 µm (APHA, 2005; SINTEF, 2004). Объем фильтруемого образца был 5 – 50 $см^3$ в зависимости от визуальной оценки.

Общий фосфор определялся в не фильтрованных образцах с помощью кюветных тестов Hach Lange LCK350 и LCK349 в соответствии со стандартной методикой (APHA, 2005).Образцы с высокими концентрациями разводили в 10 раз.

ХПК определяли в не фильтрованных образцах с помощью кюветных тестов Hach Lange LCK114 и LCK314 в соответствии со стандартной методикой (ISO 15705:2002).

ЭП, pH, мутность и цветность измерялись в соответствии со стандартной методикой (APHA, 2005).

Результаты

Сточная вода из комбинированной канализации

Образцы воды отбирали в течение одного дня и изменение концентраций ФИБ показано на Рис. 1. Как и ожидалось, концентрация бактерий утром ниже за счет разбавления водой из душа, хотя концентрация фекальных стрептококков утром выше.

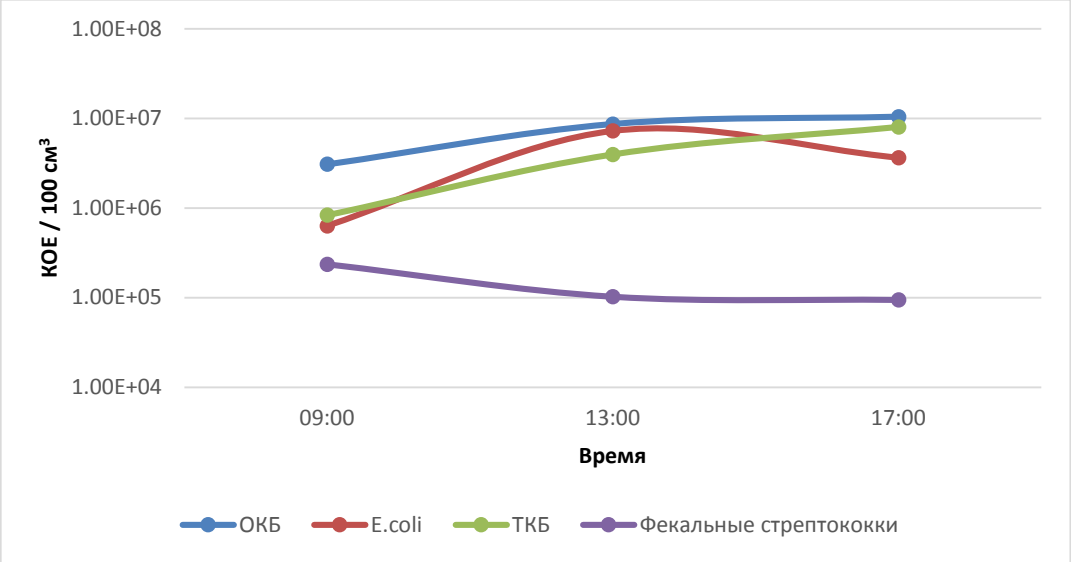


Рисунок 1 Изменение концентрации ФИБ в течение дня для сточной воды из комбинированной канализации на территории NMBU.

Физико-химические показатели образцов соответствуют литературным данным для данного типа сточных вод (Таблица 1).

Таблица 1 Физико-химические и микробиологические параметры сточной воды из комбинированной канализации на территории NMBU.

Физико-химические параметры				**Микробиологические параметры / 100 см³**			
Время	9:00	13:00	17:00	**Время**	9:00	13:00	17:00
ЭП, мкСм/см	322	830	820	**ОКБ**	3,08E+06	8,66E+06	1,05E+07
pH	8,71	9,17	9,08	**E.coli**	6,31E+05	7,27E+06	3,65E+06
ОФ, мг P/дм³	7,76	13,8	17,4	**ТКБ**	8,33E+05	3,97E+06	8,03E+06
ХПК, мг/дм³	480	2261	1343	**Ст.откл.**	4,16E+05	4,51E+05	1,67E+06
ОВВ, г/дм³	0,21	0,84	0,58	**Стрептококки**	2,35E+05	1,03E+05	9,45E+04
Мутность, ЕМФ	172	971	581	**Ст.откл.**		6,01E+04	7,07E+02
Цветность, мг/дм³ Pt	157	467	302				

Серая вода

Было выдвинуто предположение, что высокий уровень ФИБ в серой воде вызван активным ростом бактерий в баках-сборниках. В течение трёх дней по утрам отбирались пробы воды из обеих точек – «Kaja» и «Fløy 4». Сравнение концентраций ФИБ в образцах указывает на снижение количества колиформных бактерий после попадания воды в бак и увеличение количества стрептококков (Рис. 2).

Если говорить о физико-химических показателях, то уровень pH и общего фосфора в «свежей» серой воде из «Kaja» ниже, чем образцах из «Fløy 4» (Таблица 2). В то же время уровень ХПК выше в образцах из «Kaja».

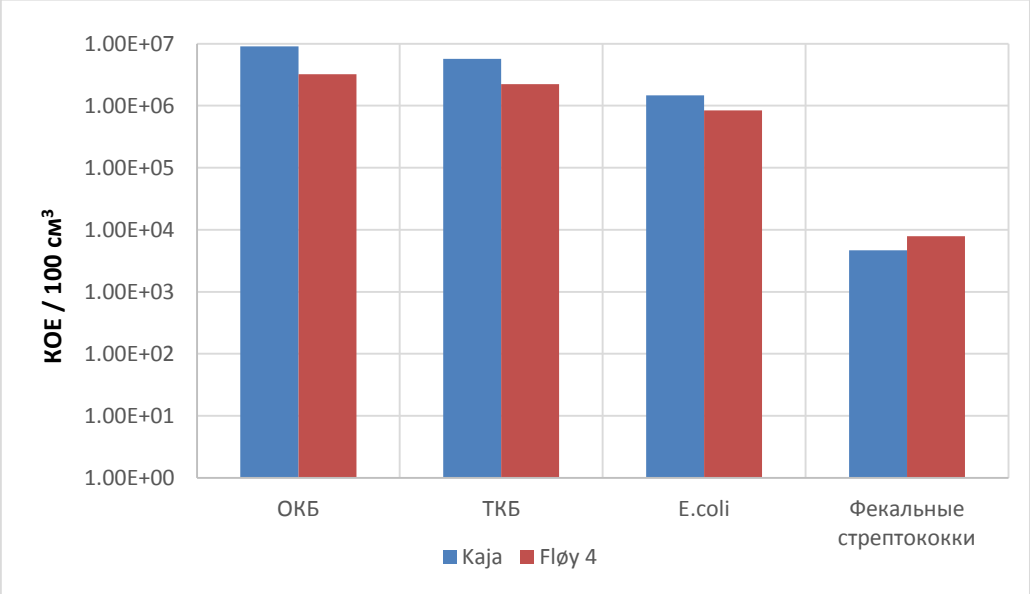


Рисунок 2 Концентрации ФИБ в серой воде из «Kaja» и «Fløy 4».

Таблица 2 Физико-химические и микробиологические параметры серой воды из NMBU.

Физико-химические параметры	**Kaja**	**Fløy 4**	**Микробио-логические параметры, КОЕ/100 см³**	**Kaia**		**Fløy 4**	
				Среднее	Ст.откл.	Среднее	Ст.откл.
ЭП, мкСм/см	270±23	259±17	**ОКБ**	9,01E+06	3,12E+06	3,22E+06	4,50E+05
pH	6,82±0,20	7,23±0,09	**E.coli**	1,46E+06	6,98E+05	8,38E+05	5,05E+05
ОФ, мг Р/дм³	1,16±0,16	1,44±0,24	**ТКБ**	5,69E+06	4,58E+06	2,24E+06	1,06E+06
ХПК, мг/дм³	262±75	231±53	**Стрептококки**	4,65E+03	2,56E+03	7,85E+03	5,08E+03
ОВВ, мг/дм³	61±17	131±91					
Мутность, ЕМФ	114±59	122±64					
Цветность, мг/дм³ Pt	193±132	97±59					

Так как первое предположение не подтвердилось, было предложено провести анализы для определения происхождения бактерий. Был проведен тест для определения потенциала роста бактерий в серой воде. После этого использовали методику количественной ПЦР (полимеразная цепная реакция) для подсчета Bacteroides человеческого происхождения и фекальных стрептококков.

Результаты теста на потенциал роста соответствуют ожиданиям: при комнатной температуре количество бактерий увеличивается в течение первого дня, а потом начинает уменьшаться (Рис. 3). Количество фекальных стрептококков начинает уменьшаться сразу же. Так как начальное количество бактерий уже слишком высокое, то, наиболее вероятно, что они имеют не фекальное происхождение.

Последнее предположение подтвердили с помощью ПЦР анализа. Его выполняли в Норвежском Институте Водных Исследований (NIVA). Было отобрано по три пробы

чёрной и серой вод, и воды из комбинированной канализации, которые также проанализировали на ОКБ и E.coli (Таблица 3).В то время как концентрация ФИБ в серой воде очень высока, количество копий Bacteroides в ней в 10^5 раз меньше, чем в образце комбинированных стоков, а количество фекальных стрептококков – в 10 раз.

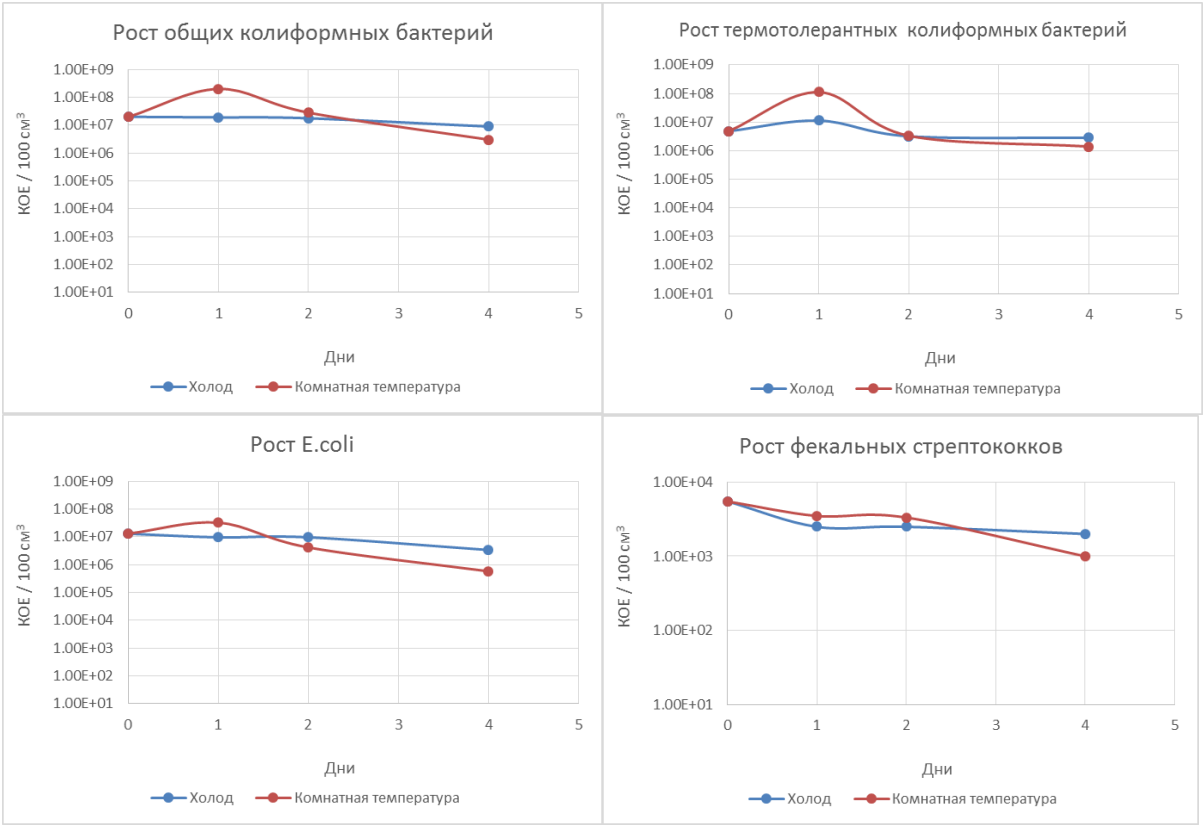


Рисунок 3 Результаты определения потенциала роста бактерий в серой воде из NMBU.

Таблица 3 Результаты количественной ПЦР.

Параметры	**Чёрная вода**		**Смешанные стоки**		**Серая вода**	
	Среднее	Ст.откл.	Среднее	Ст.откл.	Среднее	Ст.откл.
ОКБ/100 см^3	4,78E+07	9,6E+06	8,77E+06	6,3E+06	1,43E+07	9,7E+06
E.coli /100 см^3	8,99E+06	1,3E+06	4,49E+06	3,1E+06	1,55E+06	3,8E+05
Bacteroides копий/см^3	1,20E+09	1,1E+08	1,10E+09	1,1E+09	1,30E+04	4,8E+03
Стрептококки КОЕ/см^3	1,87E+08	5,5E+07	8,20E+06	3,0E+06	3,70E+05	5,6E+05

Энзимная активность

Проверялась взаимосвязь между энзимной активностью в сточных водах и концентрацией ФИБ. Видно, что этот параметр может быть использован для предварительной оценки количества ФИБ в различных сточных водах: черной воде, серой воде и воде из комбинированной канализации (Рис. 4)

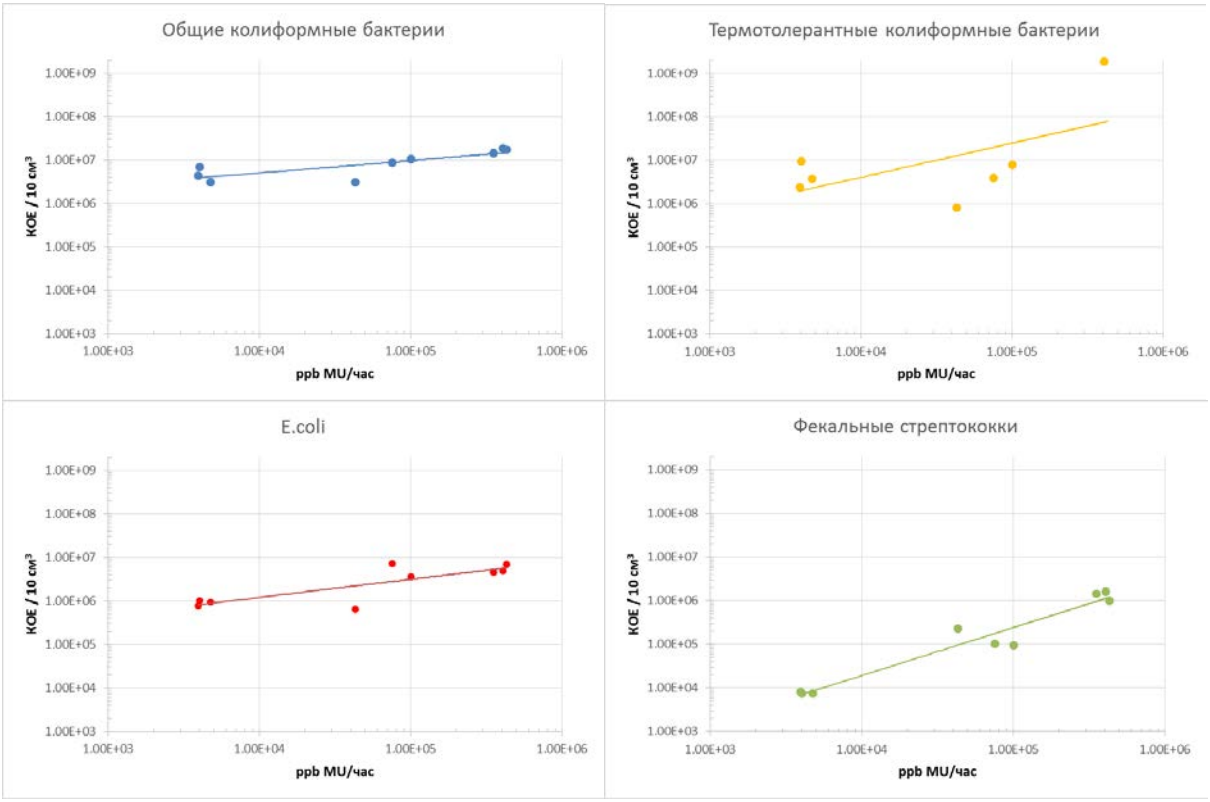


Рисунок 4 Зависимость концентрации ФИБ от энзимной активности.

Выводы

Параметры сточной воды из комбинированной канализации на территории NMBU соответствуют литературным данным для данного типа вод. Концентрация колиформных бактерий утром ниже и увеличивается в течение дня. Для фекальных стрептококков всё наоборот.

Согласно результатам теста потенциала роста бактерий в серой воде, она содержит достаточное количество питательных веществ для обеспечения роста колиформных бактерийи E.coli в течение одного дня.

Серая вода из общежитий «Kaja» содержит большое количество ОКБ и E.coli, что согласуется с предыдущими исследованиями. В то же время только небольшая их часть имеет фекальное происхождение, тогда как остальные, наиболее вероятно, попадают в воду из кухни.

Быстрый метод измерения энзимной активности может быть использован для предварительной и приблизительной оценки концентрации ФИБ в различных сточных водах.

Литература

Council Directive 2006/7/EC of 15February2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC

Lucas, F. S., Therial, C., Gonçalves, A., Servais, P., Rocher, V., & Mouchel, J.-M. (2014). Variation of raw wastewater microbiological quality in dry and wet weather conditions. *Environmental Science and Pollution Research International*, *21*(8), 5318–28. doi:10.1007/s11356-013-2361-y

Eshetu, M., Kozminykh, P., Heistad, A. (2014) Ecomotive final test report. Ecomotive A02 Greywater Treatment Plant

Birks, R., & Hills, S. (2007). Characterisation of indicator organisms and pathogens in domestic greywater for recycling. *Environmental Monitoring and Assessment*, *129*(1-3), 61–9. doi:10.1007/s10661-006-9427-y

Ottosson, J. (2003). *Hygiene Aspects of Greywater and Greywater Reuse*

Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M., & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater, *4*, 85–104.

Matos, C., Sampaio, A., Duarte, A. S., & Bentes, I. (2004). Characterization of greywater by appliance- Pattern of discharge along the day Cristina Matos *, Ana Sampaio , António Sampaio Duarte , Isabel Bentes ,, (2005).

Fiksdal, L., & Tryland, I. (2008). Application of rapid enzyme assay techniques for monitoring of microbial water quality. *Current Opinion in Biotechnology*, *19*(3), 289–94. doi:10.1016/j.copbio.2008.03.004

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington.

Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

Metcalf & Eddy (1991) Wastewater engineering: Treatment and reuse. 3 edition. McGraw-Hill Education

www.hach-lange.co.uk/

Selection of polymers and optimization of the conditions of primary wastewater treatment

V. Petrus[1]*, A.K. Sahu[2]

[1] National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute "
[2] COWI AS, Grenseveien 88, 0605 Oslo
* Corresponding author. E-mail: xtfhn9208@ukr.net ; tel.: +38 050 07 30 143

Abstract

Determine dependence efficiency of filtering systems Salsness (degree of removal of suspended solids, turbidity degree of reduction, performance hydraulic filter, etc.) of the input characteristics of water pollution and corrective actions process (adding various reagents). The conditions and reagents were determined, which together provide a high degree of removal of suspended solids at a minimum cost for real wastewater.

Аннотация

Определение зависимости эффективности работы фильтрующих систем Salsness (степень удаления взвешенных частиц, уменьшение мутности, гидравлическая производительность фильтра) от входящих характеристик сточной воды и добавляемых реагентов. Определены условия и тип реагентов, которые вместе обеспечивают максимальный степень удаления взвешенных веществ при минимальных экономических затратах.

Keywords: Optimization of coagulation, Salsnes Filter, Mechanical filtration

Introduction

With constant population growth, many water treatment plants met the need to increase the productivity of plants, but are often limited to a certain area and are unable to install additional equipment. This is especially true of primary wastewater treatment systems that include settling tanks and clarifiers. This type of equipment requires large areas of the surface. Therefore, this research is a vital question on finding alternative world technologies that can replace septic tanks on equipment that requires less space for both Ukraine and all over the world, especially in countries with limited territorial resources (China, Bangladesh, India, Japan and Europe).

The object of this work is the study of filtering system Salsnes, Norwegian production. Filtering systems Salsnes require at least 10% of the land, which is under construction lagoons. By replacing the classical primary treatment for Salsness technology significant performance increase can be achieved using the same land resources. Filtering systems Salsnes is able to remove 50% of suspended solids and 20% of microorganisms. The objective of this work is to improve filtration process through the use of chemicals (flocculants, coagulants).

Purpose - to find out how the Salsnes filters work with chemical reagents, and choose reagents and the best conditions of the filtration process which gives maximizes the degree of removal of suspended solids, and minimal cost of reagents. This work is new to the area as Ukraine and Europe. Not all European plant is upgrading primary wastewater treatment. There

are not plants in Ukraine which change a clarifier and settler to other methods of removal suspended solids. The process of Wastewater Treatment usually involves several stages, each of them may use different methods of wastewater treatment and appropriate technological equipment. This situation is due to many methods especially fine purification which cannot work on this water because there are so much suspended solids or emulsion in waste water.

Accordingly to this, there is a need pretreatment of wastewater before applying basic methods of purification. Application of step purification for wastewater is caused by getting a combination of several treatment types is possible to reach a necessary rate of removal SS for minimal cost. Every wastewater treatment plant is using different amounts of water stages. It depends of wastewater treatment plants, purification methods which used and the composition of water. To develop the information system of sewage treatment processes should be considered on the basis of a more generalized approach.

The most rational is likely to be the separation process effluent into four stages, according to the division of pollutants based on their physical state classification academician Kulski.

At the first stage of wastewater treatment it is necessary to remove large particles of suspended solids and coarse impurities. If the data of pollution is absent in wastewater, you need to start treating wastewater from the second stage at which the removal of almost all solids, and is preparing for further purification of wastewater, namely, reducing aggressiveness sewage, reducing unacceptable concentrations of certain pollutants. The third stage - biological treatment to remove phosphates and nitrogen compounds. The use of specific methods of wastewater treatment, or their combination at each stage of treatment is determined by the chemical composition and physical properties of wastewater. Depending on the presence or absence of certain classes of pollutants in sewage may exclude some stage of purification.

It is not difficult to find out that the second and the third stages of treatment are an integral part of any technological scheme for wastewater treatment. Thus purification steps - the first and the second stage of wastewater treatment are the foundation of any process of cleaning. The first stage is the pre-treatment and mainly consists of sedimentation step as a settler. For further removal of suspended solids in the form of colloidal systems should intensify the process of deposition - coagulants and flocculants added, followed by settling (mostly). Some treatment plants try to replace defending process (step 2) on the filtration process.

Mechanical filtration techniques

Filtration is separation process in which a mixture of liquid and solid passed through porous material, which detain solid particles and liquid phase passes. Filtration process has three main mechanisms: detention, separating and fixing. The significance of each depends on the characteristics of detained particles and the used filter material.

There are two main types of ***detention mechanism***:

Mechanical filtration: in this case it will be the retention of particles larger than the filter holes or passages formed already detained filter particles. This mechanism is predominant when using fine filtration basics type sieve, filter cartridge.

The sludge on the filter material: suspended particles moving under the stream of water, their size relative to the size of the pores cannot let them linger, but multiple contacts between

the particles filtering material and ensure its retention. This type of mechanism prevails at a depth filtration layer.

The mechanism of fixation

Fixing the particles on the surface of the filter material facilitates low velocity water. This process is driven by forces that are purely physical nature (jamming, holding, etc.) or by sorption, especially Van der Vals.

Mechanisms of separation

Under the influence of these mechanisms decreases the space between grains feed material that are coated separated particles. Previously arrested sediment may partially stall a faster flow and get to the filtrate, or move into the depths of the filter material. During filtration driving force is the pressure difference before and after the filter. As a result, filtration, sediment clogging of the pores, causing pressure drops power, as this is true, the smaller the holes in the filter material, the smaller hydraulic performance.

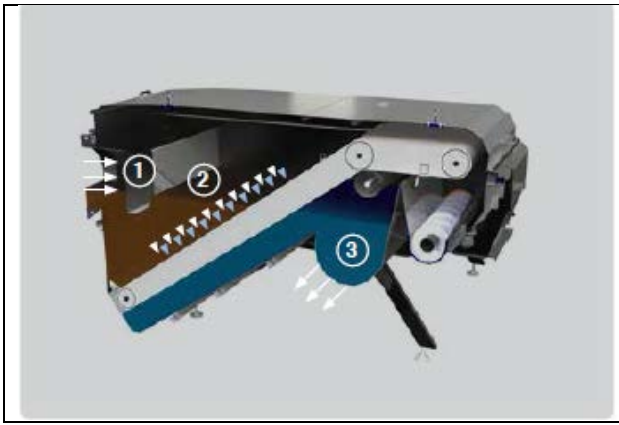
$$\Delta P = \Delta P_0 \cdot (1 - a \cdot \sigma),$$

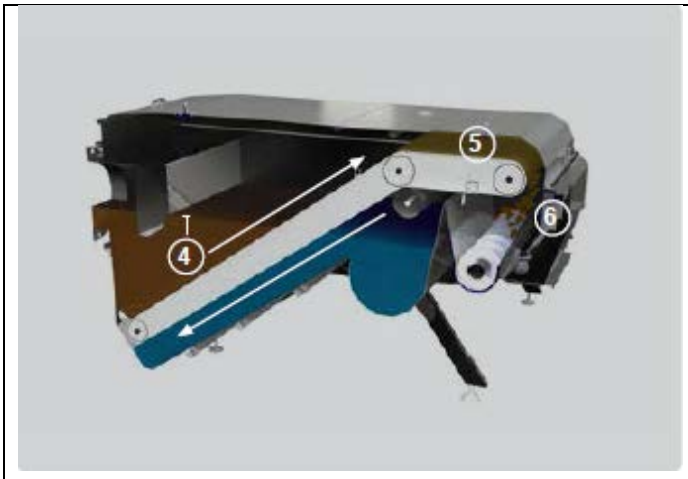
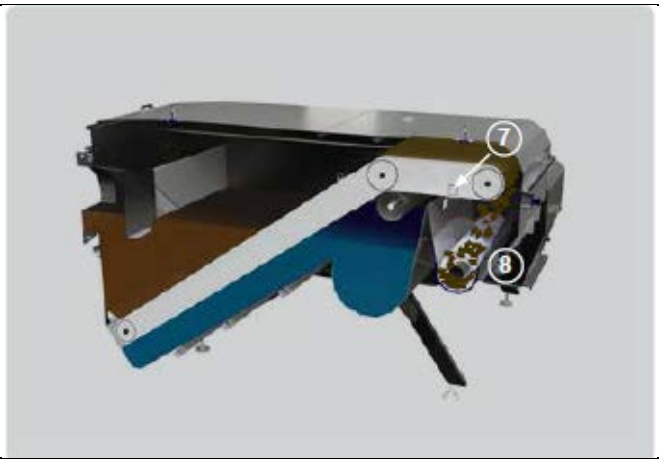
where, ΔP hydraulic capacity, σ - specific volume detained precipitate on the surface of the filter unit, a - an empirical coefficient. Thus, the normal filtering process must either increase the pressure supplied to the filter layer or conduct means to remove sediment from the surface of the filter ("back wash", etc.).

Salsnes Filter technology

In a Salsnes filter system solids separation, sludge thickening and dewatering are performed in one compact unit, removing >50% TSS, >20% BOD and producing drier sludge (20–30% DM). A Salsnes Filter system can completely replace conventional primary treatment and does so in a fraction of the footprint, at 30 – 60% lower capital cost and with significantly lower total lifecycle costs. What's more, sludge handling, transportation and disposal costs are drastically reduced. Today, Salsnes Filter systems are installed around the world in a variety of applications within municipal wastewater treatment plants and in challenging industrial solids separation applications. Cost-effective, compact, high-performing, chemical-free and sustainable – the Salsnes Filter system defines eco-efficient.

Table 1 Technology of work Salsnes Filter.

	1. Wastewater enters the inlet chamber. 2. The solids above the filtermesh create a "filter mat." The mat enhances separation performance as particles build-up on the mesh, creating progressively smaller holes that retain increasingly smaller particles. 3. Water that is filtered past the mesh exits through the outlet.

	4. Wastewater influent rises to a certain level (measured by a sensor) and the filtermesh starts to rotate like a conveyor belt, transporting sludge and enabling the thickening process. 5. Gravity thickens the sludge to 3–8% DM. 6. Sludge drops into the collection area.
	7. Using air (not water) the Air Knife automatic cleaning system removes any remaining sludge from the filtermesh into the collection area. 8. A screw press further dewaters the sludge to 20 –30% DM before it exits the unit.

Compared To Conventional Primary Treatment, a Salsnes Filter System Can Offer:

• 30 – 60% lower investment cost.

• 1/10th the land requirements.

• Integrated thickening and dewatering.

• Significantly lower lifecycle costs.

• Smaller volume of drier sludge that reduces disposal costs.

• Less civil works (no concrete basins required).

• Higher removal of TSS (>50%) and BOD (>20%) – with the ability to design systems for up to 80% TSS removal.

• Primary sludge with higher energy value.

• Fully-automated equipment.

Experimental part

1. Selection of the best polymer.

It is necessary to check all polymers different companies such as Kemira, BASF (Zetag) and SNF. After Jar Test the relationship between degree of removal turbidity and dosage of polymer was obtained. Also the optimal dosage of polymer was selected based on thinking the maximum degree of removal and minimum dosage for economic efficiency. The best dosage of polymer was calculated in "mg (Activity Component)/ g SS" it means that rate of polymer on 1 g Suspended solids. Cells which were selected in yellow color are the best dosage for every polymer.

Table 2 Result relationship between degree of removal turbidity and dosage of polymer.

Name of polymer	% Degree of removal turbidity						
	Dosage of polymer, µl						Best Dosage
	200	400	600	800	1000	1500	mg/g SS
1	2	3	4	5	6	7	8
c1	22	24	31	34	38	35	7,1
c2	31	33	32	36	30	37	10,4
c3	23	32	34	35	36	42	12,8
c4	19	26	31	32	37	36	8,5
c5	19	32	30	35	32	40	12,8
c6	30	33	36	40	43	48	12,8
c7	33	31	31	42	45	49	12,8
c8	7	14	15	14	21	16	9,3
1	2	3	4	5	6	7	8
CT1	36	35	41	42	44	47	19,5
CT2	26	27	46	50	57	62	13,9
CT3	20	23	28	26	31	38	13,9
CT4	17	21	22	24	28	55	13,9
CT5	32	33	37	39	40	46	12,2
CT6	32	32	36	29	34	40	12,2
CT7	28	34	38	36	36	40	12,2
CT8	32	40	43	42	45	47	8,1
CT9	34	39	41	44	47	41	8,1
CT10	31	34	38	39	42	45	8,1
Zetag 1	44	51	54	56	61	65	9,9
Zetag 2	38	39	44	36	40	41	3,9
Zetag 3	45	51	55	52	54	54	3,9
Zetag 4	41	45	43	46	43	42	5,3
Zetag 5	55	55	58	60	62	60	6,6

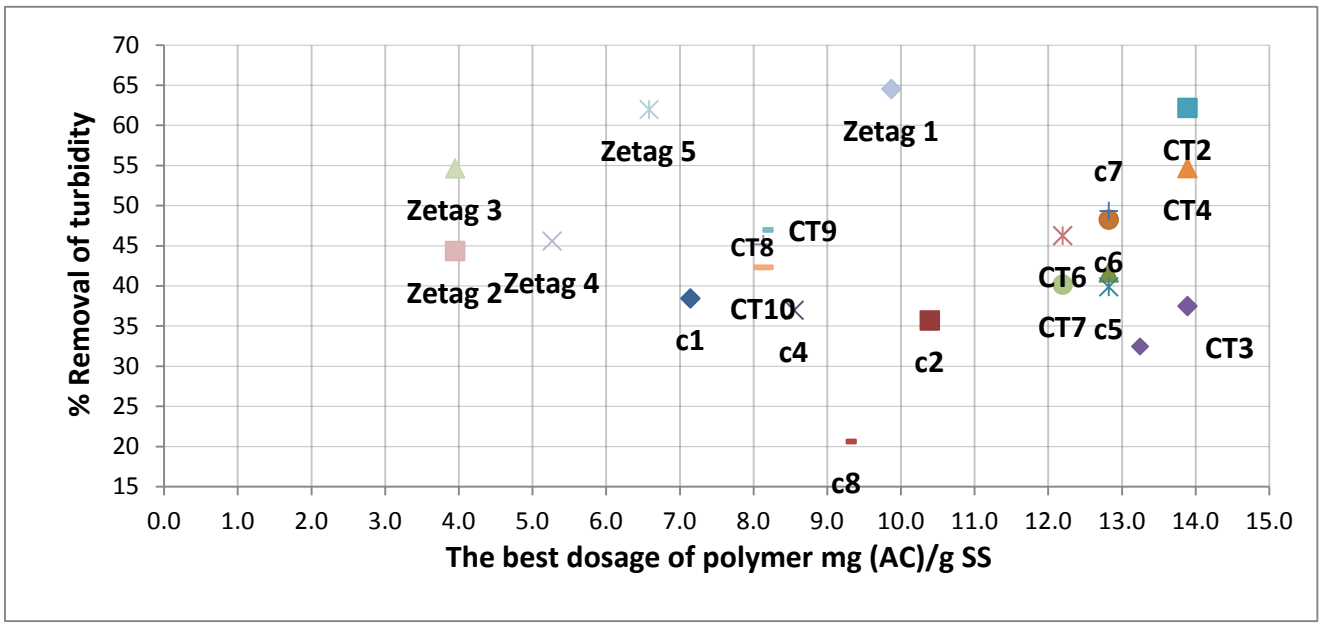


Figure 1 Relationship between removal of turbidity and tested polymers.

That is for selection the best polymer, it is necessary select polymers which would have the higher degree of removal and the smaller dosage of polymer.

The best polymers are Zetag1, CT2, Zetag3.

2. Optimization of the flocculation conditions.

After that when the best polymers were selected, it is necessary to make a optimization conditions of flocculation process. It is needed to change speed of mixing. “Rapid mixing” 300 to 400 rpm and “Slow mixing” 40 to 50 rpm. Selection of the best conditions based of the highest rate of degree turbidity.

Table 3 Result relationship between rate of degree removal turbidity and G values.

				Results based on % Turbidity removal				
				Primary WW				
Rapid Mix (rpm)	Rapid Mix (sec)	Slow Mix (rpm)	Slow Mix (min)	G (Rapid Mix)	G (Slow mix)	Zetag 1 (1.5mg/l)	CT 2 (1.5 mg/l)	Zetag 3 (0.6 mg/L)
300	10	30	5	334	24	61	55	48
		50	5	334	31	65	51	49
300	20	30	5	334	24	63	54	46
		50	5	334	31	65	59	45
400	10	30	5	525	24	65	53	43
		50	5	525	31	66	56	47
400	20	30	5	525	24	60	52	46
		50	5	525	31	64	53	46

Table 4 The best conditions for selected polymer.

Name of Polymer	Dose	Condtions of flocculation process						Removal of turbidity
		Speed	Time	G	Speed	Time	G	
	mg/g SS	rpm	sec	sec^{-1}	rpm	sec	sec^{-1}	%
Zetag 1	12	400	10	525	50	300	31	66
CT 2	10,7	300	20	334	50	300	31	59
Zetag 3	4,3	300	10	334	50	300	31	49

3 Checking SF in working with coagulant PAX 18 and choosing the best pair coagulant-flocculants.

This work is the same like in the step 1. After Jar test date of relationship between rate of degree removal turbidity and dosage of polymer was obtained (but dosage of coagulant PAX 18 was known – 50 μl). The best dosages of polymer were selected like in the step 1. It is necessary to get the higher level of removal turbidity and the smaller dosage of polymer.

The smallest dosage of polymer and highest level of removal turbidity show two couple of coagulant-flocculants:

1)Pax 18+Zetag 1;
2)Pax 18+Zetag2.

Table 5 Relationship between degree of removal turbidity and dosage of polymer

Name of polymer	% Removal turbidity						
	Dosage of polymer, μg						Best dosage
	200	400	600	800	1000	1500	mg/g SS
CT 2	68	67	74	63	53	79	3,5
Zetag 1	91	96	93	93	93	86	2,4
Zetag 3	86	76	80	64	82	83	1,2
Zetag 2	89	85	83	92	92	92	1,2
Zetag 4	74	74	68	59	69	87	8,7
A 1	96	95	97	96	97	96	1,9
EM	93	96	96	96	94	97	4,7
EAN	92	93	95	87	85	94	1,9

The next step is the optimization conditions of coagulation process and also dosage of coagulant when dosages of polymer are known (400 and 200 μg).

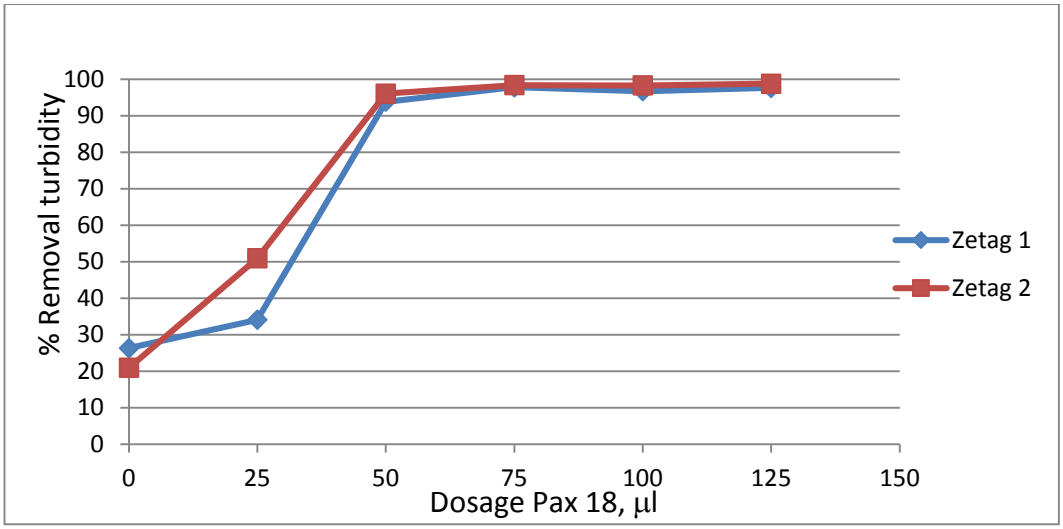


Figure 2 Relationship between rate of removal turbidity and dosage of PAX 18

This figure shows that the best dosages are 75 µl for polymer Zetag1 and Zetag2.

5. Conduct SF without adding reagents with flocculants, coagulants and coagulant-flocculants.

After when the best polymers, coagulants, couple coagulant-flocculants and conditions are known, it is possible to make Salsnes Filtration with different sizes of filter material to know how SF work with different reagents.

Table 6 Results of Salsnes Filtation

Name	Dimension	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Only Coagulant	Coagulant+polymer	
		Zetag 1	CT 2	Zetag 3	PAX 18	Zetag 2 + PAX18	Zetag 1 + PAX18
Dosage	mg(AC)/ g SS	12	7,5	3	-	1,2	2,4
Rapid Mixing	rpm	400	300	300	400	200	200
Time	sec	10	20	10	10	10	10
G values	sec^{-1}	525	334	334	525	183	183
Slow Mixing	rpm	50	50	50	40	40	40
Time	sec	5	5	5	5	2	2
G values	sec^{-1}	31	31	31	23	23	23
Highest rate of removal turbidity	%	**77**	**79**	**75**	**59**	**99**	**98**
Size mesch	µm	90	250	90	90	33	75x55
Hydraulic capacity	m^3/m^2-hour	**16,2**	**27,2**	**12,4**	**10,4**	**3,2**	**3,7**

This table shows how work SF with different reagent or without them. This date can help to understand which conditions and reagents are needed to use to solve any problem. We can see that couple coagulant-flocculants give the best removal of suspended solids but this couple have a smallest hydraulic capacity. If use this filter like the pre-purification system before biological treatment, it is possible to use only polymers which will give level of removal SS about 80% and the highest hydraulic capacity 27 m^3/m^2-hour.

References

Tekhnicheskiy spravochnik po obrabotke vody / Gerasimov G.N .// Novyy zhurnal - 2007 .

The Salsness Filter – [web address] – http://www.salsnes-filter.com.

Ecological separation of partical – [web address] - http://www.salsnes-filter.com/products/benefits.

Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologiy / Kasatkin A.G .// - Moskva 1961 .

Protsesi ta obladnannya khímíchnoї tekhnologíЇ / Korníênko YA.M. , Lukach YU.YU .// Kiїv NTUU « KPÍ » - 2011 .

Filtation + Separation, Trojan Technology// Salsnes Filter AS/ - Norway 2012.

Sieving wastewater e Cellulose recovery, economic and energy evaluation//C.J. Ruiken, G. Breuer// Department of Biotechnology, Delft University of Technology, Julianalaan 67, Delft, The Netherlands.

Application of Game Theory Methods for Water Chemistry Mode Control

O. Sanginova

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Prospect, Kyiv 03056, Ukraine
E-mail: sanginova@xtf.kpi.ua; tel.: +38 044 406 85 73

Abstract

The main aim of the work is the development of Game Theory methods for the water chemistry mode control of secondary coolant at nuclear power plants. The proposed methods allow making a decision based on measures maintenance of the optimal control strategy, taking into account the current state of equipment, namely corrosion, pitting and heat-exchange apparatus wear-out. The application of the Hurwicz criterion for a decision making process under uncertainty is proved. The developed method helps to predict the process behaviour more accurately, significantly reduces the time of searching an optimal control strategy and can be used to determine the optimal strategies for similar processes.

Аннотация

Основной целью работы является развитие методов теории игр для управления водно-химическим режимом второго контура АЭС. Предложенные методы позволяют поддерживать оптимальную стратегию управления с учетом текущего состояния оборудования, в том числе скорости коррозии и количества отложений на поверхностях теплообменного оборудования второго контура. Обосновано применение критерия Гурвица для процесса принятия решений в условиях неопределенности. Предложенный метод позволяет более точно прогнозировать протекание процесса, значительно сократить время поиска оптимальной стратегии управления и может быть использован для определения оптимальных стратегий для аналогичных процессов.

Keywords: control, Hurwicz criterion, water chemistry mode.

Introduction

The problem of liquid wastes recycling and the wastewater treatment at nuclear power plants (NPP) is undoubtedly one of the most important current problems. The water quality and wastes quantity depend on the water chemistry mode (WCM). The term "water chemistry mode" means a particular list of measures that should help to maintain the required quality of a working medium. According to regulations, the water quality indexes include pH, conductivity, impurity density (Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_2, O_2), quantity of corrosion (Fe^{3+}, Cu^{2+}), density of correcting agent (NH_4OH, $LiOH$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, morpholine etc.). The increased amount of these impurities can cause scale deposits, intensify the corrosion rate and decrease durability of equipment. Thus, the second important problem affecting the secondary circuit of the NPP is the equipment diagnostics. Non-optimal ways of maintaining the WCM can lead to unnecessary growth of liquid toxic wastes, inefficient consumption of additives, corrosion, and heat-exchange apparatus wear-out.

Thus, the WCM affects not only the operational safety and power system security, but also has great influence on the environment. An analysis of factors that lead to the accidents at the NPP shows that a significant part of the accidents are caused by human errors, due to erroneous decisions or lack of well-trained staff. Erroneous actions by staff as well as the

potential for avoidance of the decision-making process are aggravated by the incidents and facilitates their transition into emergency mode (Gertman & Blackman, 1993; IAEA, 2003). Human behaviour during disorders of normal operation modes is a source of uncertainty. Over a period of time, from the beginning of the event, the probability of erroneous actions is quite large ranging from 0.2 to 0.3. According to literature sources, human error ranged from 60 to 80% in all studied cases.

The existing ways of control of WCM is mostly based on the Control Theory methods (Brogan, 1990). However, due to the complicated nature of WCM serving as a control object, and due to the stochastic nature of the critical and emergency situations, it is extremely difficult to foresee all options for optimal water chemistry conditions using the Control Theory methods. In fact, operating staff carries out the search of control strategies based on their own experience that leads to sufficient extension of response time and increases the probability of an emergency progress.

Along with the classical Control Theory methods, the expert systems (Dvorak, 1987), neural networks (Anderson, 1995), fuzzy approaches (Xie, Wilkinson, & Tina Yu, 2005) are widely used.

The expert systems are built on the basis of the classical principles (if-then-else) as well as on case-based reasoning. The expert systems of the second type are more efficient because they allow solving a new problem by using or by adapting solutions of well-known problems. The main advantage of using the expert systems is the quickness of the optimal strategy search. The disadvantage is the difficulty of completing the knowledge base, the inconsistency of the proposed strategies for complicated tasks and the difficulty of adapting a solution to the real situation.

The artificial neural networks allow designing computing structures that simulate the processes associated with the processes of human thought. The difficulty of practical application of neural networks associates with the adaptation of the trained artificial networks to other objects, because the trained network could be too strictly tied to the configuration of a specific object.

The fuzzy approaches allow to operate the inputs that are not clearly mathematically defined, and to use the fuzzy optimization criteria for the fast simulation of complex dynamic systems and their comparative analysis.

In contrast to the above-mentioned approaches, Game Theory makes it possible to solve the problems under uncertainty and provides a solution that meets the required accuracy (Leyton-Brown & Shoham, 2008). Game Theory does not provide clear and strict mathematical guidelines on the decision-making criteria that causes certain subjectivity of the adopted strategy. However, this approach creates streamlining of the existing data, helping to set the WCM states, alternative solutions, gains and losses in various combinations. Such an arrangement of the problem representation improves the quality of the adopted solutions.

This is the reason for the development of Game Theory methods for the prediction and control of the WCM at the NPP. Such a system allows the personnel to take a decision regarding the necessary actions in any situation. Use of such an approach for staff training and teaching can help to develop their skills required for the elimination of complex accidents at the NPP.

The main goal of this research is to apply Game Theory methods for the WCM control that should help to lessen the quantity of liquid toxic wastes, and to optimise the consumption of additives. Additionally, the proposed approaches can also improve the environmental situation and reliability of a plant.

Methods

Depending on the external conditions and the degree of information capacity of a decision maker, there are three cases of decision making in Game Theory: under conflict, under risk and under uncertainty (Halpern J., 2003). Among them, the challenges specific to the WCM belong to the Games under uncertainty.

The most widespread criteria for decision-making under uncertainty are Wald's maximin model (Minimax principle, 2001), Minimax Regret (Loomes, 1982), Hurwicz criterion etc. In this paper, we propose to use Hurwicz criterion, since it recommends guiding some average results that characterize the state between the extreme pessimism and unbridled optimism. According to this criterion, the strategy of Games is elected in accordance with the formula:

$$\mathrm{H} = \max_{l \le i \le m} \{ p \cdot \min_{l \le j \le n} a_{ij} + (1-p) \cdot \max_{l \le j \le n} a_{ij} \}, \qquad (1)$$

where a_{ij} - elements of the game matrix; p – coefficient whose value is between zero and one: the dangerous situation, the lower our risk appetite, the closer to one selected value p.

According to the Hurwicz criterion, it is unreasonable, taking into account the smallest gain, not to consider the biggest one. Thus Hurwicz criterion takes into account both pessimistic and optimistic approaches to the situation. Application of Hurwicz method for the searching of optimal strategies of WCM control is considered below. Let us consider the algorithm for solving optimal control task of WCM using Hurwicz criterion for example, with two-player game: decision making staff (Player A) and WCM (Player B).

As an example, let us examine the WCM at the NPP equipped with a VVER-1000 reactor. The secondary coolant circuit of such a facility can be represented by the following diagram:

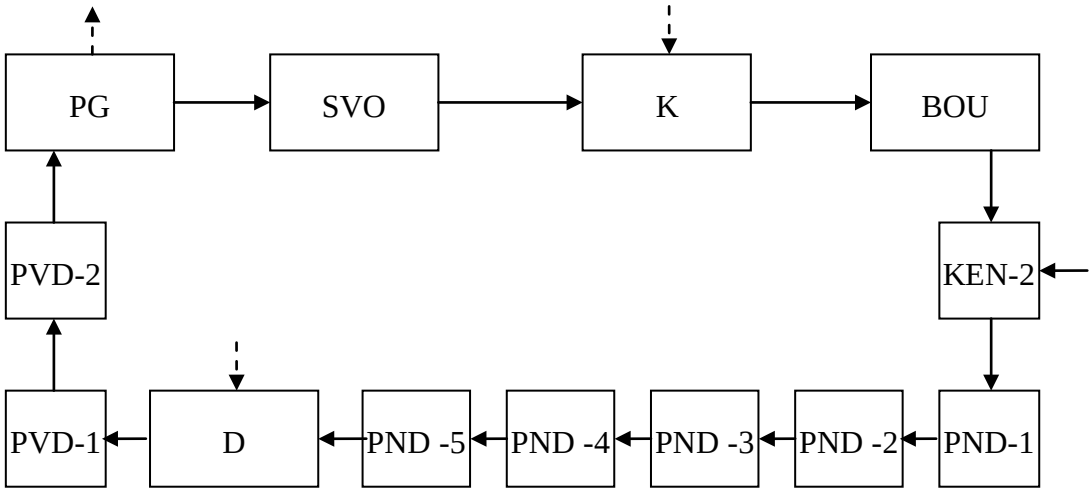


Figure 1 The secondary coolant circuit of a VVER-1000 reactor.

Abbreviations used in the diagram are indicated in Table 1.

Table 1 Abbreviations used in the Fig. 1

No	Abbreviation	Meaning	Input flow	Output flow
1	PG	steam generator	feedwater makeup water	blowdown water steam to turbine
2	SVO	blowdown water demineralizer	steam generator blowdown	desalted water
3	K	steam condenser	steam from turbine desalted water	condensate
4	BOU	demineralizer	condensate	desalted water
5	KEN-2	secondary condensate pump	desalted water hydrazine, morpholine, lithium oxyhydroxide (corrective ingredients)	desalted water with corrective ingredients
6	PND	low pressure preheater	water flow from CP-2	hot water(150 0C)
7	D	deaerator	deaerating water from LPP-5 heating steam	deaerated water deaerator vented steam
8	PVD	high pressure preheater	deaerated water	feedwater

A typical example of the WCM deviation is a leakage of cooling water through the looseness of a steam condenser that leads to the impurity density increase in the second circuit. Therefore, a possible strategy of Player B is to increase the concentration of Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-}, HCO^{3-}, SO_4^{2-} ions. Let us denote this strategy as (B_1, B_2, …, B_6). Each strategy is a combination of ion concentration (Ca^{2+}, Mg^{2+} etc.). The strategies of Player B lead to the violations of the WCM. Regarding the regulations, the WCM maintenance includes the application of correcting agents such as hydrazine, morpholine and, if necessary, NH_4OH. Therefore, the strategies of Player A in the simplest case are the following actions: A_1 – increasing the concentration of morpholine; A_2 – increasing the concentration of hydrazine; A_3 – change (increase or decrease) the concentration of NH4OH.

The relationship between the strategies of each player is determined by the payment matrix $C = \{c_{ij}\}_{m \cdot n}$ where cij is a gain of the operator. The application of the optimal strategy allows to obtain the gain that equals the price of the game ν: $\alpha \le \nu \le \beta$, where α - the lower price of the game (or Maximin - the maximum gains from minimum), β - top price of the game (or Minimax - the minimum from the maximum gain).

At the first stage, the output data – the strategy of players - will wear the payment matrix (Table 2). The application of one of the strategies or combinations of strategies by Player B leads to the increase of electrical conductivity χ and pH changes. Consequently, the value of conductivity and pH can be used as the price of the game; then the gain of Player A is to maintain these parameters within the limits established in regulations, namely $0.0548 \cdot 10^{-4} \le \chi \le 3.0 \cdot 10^{-4}$ [S/m] and $8.8 \le pH \le 9.2$.

Application of the optimal strategy by Player A should provide the gain regardless of the actions of Player B, at least for ν:

$$\sum_{i=1}^{m} c_{ij} p_i \geq v, \quad j = \overline{1, n} \tag{2}$$

where pi - probability of using the strategy A_i by Player A.

At the next stage, the largest A_i' and smallest a_i gains of Player A count:

$$\begin{aligned} A_i^{'} &= \max_j \{c_{ij}\}, \; i = \overline{1, m}; \; j = \overline{1, n} \\ a_i &= \min_j \{c_{ij}\}, \; i = \overline{1, m}; \; j = \overline{1, n} \end{aligned} \tag{3}$$

Table 2 Payment matrix

Strategies of Player A	**Player B**				**Worst Gain**	**Best Gain**	**Coefficients of Optimization**		
	B_1	B_2	…	B_n			α_1	…	α_m
A_1	c_{11}	c_{12}	⋯	c_{1n}	a_1	A_1'	V_{11}	…	V_{1m}
A_2	c_{21}	c_{22}	⋯	c_{2n}	a_2	A_2'	V_{21}	…	V_{2m}
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
A_m	c_{m1}	c_{m2}	⋯	c_{mn}	a_m	A_m'	V_{m1}	…	V_{mm}

Abbreviations used in Table 2: A_i – strategies of Player A ($i = 1,2,\ldots m$); B_j – strategies of Player B ($j = 1,2,\ldots n$); V_{ij} – calculated conditional winnings, α_i – statistical coefficients of optimization; m – number of coefficients. To avoid the decision making risk, let us accept the statistical coefficients of optimism close to one: $\alpha_1 - 0.9$; $\alpha_2 - 0.8$; $\alpha_3 - 0.7$.

The third stage involves the calculation of conditional gains of Player A depending on the chosen strategy:

$$V_{ij} = \alpha_j \cdot a_i + (1 - \alpha_j) \cdot A'_i, \tag{4}$$

The decision of choosing the optimal strategy is made according to the following criteria:

$$\max \{V_{ij}\} = \{\alpha_j \cdot a_i + (1 - \alpha_j) \cdot A'_i\}, \tag{5}$$

Thus, the largest of the calculated gains is determined according to (5).

Results and Discussion

The efficiency of the chosen method was evaluated for two cases: in the first case, the price of the game was the electrical conductivity of water in the second circuit, and in the second case, the price of the game was the pH value.

The values of the conductivity and pH of the water in the secondary circuit are calculated using a software module developed by Visual Basic Application for MS Excel. The example of the initial data and the results of this module are given in Table 3 and Fig. 2 respectively.

Table 3 Water content example

Cations/ Anions	Concentration, mg/dm3	Molar mass, g/mol	Equivalent weight, g/mol
Ca^{2+}	5.0	40.08	20.04
Mg^{2+}	5.0	24.31	12.015
K^+ and Na^+	1.5	23	23
OH^-	0.0	17	17
HCO_3^-	80.0	61	61
CO_3^{2-}	0	60.01	30.005
SO_4^{2-}	180.0	96.07	48.035
Cl^-	90.0	35.45	35.45

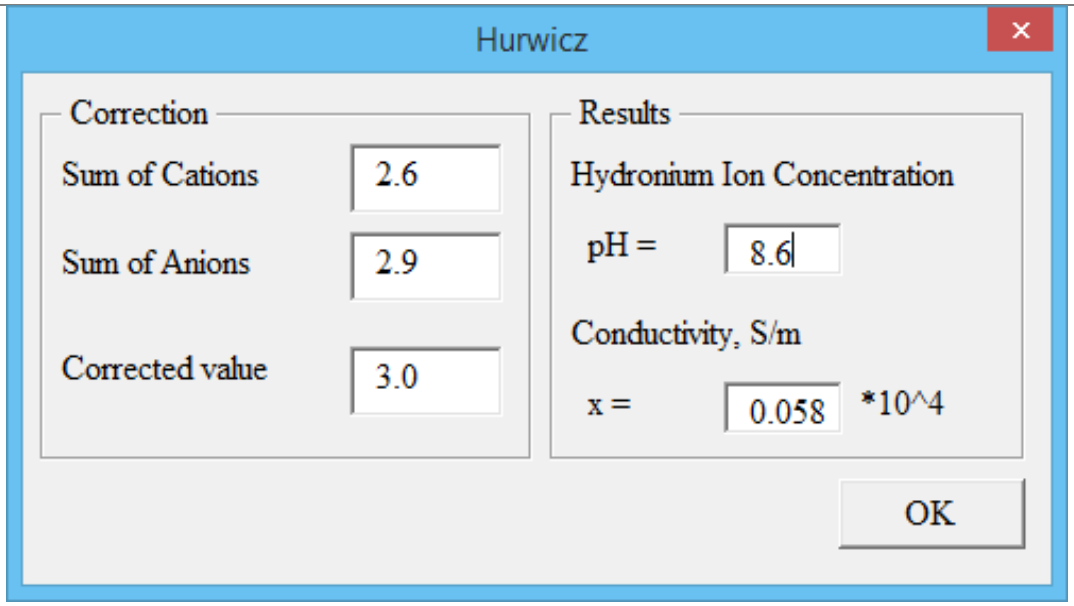


Figure 2 Example of pH and conductivity calculation.

The results calculated in this step, namely values of the conductivity and pH, are transferred to the software module that implements the method of the decision-making under uncertainty using Hurwicz criterion. The table for entering data for the first case (the price of the game - the value of the electrical conductivity) is presented in Table 4, and the results of the calculation - in Table 5.

Table 4 Initial part of Payment matrix where price of the game is electrical conductivity

Price of the game is conductivity, $\cdot 10^{-4}$ S/m		Strategies of Player B					
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
Strategies of Player A	A_1	0.058	0.061	0.075	0.063	0.059	0.072
	A_2	0.191	0.071	0.092	0.099	0.153	0.085
	A_3	0.085	0.283	0.152	0.153	0.073	0.215

Apparently, the best strategy in this case is strategy A_1. If Player A takes this strategy, it will get maximum benefit - minimum conductivity equal to 0.0597·10-4 S/m (Table 5). The optimal strategy for Player B is strategy B_5, the maximum benefit is 0.068·10-4 S/m.

Table 5 Results of the calculation where the price of the game is electrical conductivity

Strategies of Player A	**Worst Gain** a_i **, ·10⁻⁴ S/m**	**Best Gain** A_i **, ·10⁻⁴ S/m**	**Coefficients of Optimization**		
			$\alpha_1 = 0.9$	$\alpha_2 = 0.8$	$\alpha_3 = 0.7$
A_1	**0.058**	0.075	*0.0597*	0.0614	0.0631
A_2	0.071	0.099	0.0738	0.0766	0.0794
A_3	0.152	0.283	0.1651	0.1782	0.1913

The results of the program for the second option, where the price of the game is the pH value), are shown in Tables 6 and 7.

Table 6 Initial data where price of the game is pH

Price of the game is pH		**Strategies of Player B**					
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
Strategies of Player A	A_1	0.058	0.061	0.075	0.063	0.059	0.072
	A_2	0.191	0.071	0.092	0.099	0.153	0.085
	A_3	0.085	0.283	0.152	0.153	0.073	0.215

We can see that in the second case the optimal strategy also proves to be the strategy that allows the Player A to get the maximum gain (pH = 9.16). The optimal strategy for Player B is strategy B_2, where the maximum benefit is 8.8.

Table 7 The results of calculation where the price of the game is pH

Strategies of Player A	**Worst Gain**	**Best Gain**	**Coefficients of Optimization**		
			$\alpha_1 = 0.9$	$\alpha_2 = 0.8$	$\alpha_3 = 0.7$
A_1	9.20	8.85	9.16	9.13	9.10
A_2	9.12	8.87	9.10	9.07	9.04
A_3	9.01	8.82	8.99	8.97	8.95

In both cases, the examined results do not exceed the established norms. The price of the game can also be the corrosion rate, the amount of deposits on the inner surfaces of heat exchange equipment and emissions into the environment etc.

Conclusions

Existing approaches of the water chemistry mode control (WCM) are presented and the methods of WCM maintenance are considered. The literature shows that poor decision making in emergencies has an impact on safety and economic effectiveness of the whole nuclear power plant (NPP).

The main criteria to link theWCM with Game Theory were the corrosion rate, the amount of deposits on the inner surfaces of the second circuit equipment and emissions of substances harmful to the environment.

The features of the application of Game Theory methods for optimization of water chemistry of the second circuit NPP equipped with reactor VVER-1000 are considered. The choice of method for decision making under uncertainty using Hurwicz criterion is justified. The proposed approach can be used to improve the safety and reliability of WCM operation of NPPs since it provides the best control strategies faster and more accurately.

References

Anderson, J. A. (1995). *An Introduction to Neural Networks*. Cambridge: MA: MIT Press.

Brogan, W. L. (1990). *Modern Control Theory*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.

Dvorak, D. L. (1987*). Expert Systems for Monitoring and Control*. Retrieved from http://citeseerx.ist.psu.edu: http://citeseer.uark.edu:8080/citeseerx/viewdoc/summary?doi=10.1.1.32.9896

Gertman, D., & Blackman, H. (1993). *Human Reliability and Safety Analysis Data*. NY: Jihn Wiley & Sons, Inc.

Halpern, J. (2003). *Reasoning about uncertainty*. Cambridge: Mass: MIT Press.

Halpern, J. Y. (2003). *Reasoning about uncertainty*. Cambridge: Mass: MIT Press. .

IAEA. (2003). *Promoting Safety in Nuclear Installations*. Retrieved from International Atomic Energy Agency: https://www.iaea.org/sites/default/files/safetynuclinstall.pdf

Leyton-Brown, K., & Shoham, Y. (2008). *Essentials of Game Theory*: A Concise, Multidisciplinary Introduction . San Rafael: CA: Morgan & Claypool Publishers.

Loomes, G. a. (1982). Regret theory: An alternative theory of rational choice under uncertainty. *Economic Journal*, 805–824.

Minimax principle. (2001). Retrieved from Encyclopedia of Mathematics: URL: http://www.encyclopediaofmath.org/index.php?title=Minimax_principle&oldid=34361

Xie, D., Wilkinson, D. A., & Tina Yu, C. e. (2005). Permeability Estimation Using a Hybrid Genetic Programming and Fuzzy/Neural Inference Approach. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Dallas, Texas: Society of Petroleum Engineers.

Phosphorus recovery from effluents of sludge treatment using sorption materials

Y.G. Sapon*, V.N. Martsul

Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Belarus
* Corresponding author. E-mail: sapon@belstu.by; tel.: +375 25 60 624 70

Abstract

The recovery of phosphorus released from excess activated sludge by sorption materials is the aim of this study. Four fine dispersion materials that are Polonite®, dead catalyst of petroleum hydrocarbon cracking, EAF-slug and burnt dolomite were tested as means for removal of phosphorus from sludge treatment effluents. The experiments showed that burnt dolomite at 700°C is the best reactive material for this aim. In order to estimate how many less phosphorus disposals in receiving water mass balance was calculated for two scenarios. It is found that cleaning supernatant water and centrate mass phosphorus discharged into surface waters may be reduced on 56%. Overall, the results demonstrate the importance of local materials using for phosphorus recovery from effluent of sludge.

Аннотация

Целью работы является возврат фосфора возвратных потоков от обработки избыточного активного ила в производственный цикл с помощью сорбционных материалов. Для удаления фосфатов из иловой воды были использованы следующие мелкодисперсные материалы: Polonite®, отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, электросталеплавильный шлак и доломит обожжённый при 700°C. Показано, что среди представленных материалов доломит является лучшим сорбентом.

Чтобы оценить, как снизится нагрузка по фосфору на водоприёмник при очистке возвратных протоков очистных сооружений канализации, был составлен материальный баланс для двух сценариев. Установлено очистка иловой воды от уплотнения и обезвоживания позволит сократить поступление фосфора в водный объект на 56%. Таким образом, показана целесообразность рециклинга фосфора возвратных потоков очистных сооружений с помощью местных сорбционных материалов.

Keywords: phosphate recovery; sewage sludge; reactive materials; wastewater

Introduction

Anthropogenic influence to global biogeochemical phosphorus cycle have led to eutrophication and exhausting the supply of phosphate rock. Nowadays, phosphorite and apatite are used to make the phosphorus-containing produce (fertilizing, detergents and other). According to the some research results (Schröder, 2010) the known resources of these minerals are estimated as enough for the next 50–125 years. Phosphorus as a key nutrient is very important for all life (Schröder, 2010). Phosphorus excess in water bodies is the mean cause of abnormal growth of algae and aquatic plants, decreasing of dissolved oxygen and biodiversity (Correll, 1998). Thus, there are required to limit export of this element to surrounding environment by recovering phosphorus from wastewater in order to support aquatic system resistance, the quality water and recycle the valuable element.

As a rule, wastewater treatment plants are the major source of water pollution. The most

common approaches for removing phosphate depending on plant capacity and requirements to waste-water discharges are enhanced biological phosphorus removal (EBPR), chemical precipitation and combination of them (van Haandel, 2007).

Chemical precipitation and EBPR lead to accumulation of phosphorus in sewage sludge. The application of coagulants that are based on Fe and Al salts results in chemical sludge, which is less appropriate for agronomic use and often must be landfilled (Metcalf, 2003). Obtained from EBPR active sludge can be used as fertilizer due to biogenic elements and essential trace elements. However a large amount of sludge can not be utilized in agriculture case of high concentrations of heavy metals, persistent organic pollutant, pharmaceuticals and etc. (De-Bashan, 2004).

Mass-balance fluxes analysis of wastewater treatment plant presents that the richest of phosphorus flows are secondary effluent and site-stream liquid obtained from sludge treatment processes (van Haandel, 2007). Under control aerobic conditions active sludge stores phosphates in solid phase. Microorganisms utilize phosphates to build the cell structure and as their energy content. The most effective wastewater treatment processes run under ratio of trace nutrients carbon BOD : nitrogen : phosphorus in waste water respectively 100:5:1. Biological phosphorus removal involves cycle of anoxic, anaerobic and aerobic conditions. Under stress conditions, as anoxic or anaerobic, phosphorus leaches from active sludge into liquid phase. Identical process takes place at the thickening, mechanical dewatering and stabilization (van Haandel, 2007).

On the one hand, phosphorus export to supernatant water is undesired event, because it leads to increasing phosphorus load on the activated sludge system. On the other hand, direct sludge utilization is limited because of content variety of pollution. So the export of phosphates into liquid sludge by followed purposely fixation in the form of bioavailable state is the perspective process (Stark, 2004). Up to date transition of phosphorus to sludge liquid under different conditions is under-investigated.

The aim of this work was to determine the number of phosphorus that can be recovered from return flows of wastewater treatment plant (WWTP) in the bioavailable form for future use.

Materials

Wastewater, suspension of active thickened sludge, centrate and supernatant water from first line at Minsk treatment plant (MTP-1, the Republic of Belarus) were examined. Suspension of active thickened sludge was collected from the bottom layer of thickener tank. Centrate is liquid phase that is separated from sludge in the centrifuge. Supernatant water is liquid fraction, which is released from excess active thickened sludge into the gravitational compaction in the thickener tank.

To remove phosphates from the supernatant water and centrate we applied four sorption materials with particle size less than 0.5 mm.

Dead-catalyst of petroleum hydrocarbon cracking (DCC) is fine dispersion grey color powder waste of the four hazard class according to Belarusian classification code. This waste arises at Mozyr oil refineries. Disperse composition of DCC is variegated, particles have a size within the range 10–100 μm. The main component is zeolite in the catalyst of cracking and, moreover, its content can reach 40%. DCC is characterized by high mas. % of O – 50.28; Al – 25.85; Si – 21.58; La – 1.22; Na – 1.07.

Crushed electric arc furnace slug (EAF-slug) is by-product at Belarusian steel work. There are CaO – 48.04; SiO_2 – 23.34; (FeO + Fe_2O_3) – 12.13; Al_2O_3 – 9.0; MgO – 4.52; MnO – 2.98

mas. % in it average chemical composition.

Dolomite is an anhydrous carbonate mineral that is composed of calcium magnesium carbonate $CaMg(CO_3)_2$. Burnt at 700°C dolomite (Dolomite 700) from Ruba, Belarus, was tested in this work. The elemental composition of Dolomite 700 was follow (mas.%.): O – 37.6; Ca - 27.1; Mg - 16; Si – 2.3; Fe – 1.1; Al – 0.9;C - 15.

Polonite® is industrial sorbent of phosphorus that is applied in Sweden for wastewater treatment. It is manufactured from bedrock opoka at 900°C. It is know that such material has high phosphorus sorption capacity that is about 109 mg $P\text{-}PO_4^{3-}$/g. Chemical composition is in general of (mas. %) SiO_2 – 60.1%, CaO – 25.4%, Fe_2O_3 – 2.7% и Al_2O_3 – 5.32% (Brogowski, 2004).

Methods

Investigating influence of conditions of thickened sludge treatment on phosphorus concentration in the supernatant water investigated by experimental equipment of the volume of 2.5 liter. Sludge treatment was campaigned under aerobic and anaerobic conditions at 20°C. Furthermore anaerobic stabilization was realized with and without stirring.

Batch experiments with fine dispersion materials with dosage before 13.6 kg/m^3 was performed. This range was calculated aimed on the sorption capacity. The samples were shacked for 1 hour, and then sorbent was removed by setting during 1hour. Thereafter the phosphorus content and pH were analyzed in the purification water.

The analysis of phosphorus contents was performed spectrophotometrically, following the ascorbic acid method. The pH value was determined by potentiometric method (Rice, 2012).

Results and Discussion

In order to determination concentration of phosphates in return flows MTP-1 sample of wastewater and suspension sludge was collected. Sampling was campaign in the fives point: from grit chamber (raw wastewater), after primary settling (clarified water), from thickening tank (supernatant water), after dewatering (centrate from dewatering), and after secondary settler (purified water). The results determination of phosphate concentration and pH value are presented at the table 1.

Table 1 The pH value and phosphate concentration at flows MTP-1

Flow	**Date of sample collection**							
	5.03.2013		25.03.2013		8.04.2013		21.05.2013	
	C[1]	pH	C[1]	pH	C[1]	pH	C[1]	pH
Wastewater	20.53	7.3	16.59	7.45	20.45	7.85	10.08	7.37
Clarified water	23.28	7.4	18.62	7.23	18.46	7.61	32.27	7.60
Supernatant water	76.26	7.1	92.70	7.03	63.84	6.89	145.73	7.12
Centrate	357.80	6.9	351.30	6.70	408.07	7.13	430.10	6.93
Purified water	0.34	7.2	0.72	7.20	1.93	7.43	4.02	7.47
1 – Concentration phosphates, mg PO_4^{3-}/l								

The table data gives that phosphate concentration in raw wastewater was in the range of 10–20 mg PO_4^{3-}/l. The highest concentration of phosphates were observed in supernatant water and dewatering centrate. Concentrations in those fluxes were in ranges of 60–150 mg PO_4^{3-}/l

and 350–430 mg PO_4^{3-}/l, respectively.

The thickened sludge was exposed to anaerobic and aerobic stabilization in the experimental facilities. As a result anaerobic stabilization for 5–7 days gives fourfold increasing of phosphorus content. The highest concentration reaches 1237 mg PO_4^{3-}/l out of stirring. At aerobic stabilization during 23-days the concentration gets 1185 mg PO_4^{3-}/l, that is fourfold more in comparison with the initial concentration. Therefore, phosphate concentration in return flows of WWTP can be regulated by operating with period of time and type of sludge treatment.

Using inexpensive local materials, that able fixing the phosphorus in a bioavailable form for plants, is a perspective variant for the removing phosphorus from returns flows of treatment plants. Consequently applying used sorption materials in agriculture will give the possibility for phosphorus to return to industrial cycle (Cucarella, 2007).

The degree of purification of centrate and supernatant water from MTP-1was determined in order to estimate material sorption parameters. Dolomite 700, EAF-slug, DCC and Polonite® were used to purify the centrate. The relationship between the degree of purification and pH are presented at figures 1 and 2, respectively.

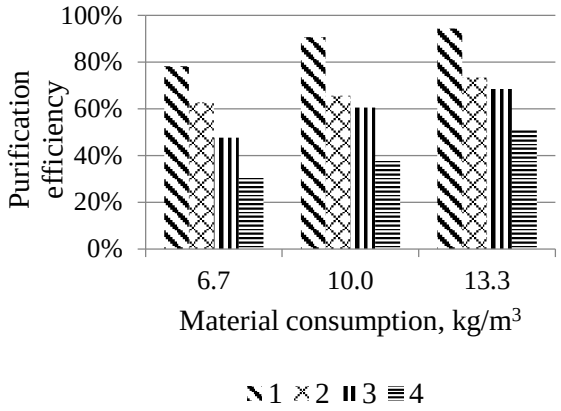
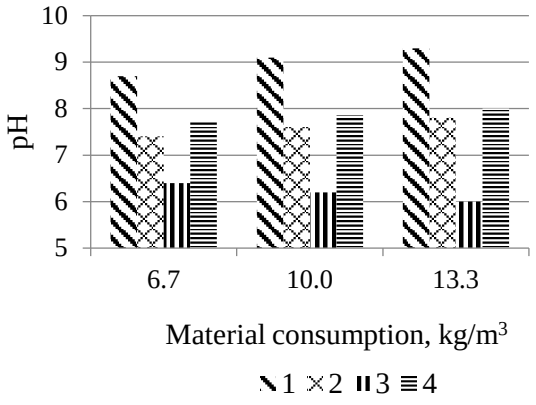


Figure 1 Phosphates removal from the liquid by-product of centrifugation (centrate)



1 - Dolomite 700; 2 – DCC; 3 – Polonite®; 4 - EAF-slug.

Figure 2 Relationship between pH and material consumption

Among the studied materials burnt at 700°C dolomite achieves the best degree of purification. Purification efficiency are grows from 78.2% to 94.5% by addition Dolomite 700 increasing consumption from 6.7 kg/m^3 to 13.3 kg/m^3. With Polonite®, DCC and EAF-slug the degree of purification achieves 68.5%, 73.4% and 51%, respectively.

Increase efficiency is correlated with an increase of pH for Dolomite 700, Polonite® and EAF-slug. For DCC inverse relationship between pH and efficiency was observed that could be due to a different mechanism of sorption.

The results of supernatant water purification by Dolomite 700, DCC and Polonite® are shown at figures 3 and 4.

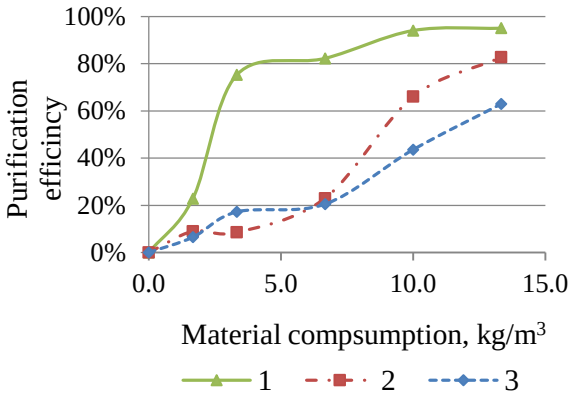


Figure 3 Phosphates removal from the supernatant water

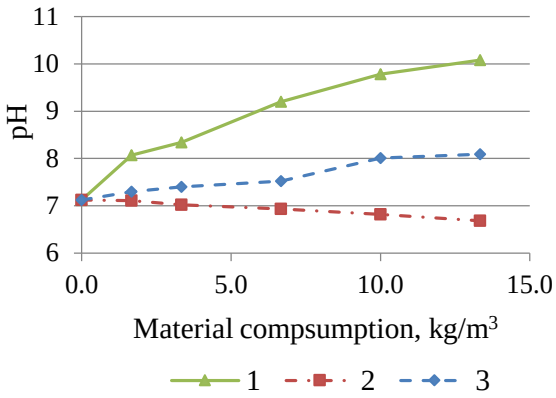


Figure 4 Relationship between pH supernatant water and material consumption

1 - Dolomite 700; 2 - DCC; 3 - Polonite®.

The presented figures data confirm also that the best sorbent is the burnt dolomite. Dosing dolomite consumption at 13.3 kg/m^3 in supernatant water provides efficiency by 95%. Using DCC and Polonite® at similar consumption allows purification degree of 82.8% and 63%, respectively.

Therefore, the use of sorption materials for phosphorus recovery from return flows of sludge treatment facilities will reduce phosphate load on activated sludge facilities. Used materials due to their structure and properties could be utilized as ameliorant to acidic soils. It is can reduce mineral fertilizers consumption.

Based on experiential and reference data (Metcalf, 2003; van Haandel, 2007) phosphorus mass balance for WWTP was calculated for two scenarios: actual technology of the wastewater and sludge treatment (scenario 1 at fig. 5A) and the technology that provides phosphorus recovery from return flows by use of sorption material (scenario 2 at fig. 5B)

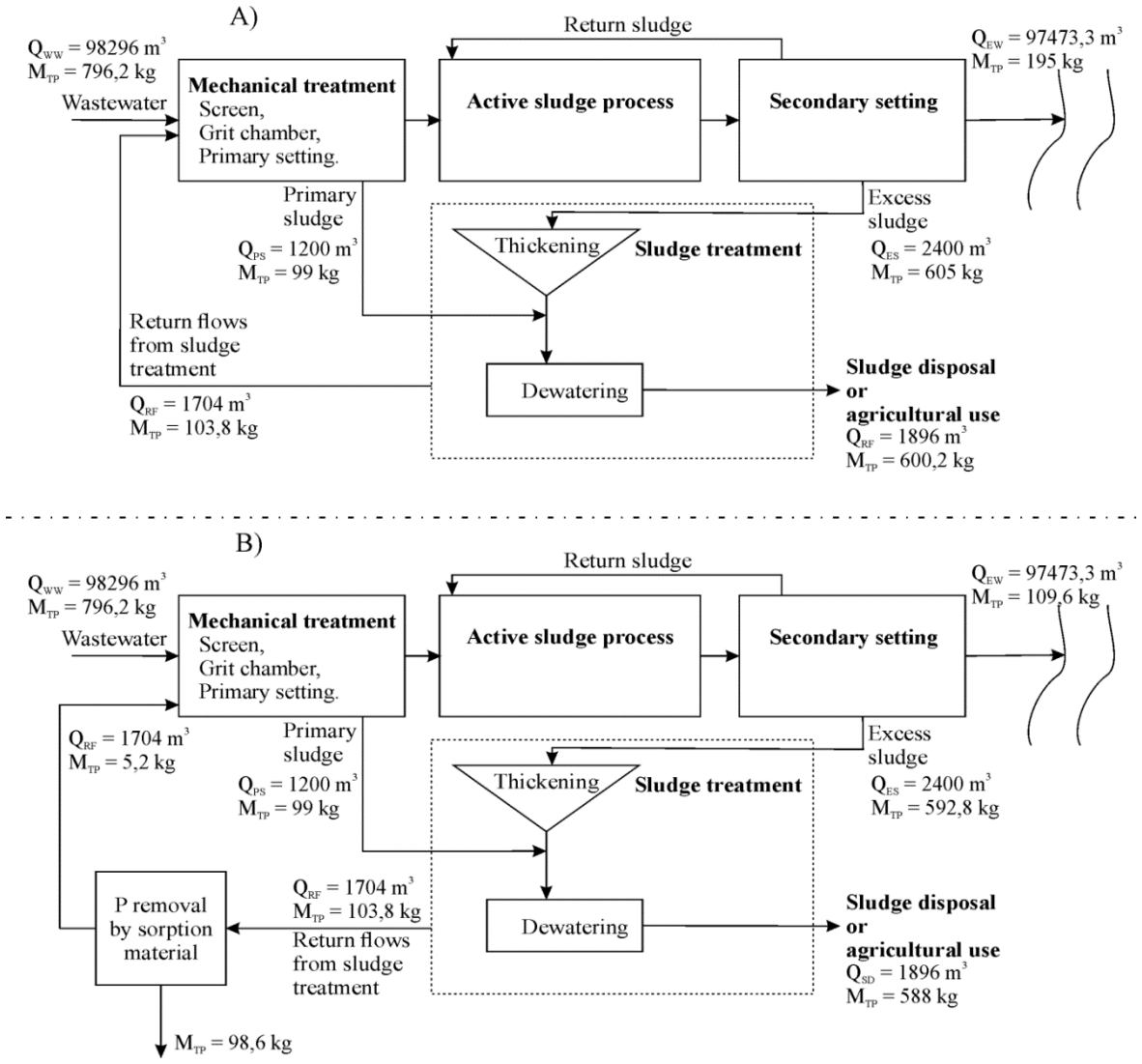
The calculation was performed by the following assumptions:

– the treatment capacity is 100 000 m^3/d;

– the phosphorus concentration in incoming wastewater is 8.08 mg P/l;

– for two scenarios the phosphorus degree of purification in the primary settling and aeration tank, the volume of return flows and phosphorus concentration there are constant;

– the degree of purification with Dolomite 700 is 95%.



A – scenario 1; B – scenario 2

Figure 5 Mass balance of phosphorus for WWTP

Input phosphorus concentration in return flows without purification increases by 11%. So, 600.2 kg P of sludge transports to sludge bed due to scenario 1 per day.

Using sorption materials to remove phosphates from return flows in treatment plants provides an opportunity to diminish the phosphorus supplying into water bodies by 56% in comparison with scenario 1. Additionally, there is phosphorus content in the sludge decreasing. As is shown above, using the durable thickening and stabilization allow to intense phosphorus release to sludge water. In this case content of phosphorus in sludge decreases, and mass of sorb phosphorus increases.

For feasibility study the identity projects for recovering phosphorus from return flows it is important to bear in mind not only economic indicators but also the information about ecological effect (Stark, 2004). In order to choose practicable way to produce phosphorus there are carried out complex analysis based on comparison the life cycle assessment of the offered technology and producing phosphorus from nature raw materials.

Conclusion

This study shows that control the release of phosphorus during sludge treatment is important in achieving phosphorus removal in WWTP. It is shown that the result of aerobic or anaerobic stabilization is increasing concentration of phosphate in sludge liquid in 4 times. This allows increasing the phosphorus recovery from sludge water at sorption treatment.

This study was related to the sorption of phosphorus from effluent of sludge treatment by fine-dispersion reactive materials (Polonite®, EAF-slug, DCC, and Dolomite 700) in the view of phosphorus recovery. Burnt at 700°C dolomite is the best reactive material for phosphates among tested sorbents. It is found that use Dolomite 700 to clean supernatant water and centrate mass phosphorus discharged into surface waters may be reduced by 56%.

References

Barca C., Ge´rente C., Meyer D., Chazarenc F., Andre`s, Y. (2012) Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Research*, **46**, 2376–2384.

Brogowski Z., Renman G., (2004) Characterization of Opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish J. Environ. Stud*. **13**(1), 15–20.

Correll D. L. (1998) The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality*, **2**(27), 261–266.

Cucarella V., Zaleski T., Mazurek R., Renman, G. (2007) Effect of reactive substrates used for the removal of phosphorus from wastewater on the fertility of acid soils. *Bioresour. Technol*. **99**(10), 4214–4308.

De-Bashan, Luz E., and Bashan Y. (2004) Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water research*, **38**, 4222–4246.

Metcalf, Eddy. (2003). *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*, 4th ed. McGraw-Hill, New York

Rice E. W., Baird R. B., Eaton A. D., Clesceri L.S. (ed). 2012 *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd ed, American Public Health Association, Washington, DC.

Schröder J., Cordell D., Smit A., Rosemarin A. (2010) Sustainable use of phosphorus, Report 357, Plant Research Institute, Wageningen University and Stockholm Environment Institute.

Stark K. (2004). Phosphorus recovery – Experience from European countries. In Proceedings of Polish-Swedish seminars, Stockholm June 6-8.

van Haandel A., van der Lubbe J., (2007) *Handbook Biological Wastewater Treatment*. Webshop Wastewater Handbook.

A model for sustainable water usage networks design

A. Shakhnovsky[1]*, A. Kvitka[1], G. Poplewski[2], I. Dzhygyrey[1]

[1]National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechnical Institute", 37 Peremohy ave., Kyiv, Ukraine.
[2]Rzeszów University of Technology, 6 Powstancow Warszawy Ave., 35-959 Rzeszów, Poland.
* Corresponding author. E-mail: kxtp@kpi.ua; tel.: +38 044 406 82 12

Abstract

Both water preparation and treatment systems operation costs can be considerably decreased by optimization of industrial water usage network. The industrial water usage system optimization can be performed by wastewater re-use, by re-allocation of water streams and by recycling without process changes. The aim of the paper is to propose the systematic industrial water usage network retrofit approach based on mathematical programming model. The industrial example of application is included.

Аннотация

Предложена процедура проектирования схем водного хозяйства, обеспечивающая существенное снижение эксплуатационных затрат на очистку природных и сточных вод путем оптимизации системы промышленного водопотребления. Оптимизация системы промышленного водопотребления воды может быть выполнена путем внедрения повторного использования сточных вод, перераспределения потоков воды без внесения изменений в технологию. Разработанная процедура модификации существующих схем водного хозяйства базируется на применении задачи математического программирования. Эффективность предложенного подхода проиллюстрирована промышленным примером.

Keywords: Optimizations, sustainable technology, retrofit design, water re-use, water usage network

1. Introduction

The improvement of environmental and social performance of industry by innovations for optimal resource efficiency and cleaner solutions is key issue to deal with the variety of rising environmental challenges. The transition to more sustainable, resource efficient industrial systems on the basis of eco-innovative products, processes and networks has a lot of the business opportunities along with contributions to effective environmental protection and social progress.

Present increasing standard of living is a challenge for natural environment and natural resources and for water as one of the key resources particularly. The «Water and sanitation» section of Rio+20 outcome document begins with the sentence that water is at the core of sustainable development as it is closely linked to a number of key global challenges. Though water is one of the abundant natural resources, the requirement for water of proper quality has greatly increased through fast development of world industry. Since currently the remarkable strides have been made in treating chemical processes as integrated system, this gives rise to application of process integration methodologies aimed at water consumption reduction in existing process systems.

The problem is most often referred to as water usage network (WUN) design/optimization. In order to make the design process efficient and easy computer software is needed to aid the designer.

Creating software needs a well-formalized systematic design procedure. Similarly to other process system design approaches (Furman and Sahinidis, 2002), there are two broad classes of approaches to design optimal WUN. The water pinch concept (Wang and Smith, 1994), as one of insight-based methods, now is advanced and widely used. However, for large problems with multiple contaminants the application of the pinch method is very difficult and does not ensure even sub-optimal solutions (Alva-Argáez at al., 1999).

The group of systematic methods (Takama at al., 1980; Huang at al., 1999; Koppol at al., 2003; Jeżowski at al., 2006; Lim at al., 2008; Tiana at al., 2008; Xiao Feng at al., 2008; Matijasevic at al., 2010) consists in solving of mathematical programming problem formulated on the basis of WUN superstructure. The main reason of applying systematic optimization-based methods is their robustness.

These methods are more conducive to implementation in software. The main reason of applying systematic optimization-based methods is their robustness, i.e. possibility of calculating the global optimum independent of number of variables (scale of the problem).

Hereafter the robust water usage network design procedure, based on superstructure concept and mathematical programming, is presented and illustrated by an industrial example. The method is focused on retrofit of existing water network.

2. Mathematical model of water usage network

As stated above, our model of water usage system is based on superstructure principle. The scheme of the superstructure is shown in fig .1.

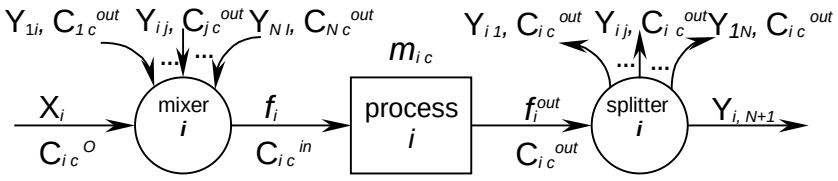


Figure 1 The superstructure for water usage network retrofit design.

The superstructure consists of water using processes, mixers and splitters. All possible WUN structures are embedded in this superstructure. The data commonly required for synthesis scenario are as follows:

1. The set of contaminants, grouped by analogous properties.

2. For each water using process:

   - maximum feasible input concentration for each contaminant;
   - maximum feasible output concentration for each contaminant;
   - mass load for each contaminant;
   - water losses and gains.

3. For each external freshwater source:

   - upper limit on water source supply capability;

- the quality of water (concentrations of contaminants);
- the specific cost of water.

4. For entire process – the nominal cost of wastewater reuse from one process to another (pipeline transportation costs and so on), cost of wastewater treatment.

Several authors, e.g. Dunn at al. (2001), insisted that for retrofit case contaminants input and output concentrations and flow-rates through processes should be kept at the same values as in existing processes. In this paper we follow these recommendations since we consider them well suited for industrial requirements. Hence, we require that for each water using process input concentration of contaminants and flow-rate of water stream should be given. Notice, that since mass loads of contaminant are given, the outlet concentrations from operations are fixed and known for retrofit case.

To present the optimization model of the superstructure some necessary definitions and symbols are presented in the following.

Let No be the number of water usage operations; Ns be the number of freshwater sources; Nc be the number of contaminants.

Let X_{ij} [kg/h] be the flow-rate of water stream from source #*i* to operation #*j*; Y_{ij} [kg/h] is the flow-rate of stream from output of operation #*i* to input of operation #*j* (see the superstructure in fig. 1)

The superstructure model of WUN consists of the system of equations, which are mainly mass balances of units in the superstructure. Notice that the model presented in the following is general and does not make use of data specific for retrofit case.

The model of freshwater source

$$\sum_{i=1}^{No} X_{ij} \le F^{s}_{\max_j}, \quad j = \overline{1, Ns}, \tag{1}$$

where $F^{s}_{\max_j}$ is water supply ability of freshwater source #*j*.

The model of mixer (the input point to process)

a) overall balance

$$\sum_{s=1}^{Ns} X_{si} + \sum_{j=1}^{No} Y_{ij} = f_i, \quad i = \overline{1, No} \tag{2}$$

b) mass balances of each contaminant

$$\sum_{l=1}^{Ns}\left(C^{0}_{lc} X_{li}\right) + \sum_{j=1}^{No}\left(C^{out}_{jc} Y_{ij}\right) = C^{in}_{ic}\left(\sum_{l=1}^{Ns} X_{li} + \sum_{j=1}^{No} Y_{ij}\right), \tag{3}$$

$$i = \overline{1, No}, \quad c = \overline{1, Nc}$$

where C^{0}_{lc} – the concentration of contaminant c in water of freshwater source #*l*.

The model of water using process

a) overall mass balance

$$f_i^{OUT} = f_i - f_i^{LOSS} + f_i^{GAINS}, \qquad i = \overline{1, No} \tag{4}$$

b) balances for each contaminant (in general case)

$$C_{ic}^{out} = \varphi_{ijc}(C_{ic}^{in}, \Delta C_{ic}, f_i, m_{ic}), \quad i = \overline{1, No}; \quad c = \overline{1, Nc}$$

where φ_{ijc} is a certain, given function; m_{ic} is a mass load for contaminant $\#c$; ΔC_{ic} is a value of concentration change in process $\#i$ (for contaminant $\#c$)

$C_{ic}^{out} = \varphi_{ijc}(C_{ic}^{in}, \Delta C_{ic}, f_i, m_{ic}), \quad i = \overline{1, No}; \quad c = \overline{1, Nc}$

For a simple case

$$C_{ic}^{out} = C_{ic}^{in} + \Delta C_{ic}, \qquad i = \overline{1, No}; \quad c = \overline{1, Nc} \tag{5}$$

$$\Delta C_{ic} = \frac{f_i}{m_{ic}}, \qquad i = \overline{1, No}; \quad c = \overline{1, Nc} \tag{6}$$

The model of splitters (the output point to process): overall mass balance

$$\sum_{j=1}^{No} Y_{ij} + Y_0 = f_i^{OUT}, \qquad i = \overline{1, No} \tag{7}$$

The mass balances for the sequence: mixer-process-splitter:

a) streams

$$\sum_{i=1}^{No}\sum_{j=1}^{Ns} X_{ij} + \left(\sum_{i=1}^{No}\sum_{j=1}^{No} Y_{ij}\right) = \left(\sum_{i=1}^{No}\sum_{j=1}^{No} Y_{ij}\right) + \sum_{i=1}^{No} Y_{i0} + \left(\sum_{i=1}^{No} f_i^{GAINS} - \sum_{i=1}^{No} f_i^{LOSS}\right) \tag{8}$$

b) for each contaminant ($c = \overline{1, Nc}$):

$$\sum_{l=1}^{Ns} C_{lc}^0 + \sum_{i=1}^{No} \Delta C_{ic} = \sum_{i=1}^{No} C_{ic}^{out} \tag{9}$$

Technological constraints ($i = \overline{1, No}; \quad c = \overline{1, Nc}$):

$$C_{ic}^{in} \le C_{ic\,MAX}^{in} \tag{10}$$

$$C_{ic}^{out} \le C_{ic\,MAX}^{out} \tag{11}$$

In order to ensure that the global minimum usage of fresh water will be met one can add the additional constraint:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{l=1}^{k} X_{li} \le f_{MIN}^{PINCH} \tag{12}$$

Parameter f_{MIN}^{PINCH} denotes the minimum usage of freshwater. The value of this parameter can be calculated beforehand by some methods available in the literature, e.g. water pinch approach from Wang and Smith (1994).

3. Optimization criterion

The most common performance index for WUN applied in the literature is cost of fresh water consumed in the network (notice that in case of a single fresh water source the goal function is simply the usage of fresh water):

$$\min \qquad Z = \sum_{l=1}^{k} \left(W_l \sum_{i=1}^{n} X_{li} \right) \tag{13}$$

where W_l is unit cost of freshwater from source *#l*.

It is well known that the goal function influences the performance of optimization for nonlinear problems in particular. Hence, we performed some numerical experiments with various other goal functions. It is clear that in order to reduce fresh water cost a network should reuse as much water as possible. Hence, we applied the goal function (13) in order to minimize fresh water consumption and to maximize water reuse:

$$\min \qquad Z = \sum_{l=1}^{Ns} \left(W_l \sum_{i=1}^{No} X_{li} \right) - \left(\sum_{i=1}^{No} \sum_{j=1}^{No} Y_{ji} \right) \tag{14}$$

We have also developed other goal functions similar to (14). They are listed below.

$$\min \qquad Z = \sum_{l=1}^{k} \left(W_l \sum_{i=1}^{n} X_{li} \right) - \left(\sum_{i=1}^{No} \sum_{j=1}^{No} Y_{ji} \right) - \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\sum_{j=1}^{n} Y_{ji}}{\sum_{l=1}^{k} W_l X_{li}} \right) \tag{15}$$

$$\min \qquad Z = \sum_{l=1}^{k} \left(W_l \sum_{i=1}^{n} X_{li} \right) - \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\sum_{j=1}^{n} Y_{ji}}{\sum_{l=1}^{k} W_l X_{li}} \right) \tag{16}$$

$$\min \qquad Z = - \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\sum_{j=1}^{n} Y_{ji}}{\sum_{l=1}^{k} W_l X_{li}} \right) \tag{17}$$

All the performance indices (13)-(17) were tested for the problems from the literature. The goal function (14) suggested by us ensures the highest performance of the optimization (though the performance of goal function (13) is of similar order) and this goal function was applied in further investigations.

In order to account for cost of piping the additional term has to be added to fresh water cost. To calculate this term one needs unit costs of pipes. Since such parameters are difficult to estimate precisely in industry we propose the use of relative cost of pipes. Parameters c_{ij} in matrix C can be simply taken as distances between processes *i* and *j*.

Relative reusing costs factors v_{ij} can be calculated as follows:

$$\overline{v_{ij}} = \frac{c_{ij}}{\max\limits_{i,j}\{c_{ij}\}} \tag{18}$$

One can notice that since $\overline{v_{ij}}$ are relative cost coefficients, hence cost parameters for freshwater W_{ij} in (13) should also be treated as relative unit cost of fresh water. Such relative costs are defined by:

$$\varpi_l = \frac{W_l}{\sum\limits_{s=1}^{k} W_s} \tag{19}$$

In order to account for cost of connections for water reuse in modified goal functions (13)–(17) we suggest to multiply parameters Y_{ij} by reciprocals of coefficients $\overline{v_{ij}}$:

$$v_{ij} = 1 \Big/ \overline{v_{ij}}, \qquad i, j = \overline{1, No} \tag{20}$$

Thus, the modified goal function (14) becomes:

$$\min \qquad Z = \sum_{l=1}^{Ns}\left(\varpi_l \sum_{i=1}^{No} X_{li}\right) - \left(\sum_{i=1}^{No}\sum_{j=1}^{No} v_{ij} Y_{ji}\right) \tag{21}$$

4. Case study

Let's illustrate the proposed methodology by the case study from pulp-and-paper industry. Technological input data are presented in table 1.

Table 1 Water usage units (limiting data)

#	Process	Mass load kg/h	C_{in}, mg O_2/ dm^3	C_{out}, mg O_2/ dm^3	Freshwater flowrate, m^3/h
1	Pulping	24800.0	500	5000	5511.1
2	Bleach wash	50.0	100	400	166.7
3	Papermaking machine (I)	-18225.0	5000	500	4050.0
4	Papermaking machine (II)	-6480.0	5000	200	1350.0
5	Fiber washing	3.3	20	100	41.6
6	Blanket washing	21.7	100	500	54.2
7	Drum washing	37.5	300	600	125.0
8	Mercerization	10.0	100	220	83.3
9	Degumming	4.8	200	2500	2.1
10	Desizing	35.4	300	3700	10.4
	Total				11394.4

Goal function:

$$\min \quad Z = x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} + x_{16} + x_{17} + x_{18} + x_{19} + x_{110} - Y_{11} - Y_{12} - Y_{13} - Y_{14} - Y_{15} - Y_{16} - Y_{17} - Y_{18} - Y_{19} - Y_{110} - Y_{21} - Y_{22} - Y_{23} - Y_{24} - Y_{25} - Y_{26} - Y_{27} - Y_{28} - Y_{29} - Y_{210} - Y_{31} - Y_{32} - Y_{33} - Y_{34} - Y_{35} - Y_{36} - Y_{37} - Y_{38} - Y_{39} - Y_{310} - Y_{41} - Y_{42} - Y_{43} - Y_{44} - Y_{45} - Y_{46} - Y_{47} - Y_{48} - Y_{49} - Y_{410} - Y_{51} - Y_{52} - Y_{53} - Y_{54} - Y_{55} - Y_{56} - Y_{57} - Y_{58} - Y_{59} - Y_{510} - Y_{61} - Y_{62} - Y_{63} - Y_{64} - Y_{65} - Y_{66} - Y_{67} - Y_{68} - Y_{69} - Y_{610} - Y_{71} - Y_{72} - Y_{73} - Y_{74} - Y_{75} - Y_{76} - Y_{77} - Y_{78} - Y_{79} - Y_{710} - Y_{81} - Y_{82} - Y_{83} - Y_{84} - Y_{85} - Y_{86} - Y_{87} - Y_{88} - Y_{89} - Y_{810} - Y_{91} - Y_{92} - Y_{93} - Y_{94} - Y_{95} - Y_{96} - Y_{97} - Y_{98} - Y_{99} - Y_{910} - Y_{101} - Y_{102} - Y_{103} - Y_{104} - Y_{105} - Y_{106} - Y_{107} - Y_{108} - Y_{109} - Y_{1010}$$

Constraints:

$$\begin{cases}
\dfrac{5000 \cdot Y_{11} + 500 \cdot Y_{21} + 200 \cdot Y_{31} + 500 \cdot Y_{41} + 600 \cdot Y_{51} + 100 \cdot Y_{61}}{x_{11} + Y_{11} + Y_{21} + Y_{31} + Y_{41} + Y_{51} + Y_{61} + Y_{71} + Y_{81} + Y_{91} + Y_{101}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{71} + 400 \cdot Y_{81} + 2500 \cdot Y_{91} + 3700 \cdot Y_{101}}{x_{11} + Y_{11} + Y_{21} + Y_{31} + Y_{41} + Y_{51} + Y_{61} + Y_{71} + Y_{81} + Y_{91} + Y_{101}} \le 500 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{12} + 500 \cdot Y_{22} + 200 \cdot Y_{32} + 500 \cdot Y_{42} + 600 \cdot Y_{52} + 100 \cdot Y_{62}}{x_{12} + Y_{12} + Y_{22} + Y_{32} + Y_{42} + Y_{52} + Y_{62} + Y_{72} + Y_{82} + Y_{92} + Y_{102}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{72} + 400 \cdot Y_{82} + 2500 \cdot Y_{92} + 3700 \cdot Y_{102}}{x_{12} + Y_{12} + Y_{22} + Y_{32} + Y_{42} + Y_{52} + Y_{62} + Y_{72} + Y_{82} + Y_{92} + Y_{102}} \le 5000 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{13} + 500 \cdot Y_{23} + 200 \cdot Y_{33} + 500 \cdot Y_{43} + 600 \cdot Y_{53} + 100 \cdot Y_{63}}{x_{13} + Y_{13} + Y_{23} + Y_{33} + Y_{43} + Y_{53} + Y_{63} + Y_{73} + Y_{83} + Y_{93} + Y_{103}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{73} + 400 \cdot Y_{83} + 2500 \cdot Y_{93} + 3700 \cdot Y_{103}}{x_{13} + Y_{13} + Y_{23} + Y_{33} + Y_{43} + Y_{53} + Y_{63} + Y_{73} + Y_{83} + Y_{93} + Y_{103}} \le 5000 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{14} + 500 \cdot Y_{24} + 200 \cdot Y_{34} + 500 \cdot Y_{44} + 600 \cdot Y_{54} + 100 \cdot Y_{64}}{x_{14} + Y_{14} + Y_{24} + Y_{34} + Y_{44} + Y_{54} + Y_{64} + Y_{74} + Y_{84} + Y_{94} + Y_{104}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{74} + 400 \cdot Y_{84} + 2500 \cdot Y_{94} + 3700 \cdot Y_{104}}{x_{14} + Y_{14} + Y_{24} + Y_{34} + Y_{44} + Y_{54} + Y_{64} + Y_{74} + Y_{84} + Y_{94} + Y_{104}} \le 100 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{15} + 500 \cdot Y_{25} + 200 \cdot Y_{35} + 500 \cdot Y_{45} + 600 \cdot Y_{55} + 100 \cdot Y_{65}}{x_{15} + Y_{15} + Y_{25} + Y_{35} + Y_{45} + Y_{55} + Y_{65} + Y_{75} + Y_{85} + Y_{95} + Y_{105}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{75} + 400 \cdot Y_{85} + 2500 \cdot Y_{95} + 3700 \cdot Y_{105}}{x_{15} + Y_{15} + Y_{25} + Y_{35} + Y_{45} + Y_{55} + Y_{65} + Y_{75} + Y_{85} + Y_{95} + Y_{105}} \le 300 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{16} + 500 \cdot Y_{26} + 200 \cdot Y_{36} + 500 \cdot Y_{46} + 600 \cdot Y_{56} + 100 \cdot Y_{66}}{x_{16} + Y_{16} + Y_{26} + Y_{36} + Y_{46} + Y_{56} + Y_{66} + Y_{76} + Y_{86} + Y_{96} + Y_{106}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{76} + 400 \cdot Y_{86} + 2500 \cdot Y_{96} + 3700 \cdot Y_{106}}{x_{16} + Y_{16} + Y_{26} + Y_{36} + Y_{46} + Y_{56} + Y_{66} + Y_{76} + Y_{86} + Y_{96} + Y_{106}} \le 20 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{17} + 500 \cdot Y_{27} + 200 \cdot Y_{37} + 500 \cdot Y_{47} + 600 \cdot Y_{57} + 100 \cdot Y_{67}}{x_{17} + Y_{17} + Y_{27} + Y_{37} + Y_{47} + Y_{57} + Y_{67} + Y_{77} + Y_{87} + Y_{97} + Y_{107}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{77} + 400 \cdot Y_{87} + 2500 \cdot Y_{97} + 3700 \cdot Y_{107}}{x_{17} + Y_{17} + Y_{27} + Y_{37} + Y_{47} + Y_{57} + Y_{67} + Y_{77} + Y_{87} + Y_{97} + Y_{107}} \le 100 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{18} + 500 \cdot Y_{28} + 200 \cdot Y_{38} + 500 \cdot Y_{48} + 600 \cdot Y_{58} + 100 \cdot Y_{68}}{x_{18} + Y_{18} + Y_{28} + Y_{38} + Y_{48} + Y_{58} + Y_{68} + Y_{78} + Y_{88} + Y_{98} + Y_{108}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{78} + 400 \cdot Y_{88} + 2500 \cdot Y_{98} + 3700 \cdot Y_{108}}{x_{18} + Y_{18} + Y_{28} + Y_{38} + Y_{48} + Y_{58} + Y_{68} + Y_{78} + Y_{88} + Y_{98} + Y_{108}} \le 100 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{19} + 500 \cdot Y_{29} + 200 \cdot Y_{39} + 500 \cdot Y_{49} + 600 \cdot Y_{59} + 100 \cdot Y_{69}}{x_{19} + Y_{19} + Y_{29} + Y_{39} + Y_{49} + Y_{59} + Y_{69} + Y_{79} + Y_{89} + Y_{99} + Y_{109}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{79} + 400 \cdot Y_{89} + 2500 \cdot Y_{99} + 3700 \cdot Y_{109}}{x_{19} + Y_{19} + Y_{29} + Y_{39} + Y_{49} + Y_{59} + Y_{69} + Y_{79} + Y_{89} + Y_{99} + Y_{109}} \le 200 \\
\dfrac{5000 \cdot Y_{110} + 500 \cdot Y_{210} + 200 \cdot Y_{310} + 500 \cdot Y_{410} + 600 \cdot Y_{510} + 100 \cdot Y_{610}}{x_{110} + Y_{110} + Y_{210} + Y_{310} + Y_{410} + Y_{510} + Y_{610} + Y_{710} + Y_{810} + Y_{910} + Y_{1010}} + \\
\dfrac{220 \cdot Y_{710} + 400 \cdot Y_{810} + 2500 \cdot Y_{910} + 3700 \cdot Y_{1010}}{x_{110} + Y_{110} + Y_{210} + Y_{310} + Y_{410} + Y_{510} + Y_{610} + Y_{710} + Y_{810} + Y_{910} + Y_{1010}} \le 3(
\end{cases}$$

$$\begin{cases} Y_{11}+Y_{12}+Y_{13}+Y_{14}+Y_{15}+Y_{16}+Y_{17}+Y_{18}+Y_{19}+Y_{110}+Y_{10} \le 5555.1 \\ Y_{21}+Y_{22}+Y_{23}+Y_{24}+Y_{25}+Y_{26}+Y_{27}+Y_{28}+Y_{29}+Y_{210}+Y_{20} \le 4050 \\ Y_{31}+Y_{32}+Y_{33}+Y_{34}+Y_{35}+Y_{36}+Y_{37}+Y_{38}+Y_{39}+Y_{310}+Y_{30} \le 1350 \\ Y_{41}+Y_{42}+Y_{43}+Y_{44}+Y_{45}+Y_{46}+Y_{47}+Y_{48}+Y_{49}+Y_{410}+Y_{40} \le 54.2 \\ Y_{51}+Y_{52}+Y_{53}+Y_{54}+Y_{55}+Y_{56}+Y_{57}+Y_{58}+Y_{59}+Y_{510}+Y_{50} \le 125 \\ Y_{61}+Y_{62}+Y_{63}+Y_{64}+Y_{65}+Y_{66}+Y_{67}+Y_{68}+Y_{69}+Y_{610}+Y_{60} \le 41.6 \\ Y_{71}+Y_{72}+Y_{73}+Y_{74}+Y_{75}+Y_{76}+Y_{77}+Y_{78}+Y_{79}+Y_{710}+Y_{70} \le 83.3 \\ Y_{81}+Y_{82}+Y_{83}+Y_{84}+Y_{85}+Y_{86}+Y_{87}+Y_{88}+Y_{89}+Y_{810}+Y_{80} \le 166.7 \\ Y_{91}+Y_{92}+Y_{93}+Y_{94}+Y_{95}+Y_{96}+Y_{97}+Y_{98}+Y_{99}+Y_{910}+Y_{90} \le 2.1 \\ Y_{101}+Y_{102}+Y_{103}+Y_{104}+Y_{105}+Y_{106}+Y_{107}+Y_{108}+Y_{109}+Y_{1010}+Y_{100} \le 10.42 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11}+Y_{11}+Y_{21}+Y_{31}+Y_{41}+Y_{51}+Y_{61}+Y_{71}+Y_{81}+Y_{91}+Y_{101}=5511.1 \\ x_{12}+Y_{12}+Y_{22}+Y_{32}+Y_{42}+Y_{52}+Y_{62}+Y_{72}+Y_{82}+Y_{92}+Y_{102}=4050 \\ x_{13}+Y_{13}+Y_{23}+Y_{33}+Y_{43}+Y_{53}+Y_{63}+Y_{73}+Y_{83}+Y_{93}+Y_{103}=1350 \\ x_{14}+Y_{14}+Y_{24}+Y_{34}+Y_{44}+Y_{54}+Y_{64}+Y_{74}+Y_{84}+Y_{94}+Y_{104}=54.2 \\ x_{15}+Y_{15}+Y_{25}+Y_{35}+Y_{45}+Y_{55}+Y_{65}+Y_{75}+Y_{85}+Y_{95}+Y_{105}=125 \\ x_{16}+Y_{16}+Y_{26}+Y_{36}+Y_{46}+Y_{56}+Y_{66}+Y_{76}+Y_{86}+Y_{96}+Y_{106}=41.6 \\ x_{17}+Y_{17}+Y_{27}+Y_{37}+Y_{47}+Y_{57}+Y_{67}+Y_{77}+Y_{87}+Y_{97}+Y_{107}=83.3 \\ x_{18}+Y_{18}+Y_{28}+Y_{38}+Y_{48}+Y_{58}+Y_{68}+Y_{78}+Y_{88}+Y_{98}+Y_{108}=166.7 \\ x_{19}+Y_{19}+Y_{29}+Y_{39}+Y_{49}+Y_{59}+Y_{69}+Y_{79}+Y_{89}+Y_{99}+Y_{109}=2.1 \\ x_{110}+Y_{110}+Y_{210}+Y_{310}+Y_{410}+Y_{510}+Y_{610}+Y_{710}+Y_{810}+Y_{910}+Y_{1010}=10.4 \end{cases}$$

$$\forall i,j,l: \quad X_{l\,i} > 0$$

$$Y_{i\,j} \ge 0 \quad i=\overline{1,10}, \quad j=\overline{1,10}, \; l=1$$

The possible structure of WUN corresponding to the results of the model optimization is presented in fig. 2.

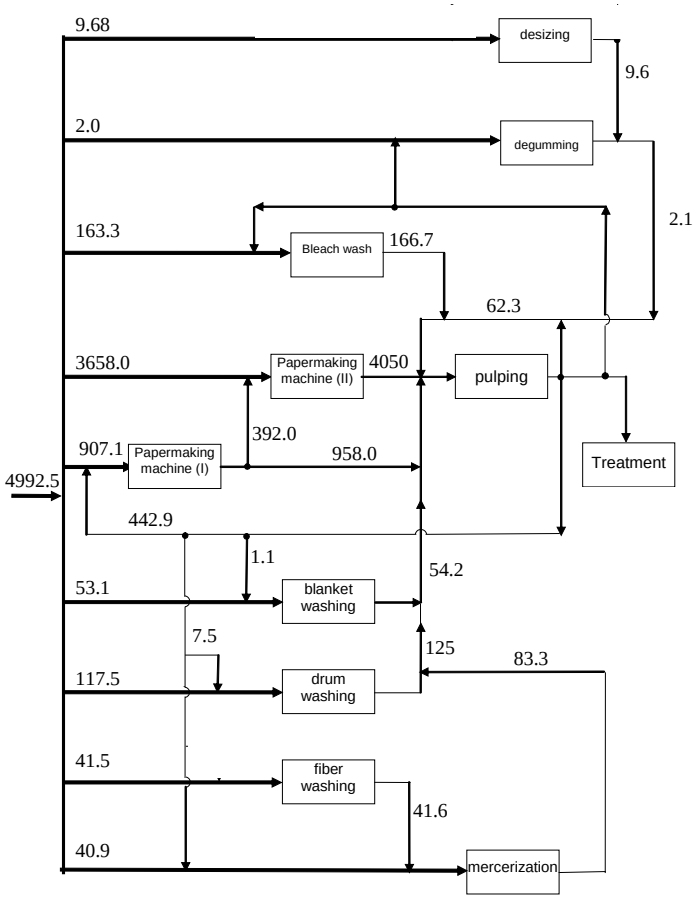


Figure 2 Possible structure of WUN of pulp-and-paper plant.

In the optimized network the amount of wastewater to treatment has decreased by 56.18 %.

5. Conclusions

The methodology of industrial water networks retrofit design was developed. The stage of optimal network design by a MPP solution was considered in more details. Mathematical programming model with provision for costs of fresh and reused water, possibilities of wastewater reuse was developed. Industrial illustrative case study presented in the paper proved the efficiency of the approach.

Acknowledgments

This paper is dedicated to the memory of Prof. Jacek Jeżowski (Rzeszów University of Technology) and Prof. Gennady Statyukha (National Technical University of Ukraine, "Kyiv Politechnical Institute"), without whose contributions and enthusiasm the Sustainable Water Networks would not have evolved as they have.

References

Alva-Argáez, A., Vallianatos, A. and Kokossis, A. (1999), A multi-contaminant transhipment model for mass exchange networks and wastewater minimisation problems. *Computers and Chemical Engineering*, **23**(10), 1439–1453.

Dunn, R. F., Wenzel, H. and Overcash, M. R. (2001), Process Integration Design Methods For Water Conservation and Wastewater Reduction in Industry. Part 1. Design for single contaminants. *Clean Prod. Processes*, **3**, 307–318.

Furman, K. C. and Sahinidis, N. V. (2002), A critical revue and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century. *Ind. Eng. Chem. Res*. **41**, 2335–2370.

Huang, Ch. H., Chang, Ch. T., Ling, H. Ch. and Chang, Ch. Ch. (1999), A mathematical programming model for water usage and treatment design, *Ind. Eng. Chem. Res*, **38**, 2666–2679.

Jeżowski, J., Walczyk, K., Szachnowskij, A. and Jeżowska, A. (2006), Systematic methods for calculation minimum flow rate and cost of water in industrial plants. *Chemical and Process Engineering*, No **27**, 1137–1154.

Koppol, A.P.R., Bagajewicz, M.J., Dericks, B.J. and Savelski, M.J. (2003), On zero water discharge solutions in the process industry. *Advances in Environmental Research*, **8**, 151–171.

Lim, S.-R., Park, D. and Park, J.M. (2008), Analysis of Effects of an Objective Function on Environmental and Economic Performance of a Water Network System using Life Cycle Assessment and Life Cycle Costing Methods. *Chemical Engineering Journal*, **144** (3), 368–378.

Matijasevic, L., Dejanovic, I. and Spoja, D. (2010), A water network optimization using MATLAB – A case study. *Resour. Conserv. Recycling*, **54**(12), 1362–1367.

Takama, N., Kuriyama, T., Shiroko, K., and Umeda, T. (1980), Optimal water allocation in a petroleum refinery. *Computers & Chemical Engineering*, **4**, 251–258.

Tiana, J.R. Zhoua, P.J., and Lv, B. (2008), A process integration approach to industrial water conservation: A case study for a Chinese steel plant. *Journal of Environmental Management*, **86**, 682–687.

Wang, Y.P. and Smith, R. (1994), Wastewater minimization. *Chem. Engineering Science*, **49**(7), 981–1006.

Xiao Feng, Jie Bai, Huimin Wang and Xuesong Zheng. (2008), Grass-roots Design of Regeneration Recycling Water Networks. *Computers and Chemical Engineering*, **32**(8), 1892–1907.

Optimization of the sedimentation tank with CFD simulation

O. Shelestina*, H. Ratnaweera

Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: oleksafu@nmbu.no; tel.: +47 451 90 625

Abstract

The aim of this research project was to investigate the possibilities of CFD and introduce CFD as a new tool in optimization of water treatment process, with focus on sedimentation tank. Paper consists introduction, where introduced importance of cleaned water and existed water treatment mechanisms. Sedimentation process as the simplest and effective particle separation process. Describing of methods that were used during researching. Theoretical background, governing equations and simulation procedure of CFD, turbulence and multiphase model is introduced in "Methods" chapter. In the results section, ways of modernization and new retrofitted model are represented.

Key words: Computational Fluid Dynamics (CFD), sedimentation tank, simulation, turbulence model, modernization, wastewater treatment.

Introduction

Seventy percent of the Earth's surface is covered with water, and yet there is an acute water shortage. This is because 97.5 per cent of it is salt water, and almost three quarters of the freshwater is frozen in ice caps. Consequently, more than one third of the world's population, that is 2.4 billion people, has no access to clean water. The issue of water - its quality and its quantity. To meet these goals water has to be treated properly.

Water treatment is the complicated and inseverable process which consists several stages depending on each other: mechanical treatment (screening, filtration), chemical treatment, sedimentation process and disinfection. Sedimentation is the most common particle separation process in the wastewater treatment. Nowadays, sedimentation process commonly used to remove impurities that have been formed during coagulation and flocculation process, flocculated particles settle to the bottom of the tank, while cleaned flow goes out of the tank, this procedure able to remove 50 -70% of the suspended solids, 25-40 % of BOD from the wastewater (Rajvaidya and Markandey,1998). Despite the practical importance of the sedimentation tanks, current design practice mostly dependence on empirical formulas which do not take full account of the detailed hydrodynamics of the system. The list if factors impact on the capacity and productivity of a sedimentation tank, such as surface and solid rates, design of the tank, what kind of solids removal mechanism, inlet outlet parameters, and etc. To account it, proper understanding of sedimentation tank behavior, processes which going inside is crucially important for effective tank design and operation. Traditional sedimentation tank design methods work like a "black-box", we can observe only external features, but we have no possibility to look inside of the tank (Metcalf, 2002). To avoid "black-box" effect, tedious, time consuming, and expensive experiments Computational Fluid Dynamics (CFD) started used during the last decades. CFD simulates hydraulic performance of a sedimentation tank before design work starts, thus avoid probability of failures (Anderson, 1995).

The aim of this study is to show the use, benefits, applicability and main possibilities of CFD in water treatment technology with focus on sedimentation tank. As (Shilton, Glynn et al. 2010) writes: "We need only to look at other industries to see how CFD can be used reliably for complex design. It is powerful tool, whose potential has been practically untapped

by the water industry. As awareness of this grows there can be little doubt that we shall be seeing much more of CFD in the future. The aim also is to validate and calibrate the model of the existing sedimentation tank which situated at the Drøbak WWTP, and to propose the retrofitted models to increase efficiency of the tank.

2. Material and Methods

2.1 Basic of CFD theoretical explanation

Equations are used to mathematically describe the physics of fluid flow. The continuity equation and the momentum equation, also known as the Navier-Stokes equation, and energy equation are needed to describe the state of any type of flow and are generally solved for all flows in CFD modelling, see equation 1 and 2, respectively (ANSYS CFX Solver Theory Guide 2011).

Continuity equation: $$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla * (\rho * u) = 0 \quad (1)$$

Navier-Stokes equation: $$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla * (\rho u u) = -\nabla p + \nabla * \tau + \rho g \quad (2)$$

Energy Equation: $$\rho c_\mu \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_\mu U_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = -P \frac{\partial U_i}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} - \tau_{ij} \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \quad (3)$$

Where: p – is a density, u – is an instantaneous velocity, p – is a pressure, τ- viscous strees tensor, and g – is the gravity vector.

Turbulence model

To simulate sedimentation process in this study we use standard k- ε model, also known as turbulence model. When fluid velocity increase, the Reynolds number will exceed the critical Reynolds number, so all flow will mixing and will has chaotic and unsteady properties – such flow, we call turbulent flow.

The standard k-ε model include two major equations. These are turbulent kinetic energy equation k, and equation of dissipation energy ε.

Turbulence kinetic energy: $$\frac{\partial (\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right] + P_k + P_b - \rho\varepsilon - Y_M + S_k$$

Dissipation energy: $$\frac{\partial (\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho \varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}(P_k + C_{3\varepsilon}P_b) - C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon$$

Where: μ – turbulent viscosity, P_k- production of k, P_b- effect of buoyancy, $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, and $C_{3\varepsilon}$ – are constant, σ_k and σ_ε – are Prandtl numbers.

Multi - phase model

Multiphase flow occurs when more than one material is present in a flow field and the materials are present in different physical states of matter or are present in the same physical state of matter but with distinct chemical properties. In multiphase models, the main difficulties are due to the interface between phases, we use Mixture model as a multi-phase model during the simulation. By follow the notations of Ishii (1975) we can formulate continuity and momentum equations for each phase.

Continuity equation: $$\frac{\partial}{\partial T}(\rho_m) + \nabla(\rho_m \vec{V_m}) = m \quad (4)$$

Momentum equation: $\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{V_m}) + \nabla(\rho_m \vec{V_m} \vec{V_m}) = -\nabla p + \nabla[\mu_m(\nabla \vec{V_m} + \nabla \vec{V_m}^t)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla * (\sum_{k=1}^{n} \propto_k \rho_k \vec{V_{dr,k}} \vec{V_{dr,k}})$ (5)

Where: $\vec{V_m}$ - is mass averaged velocity, ρ_m – is density of the mixture, μ_m- is viscosity of mixture, $\vec{V_{dr,k}}$ - drift velocity of the secondary phase.

2.2 Boundary and initial conditions of the sedimentation tank simulation

A full – scale horizontal sedimentation tank was investigated in the Drøbak wastewater treatment plant. The plant receives raw water from the houses, with capacity around 400 m^3/h. The pre-treatment process includes coagulation and flocculation, and after it water goes directly to the sedimentation tank throw two inlet pipes, with dimensional 500m each, and situated on the 2 m below the water level. There are two baffles front of the inlet on the distance of 500 m from, with dimensions 500 mm each. The sludge goes down to the bottom, and treated, water goes out of the tank throw outlet pipes. There are three outlet launders, two with 20 m length, and central one with 14,2 m, depth equal approximately 22 cm, and with is 0.5 m.

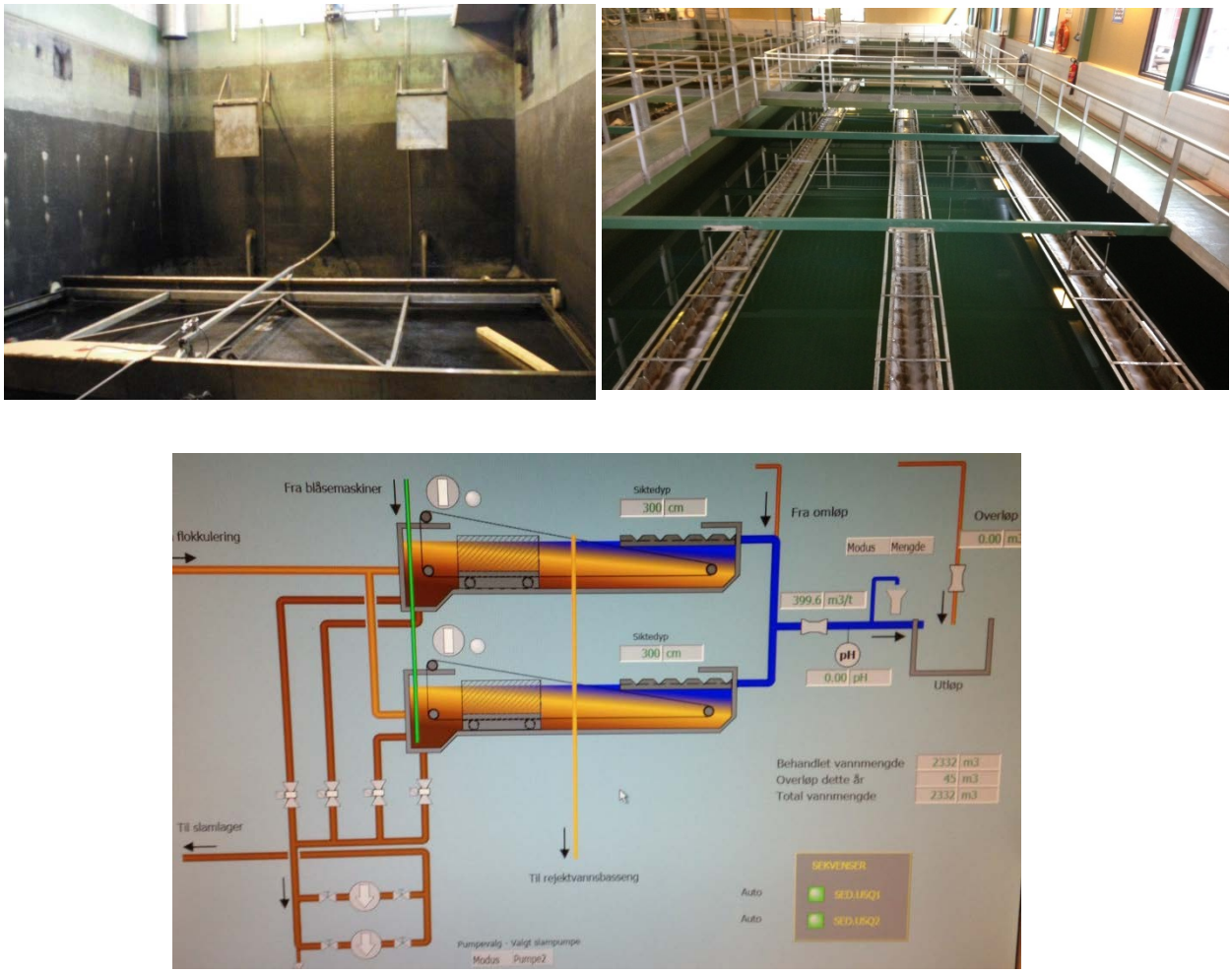


Figure 1 Sedimentation tank at the Drøbak wastewater treatment plant

To simulate the sedimentation process, we use such initial conditions as: inlet – velocity inlet, outlet – outflow. Design of the tank was created by GAMBIT software, based on the original geometry of the sedimentation tank. CFD models are used to describe the behavior of

multiphase flow by Euler-Euler approach and multiphase model. The primary phase –sewage has density is 1000 kg/m^3, viscosity is 0.001 kg/m*s; Secondary phase – sediments has density 1200 kg/m^3, viscosity is 0.01 kg/m*s and diameter of particles is 0.1 mm, and volume fractions of sediments 5 %.

3. Results and Conclusions

3.1 RTD simulation for the single-phase model with the help of the Tracer test

Commercial CFD software Fluent is used in this study, in order to study the flow pattern and evaluate the hydraulic performance of the sedimentation tank. The whole procedure of the RTD simulation with the help of tracer test describes in the appendix 3. There are two types of tracer test conducting, pulse method (E-curve shape) and step method (F-curve shape) (USEPA.2003)

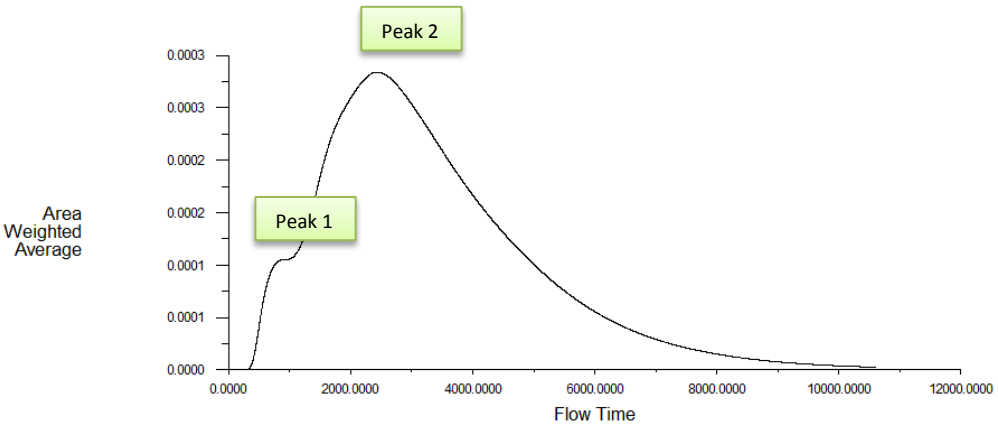


Figure 2 RTD curve of the original tank, E -type

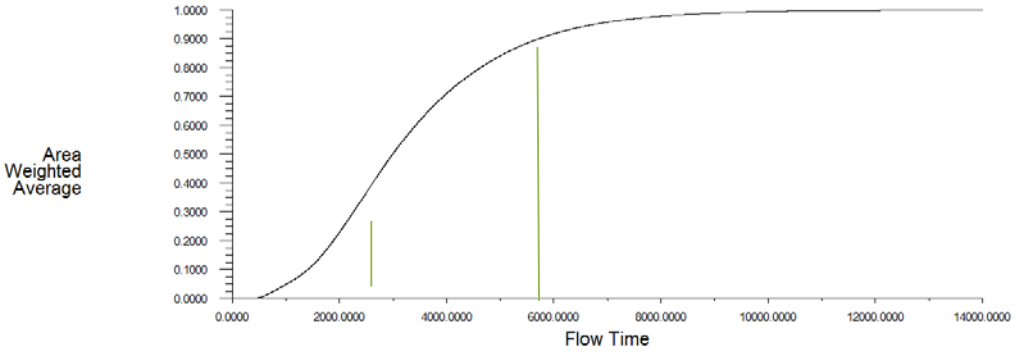


Figure 3 RTD curve of the original tank, F -type

Analysis of this two type curves shows that the RTD simulation of the original tank design coincides, and both have two peaks. In the first curve, we can observe first small, sharpest peak, which corresponds to the smallest volume due to short – circuit in the tank, and strong surface current, and we can make conclusion that t_{10} is high, is the time for 10 percent of the inlet concentration observed at the outlet. As seen from the Figure 2, the first peak range from time 0 until around 500s after tracer injected. Second peak occur approximately at the 1500s, and can be explained by re-circulating current time. Later, the RTD curve shows decreasing in a quasi – exponential fashion by the influence of strong bottom density current.

According to the figure 3 over 15 percent of tracer pass through the outlet during the first period, what point out on the short detention time.

3.2 RTD simulation based on the Drøbak WWTP

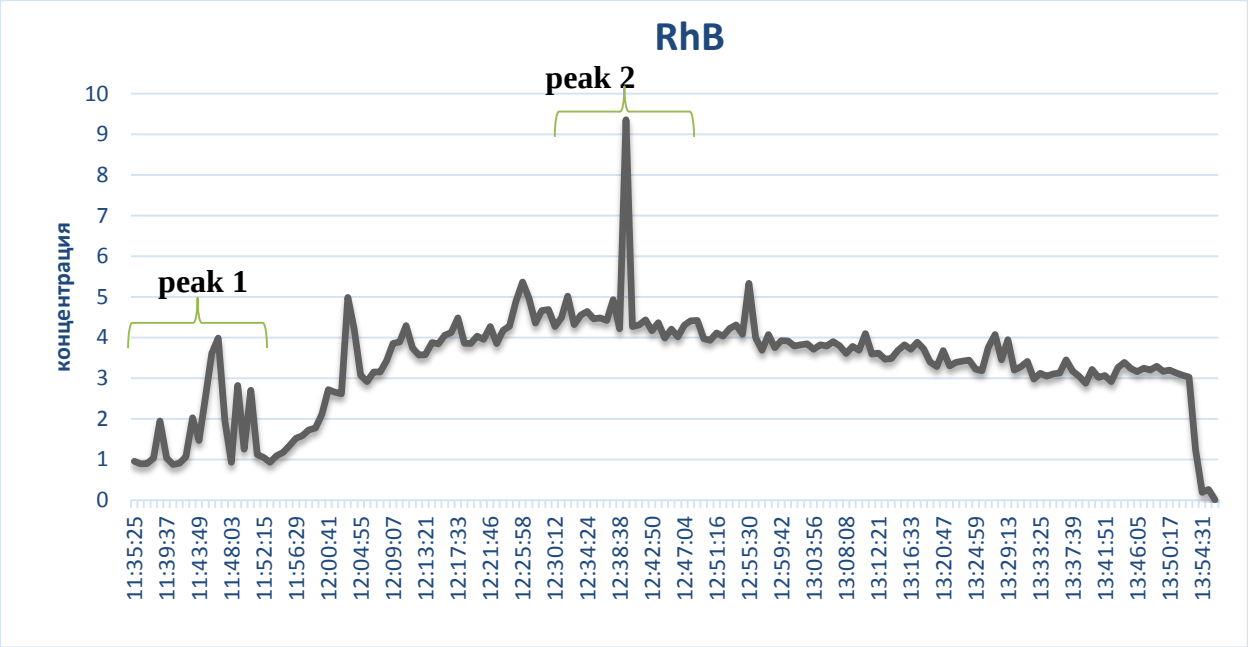


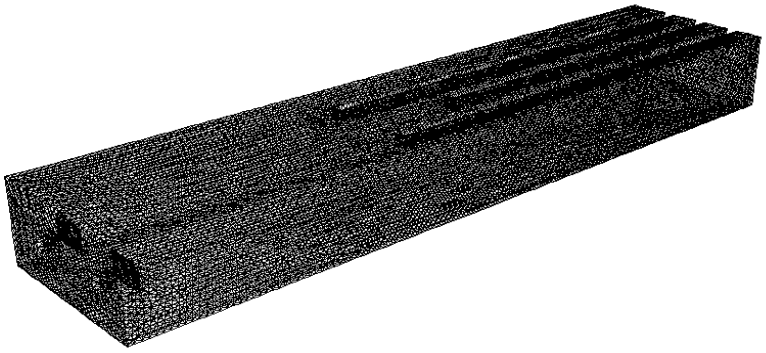
Figure 4 RTD curve based on the real Drøbak sedimentation tank

After comparison of these to curves (computational and real tracer curves), we can surely say, they have the same shape, and both of them have two peaks, which indicates that computational simulation based on the CFD software can be used for the further investigation as real results. To take a look on these curves, we can observe two peaks phenomena, what is the reason? It could be because of short –circuit in the tank, short retention time and bad tank design.

3.3 Multi-phase simulation result

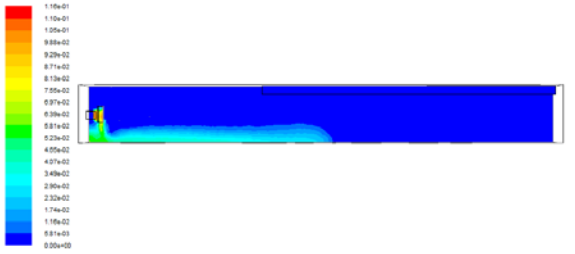
3.3.1 Multi –phase simulation result of the original sedimentation tank

Figure 5 (a) represent's geometry model of the existing sedimentation tank for the CFD simulation with the help of the GAMBIT software. All dimensionals are saved and corresponds to the Drøbak sedimentation tank. 4.

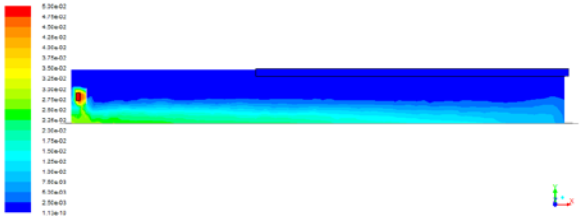


a

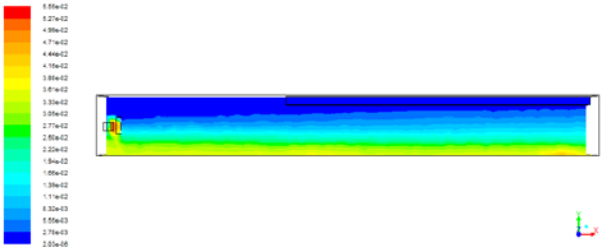
Figures (b) - (g) represent the evolution of sediments volume fractions after 100 s, 200s, 500s, 1000s, 2000s on the x-y plane at the tank bottom. The line across the bottom was used for the volume fraction plot. Distribution of the sediments volume fraction along the bottom represents on the plot (i) from the inlet (starts position -16m) to the outlet (ending position +16) at the 2000s.



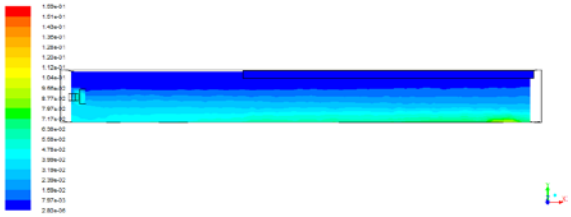
b



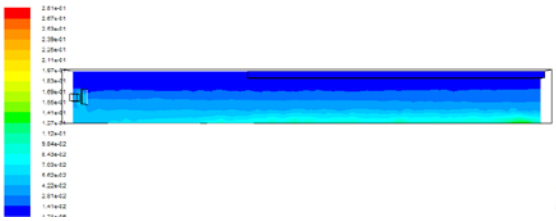
c



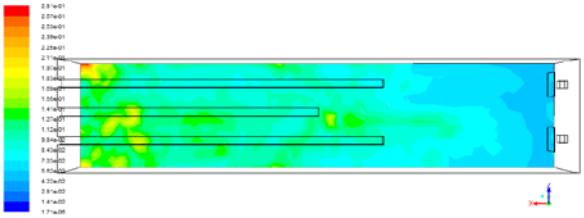
d



e

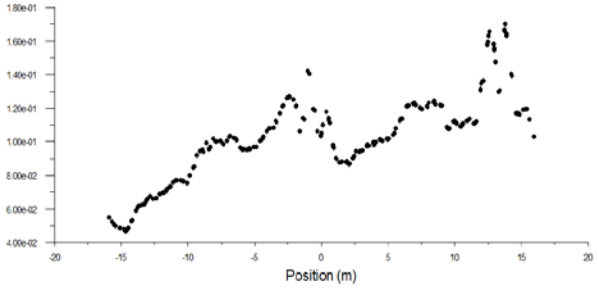


f

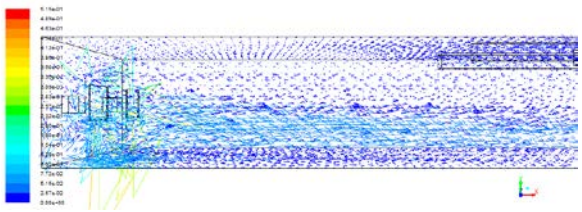


g

Figures 5 f – g show that all part of particles settle along the bottom, but biggest part of the sediments is moved to the outlet by entering flow, and part of particles can get to the treated water, what can be seen on the volume fraction plot (i). This phenomenon can be due to the small baffles, which sprays a stream on the walls, and flow velocity is not reduced, moreover figure 5.h shows return downward current, thus generating an eddy and circulation.



I



h

Figure 5 Flow distribution of the existing sedimentation tank. (b) – (g) counters of the volume distribution on the y-z plane; (i) volume fraction plot; (h) – counter of the velocity.

3.3.2 Multi –phase simulation result of the retrofitted sedimentation tank with a 2 m baffle and sludge hopper.

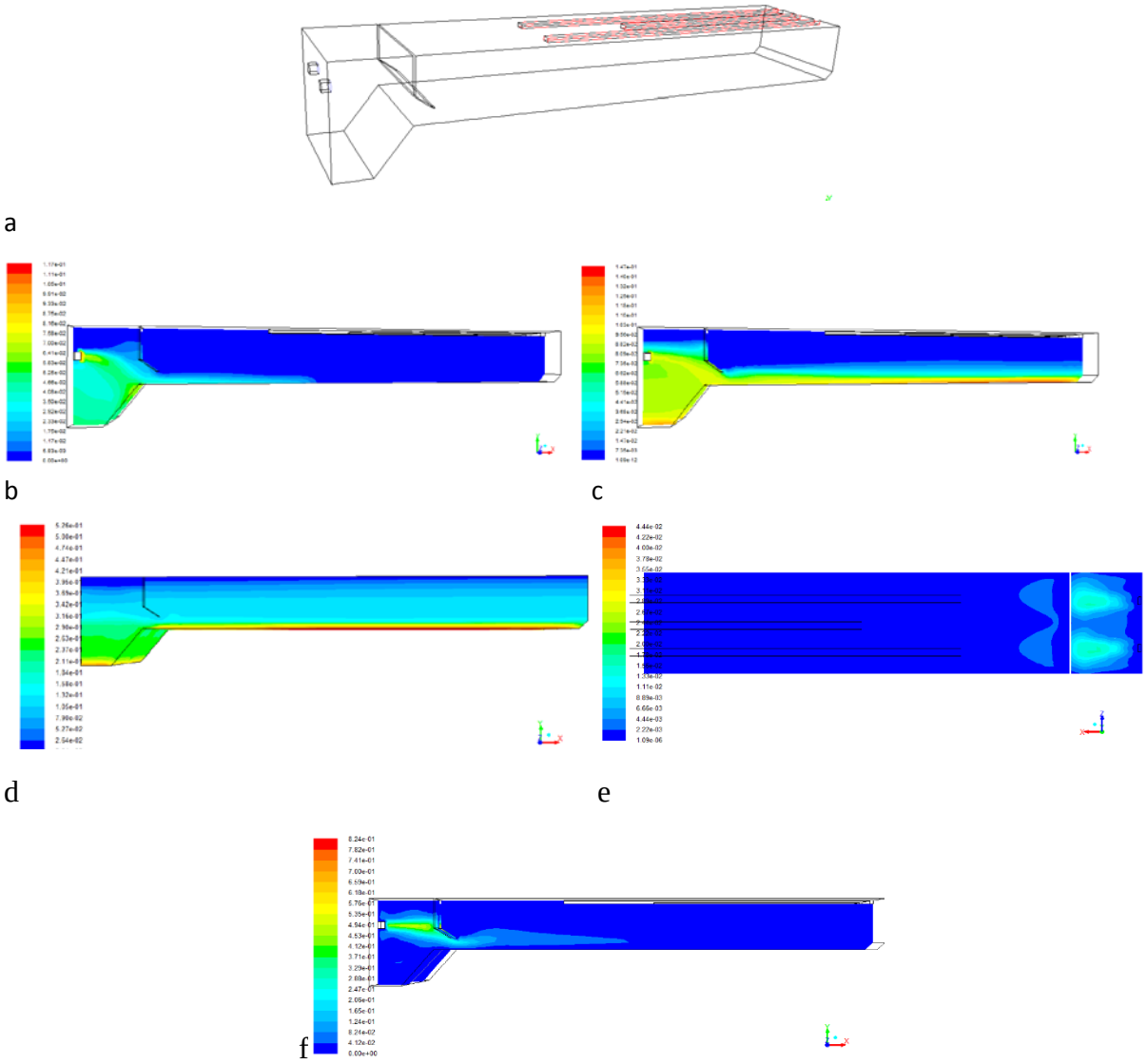
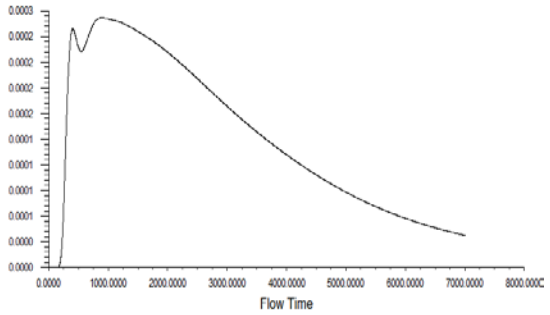


Figure 6 Simulation results of the retrofitted sedimentation tank with a 2 m baffle. Figure 6 (a) – (e) represent distribution of the volume fractions along the tank with time

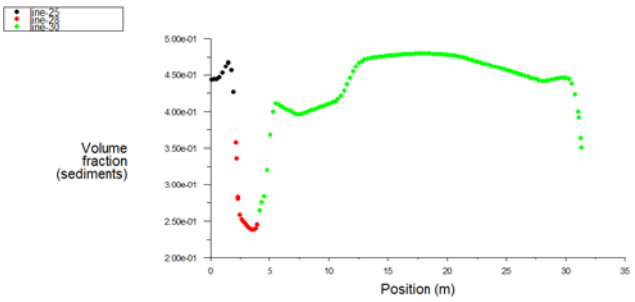
Circulation regions and turbulence intensity in the sedimentation tank could be reduced by using proper baffle in the inlet (Krebs et al. 1995). Goal et.al. (2008) found that an extended baffle provides better influent mixing and isolation between the tank influent and effluent than short baffle, thereby significantly enhancing sedimentation.

We have simulated the retrofitted model of the sedimentation tank with several changes in boundary conditions and shape. This sedimentation tank has the extended, curve baffle at the 2 m away from the inlet, and sludge hoper was presented. Velocity inlet magnitude determine as a boundary conditions too, however, increase velocity magnitude of solids to 1 m/s, velocity magnitude of sewage to 0.8 m/s.

Figure 6 (a) – (d) presents the distribution of the volume fraction during the time, and Figure 6 (e) presents counter of turbulent kinetic energy. As we can see, the biggest part of the particles settle to the sludge hopper, but other part were moving to the outlet (fig.6.i) and turbulent intensity were reduced. But, we got bypass fluid (Fig.6f), its because of new velocity zone apperead between baffle and inlet. First peak reduced on the RTD curve, which meaning the fluid is closed to a “plug glow”.

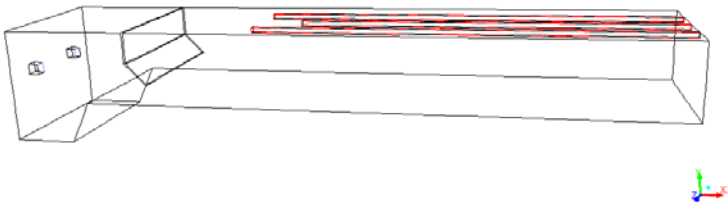


g



i

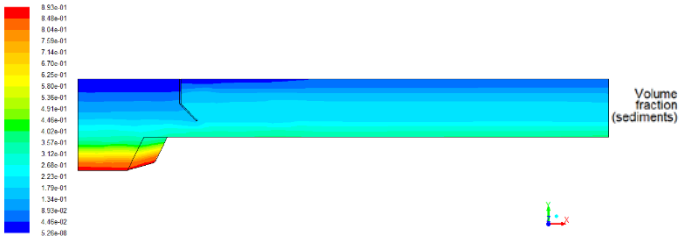
To avoid bypass flow around the baffle, we move baffle to the 4 m, and results are given in the Fig. 7.



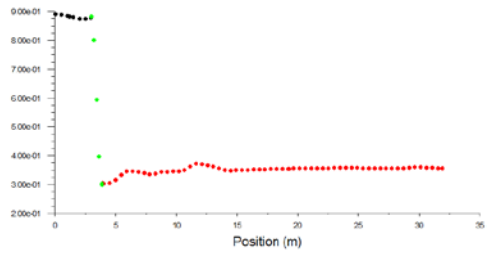
a

b

c



d



e

Fig.7 (a) – (e) shows that 4 m baffle reduced turbulent intensity, and bypass flow. Volume fraction plot shows that 60 % of the sludge distributed along the bottom, which indicate on the improvements.

3.3.4 Multi –phase simulation result of the retrofitted sedimentation tank with slopping bottom of 12.5 ▫, and extended curve baffle.

To guide the fluid significantly deeper inside the tank, and to reduce intensity of turbulent kinetic energy, we proposed such retrofitted form of the sedimentation tank.

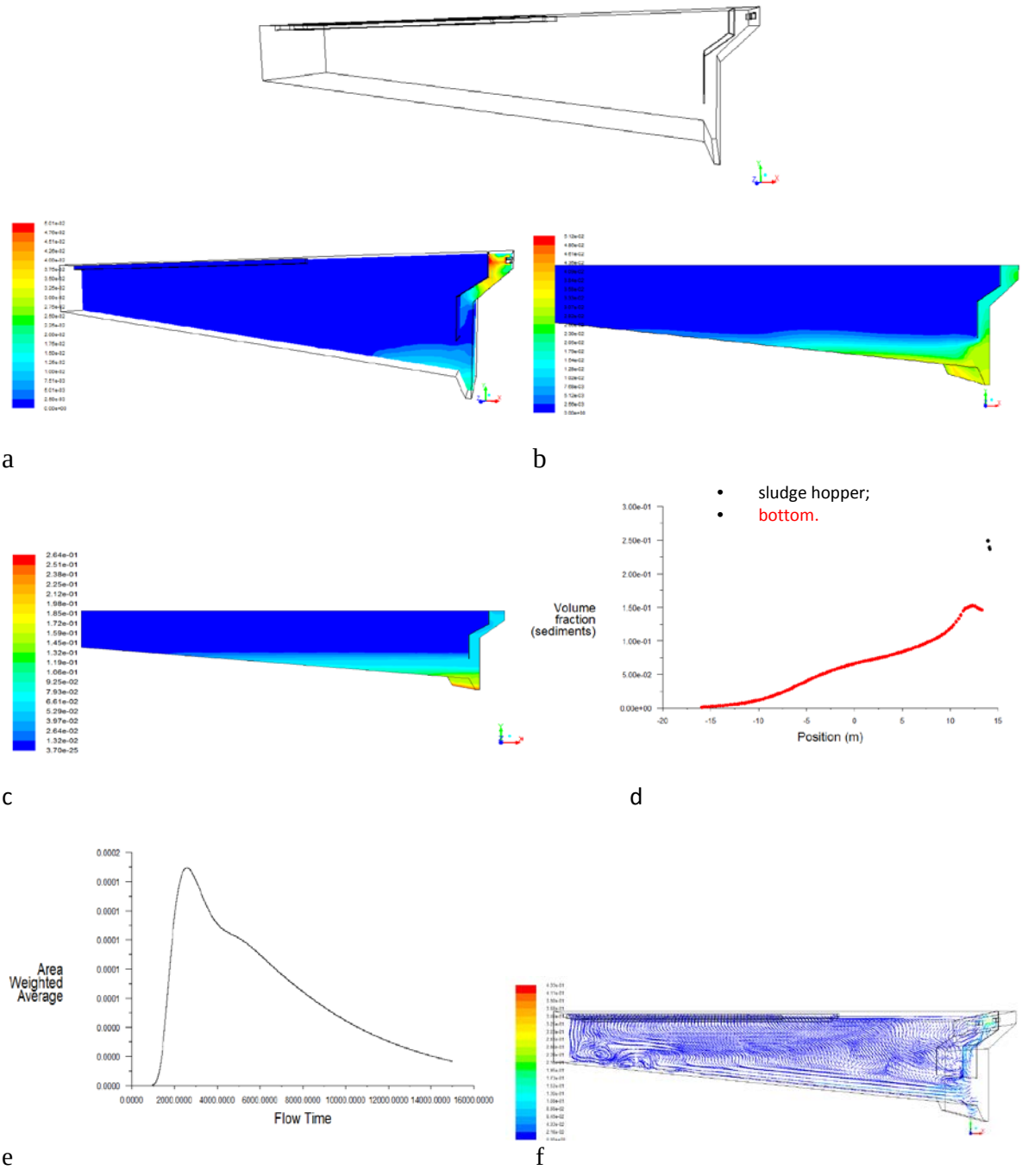


Figure 8 Simulation results of the retrofitted model. Distribution of the volume fraction after (a) 100 s, (b) 800 s, (c) 1500 s., (d) plot of volume fraction of sediments. (e) - RTD curve.

Figures 8 (a) – (c) show the evolution of density distribution. The results show that an extended baffle forces the solid to move faster towards the bottom of the tank and decreases the inlet recirculation zone. The RTD plot shows closer results to the ideal “plug flow”. The effect of an extend baffle is also displayed in the Figure 8.d - volume fraction, we can see that 90 % of the sludge in the sludge hopper.

Conclusions

This works deals with the development of the retrofitted model of the treatment of wastewater sedimentation tank. The review of the existing sedimentation tank shows that there are many different hydraulic problems in the existing sedimentation tank. Such as, short retention time, short circuiting, bottom currents, dead zones and bad design. After investigation of the several retrofitted model, we can conclude that baffle strongly increase sedimentation efficiency. Simulation showed that baffle at 2 m and 4 m distance reduce turbulent intensity, circulation zone and bypass flow. The baffle also could push the sludge to the outlet, this problem can be solved by introduction of sludge hoper, which was introduced in the other retrofitted model. To take into account all advantages and disadvantages, the model with slopping 12.5 ▫ bottom, and extended curve baffle was introduced. Extended baffle forces all particles towards the bottom, reduced recirculation zones. RTD curve the closest to the ideal “plug flow”, and distribution of the volume fraction along the bottom show improvements, and increasing of the volume present until 90 %.

In general, CFD can be a powerful tool for the simulation of the sedimentation process, and other water treatment processes. CFD gives us deeper understanding about hydraulic internal processes, helps us to avoid “black – box” effect, tedious, time consuming and expensive experiments. CFD gives new ideas, new possibilities and discover new ways in water treatment process.

References

Anderson, J.D. (1995). *Computational fluid dynamics* (Vol.206). New York: McGraw-Hill. ANSYS Inc. (2009). ANSYS Fluent 14.0 Theory Guide.

Goula, A. M., Kostoglou, M., Karapantsios, T. D., and Zouboulis, A. I.(2008). “A CFD methodology for the design of sedimentation tanks in potable water treatment case study: The influence of a feed flow control baffle.” Chem. Eng. J., 140(1–3), 110–121.

Ishii, M. 1975. Thermo-fluid Dynamics Theory of two-phase Flow. Paris: Eyrolles.

Shilton, A., et al. (2010). "An inside look-the potential of CFD technology."

Krebs P., Vischer D., Gujer W. Inlet-structure design for final clarifiers //Journal of environmental engineering. – 1995. – Т. 121. – №. 8. – С. 558-564.

Metcalf, E. (2002). Wastewater engineering: treatment and reuse. *McGraw – Hill, New York.*

Rajvaidya, N., & Markandey, D. K. (1998). *Advances in Environmental Science and Technology. Vol 7:Treatment of Pulp-and Paper Industrial Effluent*. New Delhi: A P H Pub. Corp.

USEPA (2003). "Tracer-Test Planning Using the Efficient Hydrologic Tracer-Test Design (EHTD) Program."

Crowe, C.T., Schwarzkopf, J.D., Sommerfeld and M., Tsuji, Y. (2012): *Multiphase Flows with Droplet and Particles 2nd edition.* CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.

Thome, J.R. (2004): *Engineering Data Book III,* Wolverine Tube Inc., Decatur, Alabama, USA

Wanot, J., 1996. Computational fluid dynamics methods in ship design. R&D projects (1996), Germany.

Wright, N., and D. Hargreaves. "The use of CFD in the evaluation of UV treatment systems." *Journal of Hydroinformatics* 3 (2001): 59-70.

Amini, R., Taghipour, R., Mirgolbabaei, H. , Numerical assessment of hydrodynamic characteristics in chlorine contact tank. “International Journal for Numerical Methods in Fluids” (2011): 885-898.

Wang H, Falconer RA. Numerical modelling of flow in chlorine disinfection tanks. Journal of Hydraulic Engineering (ASCE) 1998; 124(9):918–931.

Membrane distillation heat transfer enhancement by CFD analysis of internal module geometry

Cipollina, G. Micale, L. Rizzuti Desalination and Water Treatment Vol. 25, Iss. 1-3, 2011

A.Prosperetti and G.Tryggvason (2007). "Computational Methods for Multiphase Flow." Cambridge University Press.

A.Tom (1933). "The Flow Past Circular Cylinders at low Speeds." Proc.Royal Society, A141: 651-666.

Adamsson, Å. (1999). "Computational fluid dynamics for detention tanks."

Andy Shilton, D. G., Paddy Phelps (1999). "An inside look - the potential of CFD thechnology." Water **21**: 37-38.

Cipollina, A., et al. (2011). "Membrane distillation heat transfer enhancement by CFD analysis of internal module geometry." Desalination and Water Treatment **25**(1-3): 195-209.

Cockburn, B., et al. (2000). The development of discontinuous Galerkin methods, Springer.

Glover, G., et al. (2006). "Modelling of wastewater treatment plants how far shall we go with sophisticated modelling tools?" Water Science & Technology **53**(3): 79-89.

Guide, F. U. s. (2006). "FLUENT 6.3 User's Guide."

Huggins, D. L., et al. (2005). "Use of computational fluid dynamics (CFD) for aquaculture raceway design to increase settling effectiveness." Aquacultural engineering **33**(3): 167-180.

Jarvis, P., et al. (2005). "A review of floc strength and breakage." Water Research **39**(14): 3121-3137.

Johnson, F. T., et al. (2005). "Thirty years of development and application of CFD at Boeing Commercial Airplanes, Seattle." Computers & Fluids **34**(10): 1115-1151.

Kostoglou, M., et al. (2006). "Modeling local flotation frequency in a turbulent flow field." Advances in Colloid and Interface Science **122**(1–3): 79-91.

Niyogi, P. (2006). Introduction to computational fluid dynamics, Pearson Education India.

Shilton, A., et al. (2010). "An inside look-the potential of CFD technology."

USEPA (2003). "Tracer-Test Planning Using the Efficient Hydrologic Tracer-Test Design (EHTD) Program."

Versteeg, H. K. and W. Malalasekera (1996). "An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Methid." Longman Scientific, London.

Процесс отпимизации вторичного отстойника с помощью вычислительной гидродинамики (CFD)

А. Шелестина*, Х.Ратнавира

Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* E-mail: oleksafu@nmbu.no; tel.: +47 451 90 625

Аннотация

Цель исследовательской работы была изучить возможности вычислительной гидродинамики (CFD) и представить ее как новый инструмент для оптимизации процесса водоочистки, а именно процесса отстаивания. Работа включает в себя такие разделы как: введение, где представлена важность чистой воды и существующие методы ее очистки, процесс отстаивания как самый простой и эффективный процесс разделения твердой и жидкой фаз. В разделе «Материалы и методы» представлены определяющие уравнения численного решения CFD, представлен алгоритм процесса симулирования, модель турбулентности и смеси. В разделе «Результаты и выводы», представлены результаты симулирования реального вторичного отстойника и предложены пути и способы модернизации, а также были предложены модернизированные модели отстойников.

Ключевые слова: Вычислительная гидродинамика (CFD), вторичный отстойник, симуляция, модель турбулентности, модель смеси, модернизация, сточные воды.

Введение

Все знают, что 70 % поверхности земли покрыты водой, и все равно во всем мире существует острая нехватка в питьевой воде. Причиной этого может быть то, что 97,5 процентов воды – соленная вода, и почти три четверти свежей воды находится в замороженном виде. Следовательно, более чем одна третья мирового населения это 2,4 миллиарда человека не имеют доступ к чистой воде. Главные вопросы, связанные с водой – ее качества и ее количество. Для достижения этих целей вода должна быть правильно очищенной.

Что такое процесс водоочистки? Водоочистной процесс это сложный, неразрывный процесс который состоит из нескольких стадий зависящих друг от друга: механическая очистка (фильтрация, очистка с помощью экрана), химическая очистка, процесс оседания, процесс дезинфицирования (озонирование, хлорирование, ультрафиолетовое излучение).

Оседания это самый простой и распространённый процесс разделения фаз в процессе водоочистке. На сегодняшний день, процесс оседания обычно используется для удаления примесей, которые были сформированы в ходе процесса коагуляции и флокуляции, флоккулированные частицы оседают самопроизвольно на дне резервуара, в то время очищены поток выходит из резервуара, эта процедура может удалить 50 -70% от взвешенных веществ, 25-40 % БПК от сточных вод (Rajvaidya and Markandey 1998). Несмотря на практическое значение отстойников, на сегодняшний день практика создания дизайна отстойника в основном зависит от эмпирических формул, которые не в полной мере могут описать гидродинамические процессы в системе. Факторы, которые влияют на производительность и эффективность отстойника: скорость входящего потока, дизайн отстойника, механизм удаления частиц, дизайн входа и выхода и т.д. Учет всех этих параметров крайне необходим для эффективного проектирования и эксплуатации отстойника. Традиционные методы проектирования отстойника работают

как «черный ящик», то есть мы можем наблюдать только внешние черты, но мы не имеем возможности заглянуть внутрь отстойника, и оценить какие процессы происходят под уровнем водой (Metcalf, 2002). Чтобы избежать эффекта "черного ящика", дорогостоящих, долгих и утомительных экспериментов Вычислительная гидродинамика (CFD) начала использоваться в течение последних десятилетий. С помощью CFD возможно предсказать поведение потока, симулировать процесс оседания до начала проектных работ, таким образом, избежав потенциальных ошибки.

Целью данной работы является показать перспективы использования, преимущества, и основные возможности CFD в технологии очистки воды с акцентом на процесс отстаивания. Предоставить механизм калибровки модели существующего отстойника который расположен в г.Drøbak, и предложить модернизированной модели для повышения эффективности процесса отстаивания. Как писал (Shilton, Glynn et al. 2010): "Мы должны только посмотреть на другие отрасли индустрии, чтобы увидеть, как CFD можно надежно использовать для комплексного дизайна. CFD это мощный инструмент, потенциал которого практически неосвоенный в водоочистных технологиях. Осознание этого растет с каждым днем, и не может быть никаких сомнений, что CFD будет виден больше и больше в будущем.

2. Материалы и методы

2.1 Теоретические основы CFD

Уравнения, которые используются для математического описания физики потока жидкости - уравнение неразрывности и уравнение импульса, также известное как уравнения Навье-Стокса и уравнения энергии, которые необходимы для описания состояния любого типа потока и, как правило решены для всех типов потоков в CFD моделировании, см. уравнение 1, 2 и 3 соответственно:

Уравнение неразрывности: $$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla * (\rho * u) = 0 \quad (1)$$

Уравнения Навье — Стокса: $$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla * (\rho u u) = -\nabla p + \nabla * \tau + \rho g \quad (2)$$

Уравнение энергии: $$\rho c_\mu \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_\mu U_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = -P \frac{\partial U_i}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} - \tau_{ij} \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \quad (3)$$

где: p –плотность, u – мгновенная скорость, p – давление, τ-вязкость, and g – вектор тяжести.

Модель турбулентности

Для симулирования процесса оседания в этом исследовании мы использовали стандартную к-ε модель, также известная как модели турбулентности. При увеличении скорость потока, число Рейнольдса будет превышать критическое число Рейнольдса, и следовательно весь поток будет перемешен и иметь хаотический и нестационарный характер - такой поток, мы называем турбулентный поток.

Стандартная k-ε модель включает в себя два основных уравнений. Это уравнение турбулентной кинетической энергии k, и уравнение энергии рассеивания ε.

Турбулентная – кинетическая энергия: $\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right] + P_k + P_b - \rho\varepsilon - Y_M + S_k$

Уравнение энергии рассеивания: $\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}(P_k + C_{3\varepsilon}P_b) - C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon$

где: μ – турбулентная вязкость, P_k- производство k, P_b - эффект тянучести, $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, и $C_{3\varepsilon}$ –константы , σ_k and σ_ε – are числа Прандтля.

Модель смеси

Когда более чем одна фаза присутствует в потоке, и фазы находится в разных физических состояниях, и с разными химическими свойствами – такой поток называется многофазным, или смесь. В многофазных моделях, основной трудностью является взаимодействие между фазами, для моделирования процесса, мы используем модель смеси, или многофазную модель. В соответствии с Ishii (1975) мы можем сформулировать уравнение непрерывности и импульса для каждой фазы.

Уравнение неразрывности: $$\frac{\partial}{\partial T}(\rho_m) + \nabla(\rho_m \vec{V_m}) = m \quad (4)$$

Уравнение импульса: $$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{V_m}) + \nabla(\rho_m \vec{V_m} \vec{V_m}) = -\nabla p + \nabla[\mu_m(\nabla \vec{V_m} + \nabla \vec{V_m}^t)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla * (\sum_{k=1}^{n} \propto_k \rho_k \vec{V_{dr,k}} \vec{V_{dr,k}}) \quad (5)$$

где: $\vec{V_m}$ - масса усредненная по скорости, ρ_m – плотность смеси, μ_m- вязкость смеси, $\vec{V_{dr,k}}$ - скорость дрейфа второй фазы.

2.2 Начальные и граничные условия процесса симуляции горизонтального отстойника

Полномасштабный - горизонтальный вторичный отстойник был исследован на базе завода по очистке сточных вод в г. Drøbak . Источником сточной воды являются жилые дома города. Завод рассчитан на мощность около 400 m^3/h. Процесс предварительной очистки включает в себя процесс коагуляции и флокуляции, и после этого, вода идет прямо в два горизонтальных отстойника через входящие трубы с диаметром 500 мм каждая, и расположенных на 2 м ниже уровня воды. При входе в отстойники, располагаются две перегородки на расстоянии 500 мм от входа, и с диаметром 500 мм каждый. Осадок выводится с отстойника через выпускные трубы осадка приемника, а чистая вода выводится из отстойника через три выходных желоба, две с длинной 20 м, и центральная с длинной 14,2 м, глубина желобов равна около 22 см, и шириной 500 мм.

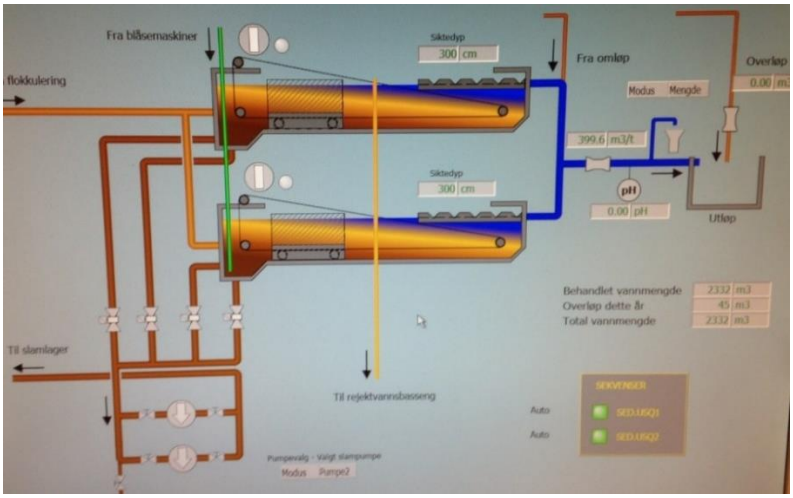


Рисунок 1. Горизонтальный отстойник на заводе по очистке сточных вод в г.Drøbak

Для симуляции процесса отстаивания, были использованы такие начальные условия как: на входе –входящая скорость, на выходе – количество выходящего потока. Геометрическая модель отстойника была спроектирована с помощью программного обеспечения GAMBIT и полностью соответствует оригинальному геометрическому отстойнику. Модели CFD используются для описания поведения многофазного потока с помощью Єйлер – Єйлер подхода и мультифазной модели смеси. Первичная фаза – вода, с плотностью 1000 кг/м^3 и вязкостью 0.001 кг/м*с, Вторничная фаза – осадок, с плотностью 1200 kg/m^3 и вязкостью 0.01 кг/м*с и диаметром частиц 0.1 мм, обьемная доля осадка 5 %

3. Результаты и выводы

3.1 RTD симуляция однафазной модели с помощью трасирующего теста

Коммерческое програмнное обеспечение Fluent было использованно для изучения и моделирования потока, и ценки гидравлической производительности отстойника. Описание полного алгоритма RTD симулирования с помощью трассирующего теста приведена в Приложении 3. Существует два способа проведения трассирующего теста (E-тип) and пошаговый метод (F-тип) (USEPA.2003)

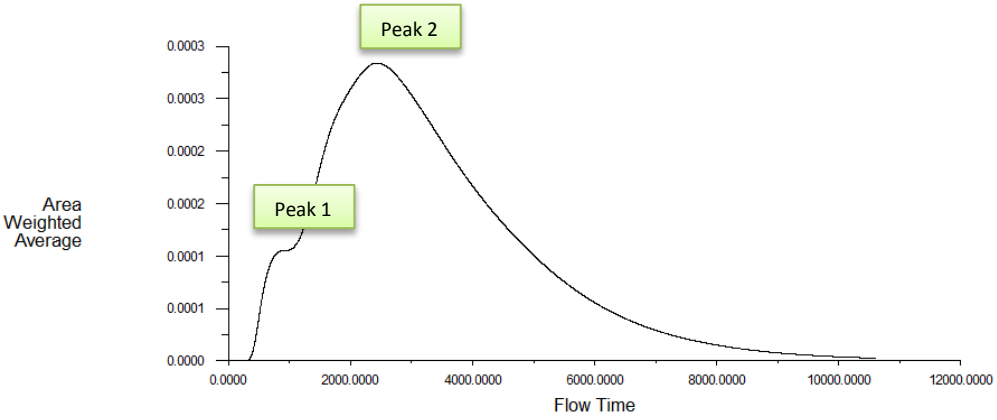


Рисунок 2. RTD кривая оригинального отстойника, E -тип

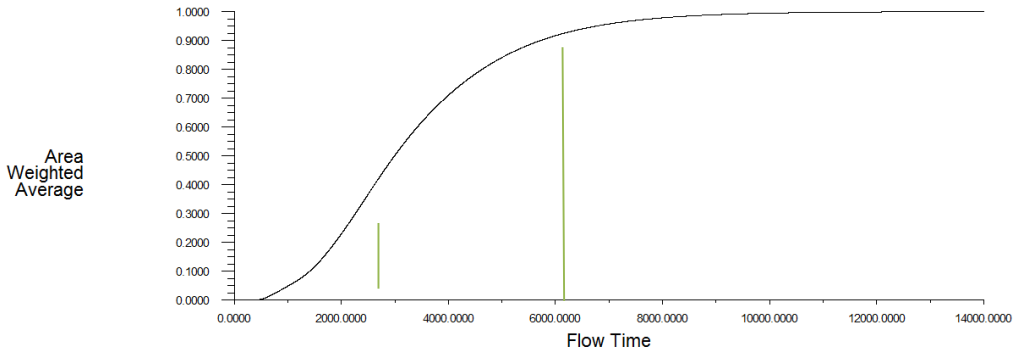


Рисунок 3. RTD оригинального отстойника, F –тип

Проанализировав эти две кривые, мы можем сделать вывод что они совпадают, каждая из них имеет два пика. Что указывает на потенциальные операционные проблемы в отстойнике. На первой кривой (E –тип), мы можем наблюдать первый маленький, острый пик который соответствует малому объёму из-за коротких замыканий в потоке, и сильного поверхностного натяжения. Мы можем сделать вывод что t_{10} высокое – это время за которое 10 % входящей концентрации было замечено на выходе из отстойника. Как видно из Фигуры 2, первый пик находится в диапазоне от 0 до около 500 с после ввода трассера. Второй пик появляется в пределах около 1500 с, и может быть объяснён ре-циркуляцией потока. Позже, RTD кривая показывает уменьшение в квази – экспоненциальном виде под влиянием сильного плотностного напряжения около дна. В соответствии с фигурой 3, более чем 15 % трассера дошло до выхода в течении первого периода, что указывает на короткое время удержания.

3.2 RTD симуляция на основа завода по очистке сточных вод в г. DrøbakWWTP

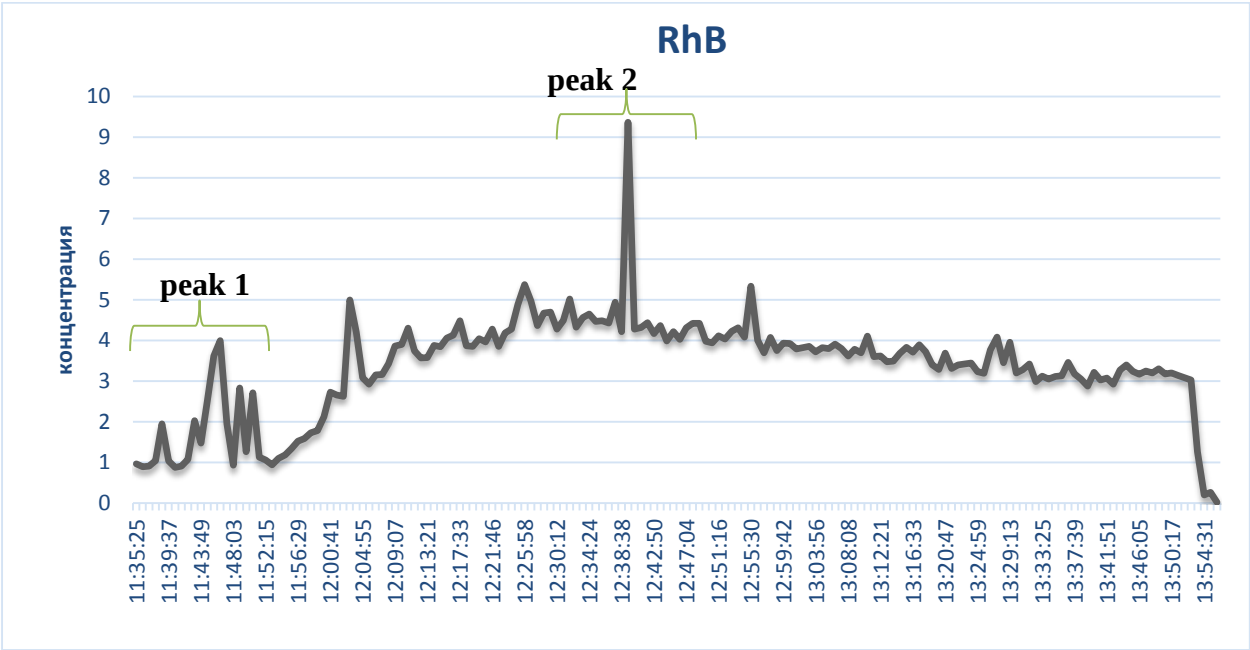


Рисунок 4. RTD график на основе реального отстойника на базе завода по очистке сточных вод в г. Drøbak

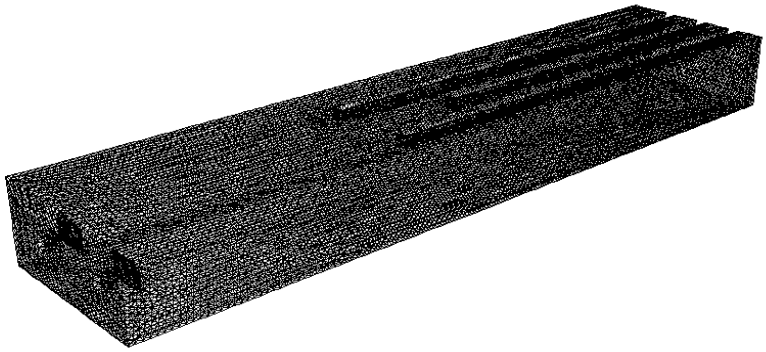
После сравнительного анализа этих двух кривых (моделирования и реального трассёра теста), мы можем с уверенностью сказать, что они имеют похожею форму, и обе имеют два пика. Что явно указывает на то что, компьютерное симулирование на базе CFD программного обеспечения может быть использован как альтернатива реальным

экспериментам для дальнейших изучений. Посмотрев на эти кривые, мы можем заметить феномен 2-х пиков. Какова причина? Это может быть из-за коротких замыканий потока в отстойнике, малого времени удержания потока или просто не достаточно правильного дизайна отстойника.

3.3 Результаты многофазного симулирования реального отстойника

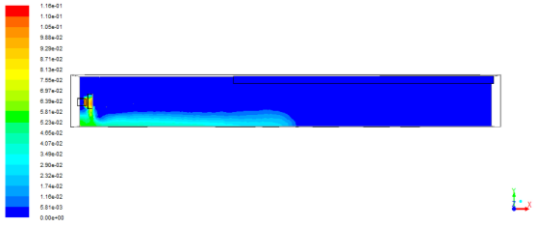
3.3.1Результаты много-фарного симулирования на основе реального отстойника

На Рисунке 5 представлена геометрическая модель существующего отстойника для CFD симулирования, которая была построена с помощью программного обеспечения GAMBIT. Все геометрические размеры были сохранены, и полностью соответствуют реальному отстойнику на заводе по очистке сточных вод в г. Drøbak. Алгоритм многофазного симулирования представлен в Приложении 4.

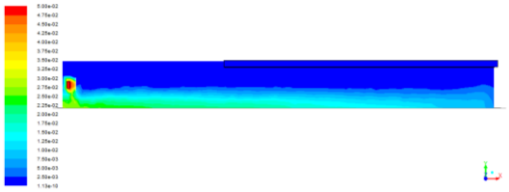


a

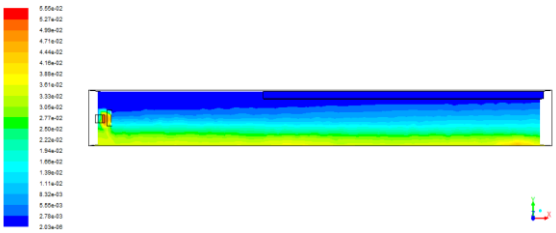
На рисунках (b) - (g) представлена эволюция распределения объемной доли осадка по дну отстойника после 100 с, 200с, 500с, 1000с, 2000с на плоскости XY. Для построения графика распределения осадка по дну отстойника была использована линия распределения, и результаты представлены на графике (I) в диапазоне от входа (начальная позиция -16м) к выходу (конечная позиция 16 м) после 2000 с.



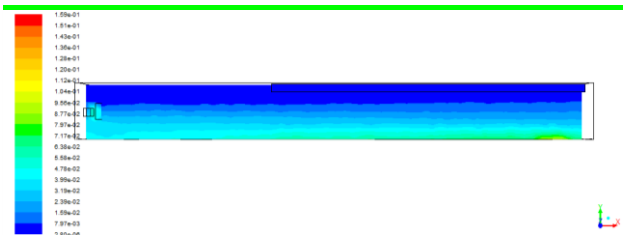
b



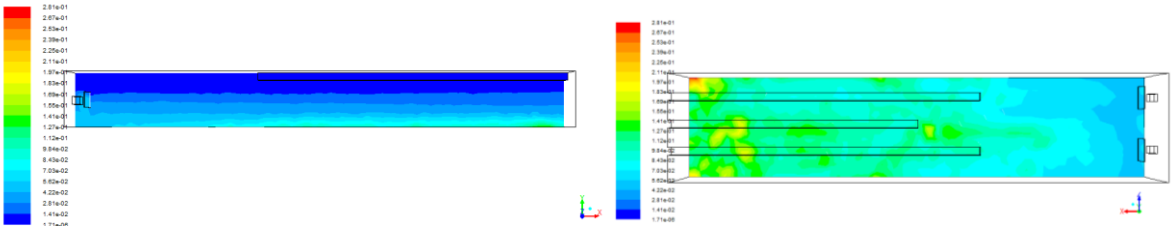
c



d

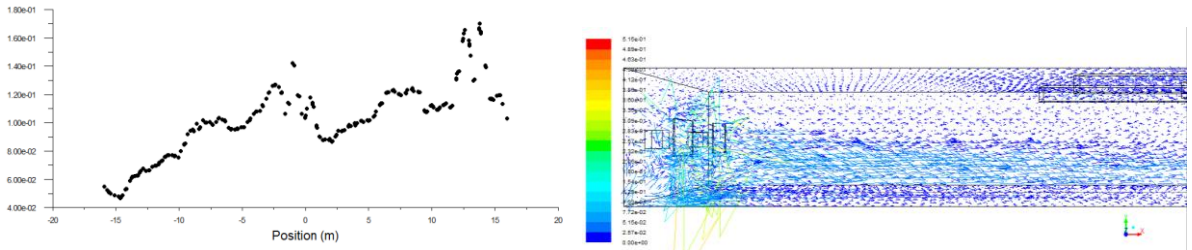


e



f g

На рисунках 5 f – g мы можем увидеть, что все частицы осели и были распределены по дну отстойника, но большая часть частиц была сдвинута в сторону выходного потока, и это опасно тем что часть частиц может попасть в поток с очищенной водой и выйти из отстойника, что видно из графика (i). Этот феномен может быть связан с тем, что из-за малых перегородок, входящий поток распрыскивается по стенам отстойника – обходя центральную часть, и тем самым создавая «мертвые зоны». Скорость потока не снижается, и более того на рисунке 5.h – график распределения векторной скорости, указывает на наличия возвращающего потока, таким образом образуя воронки и циркуляционный поток.

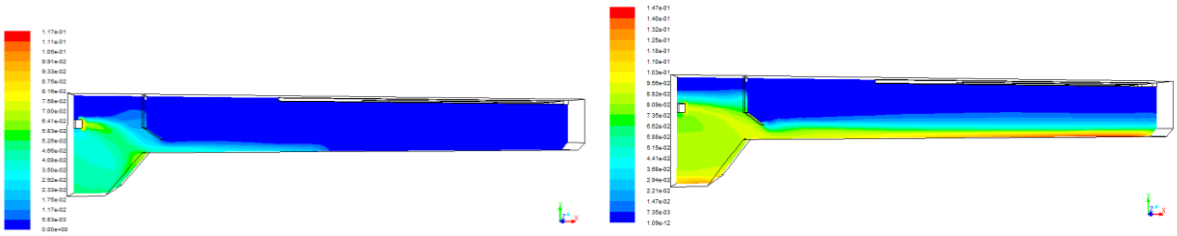


I h

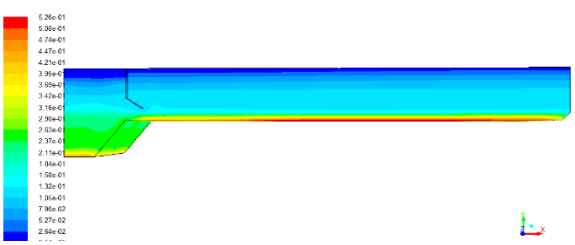
Рисунок 5. Распределение потока по оригинальному отстойнику. (b) – (g) распределение объёмной доли осадка на y-z координате; (i) график распределения осадка по дну; (h) – векторная скорость

3.3.2 Результаты многофазного симулирования модернизированного отстойника с 2 м расширенной перегородкой и осадка - приемником

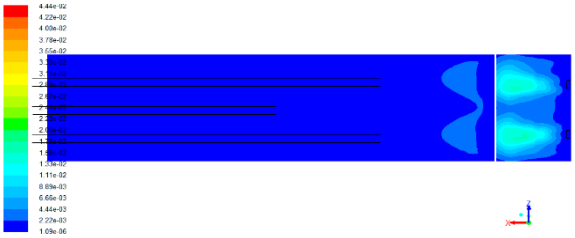
a



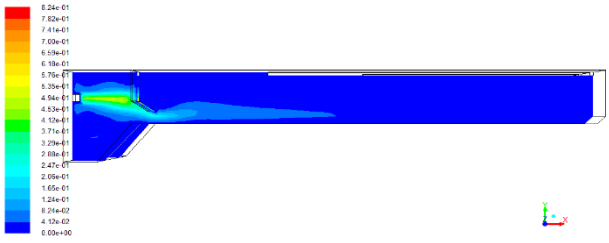
b c



d



e



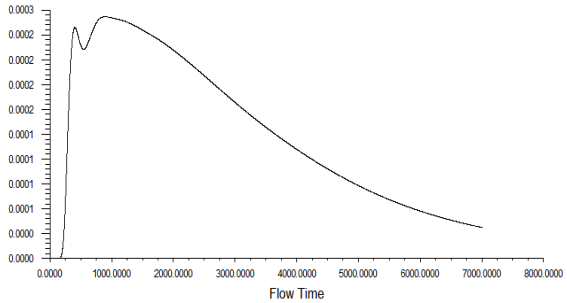
f

Рисунок 6 (a)–(e). Распределение объёмной доли осадка со временем в модернизированному отстойнике с 2 м перегородкой

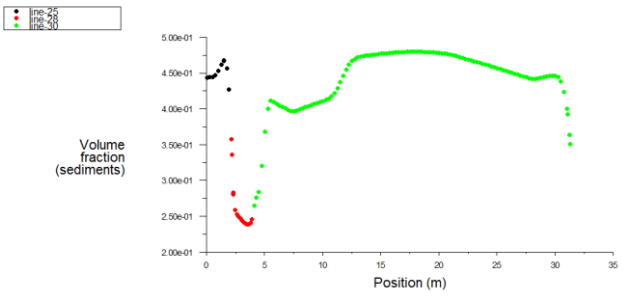
Анализ литературы показал, что циркуляционной регионы и высокую турбулентную активность в отстойнике можно снизить с помощью внедрения правильного количества перегородок с правильной формой (Krebs et al. 1995). Goal et.al. (2008) обнаружили, что наличие расширенной перегородки обеспечивает лучшее перемешивание у входа, и разграничивание между входом и выходом из отстойника чем маленькие перегородки. Следовательно, значительно улучшая процесс оседания.

Нами было смоделирована модернизированная модель отстойника с несколькими изменениями в граничных условиях и дизайн отстойника также был изменен. Этот отстойник имеет расширенную, изогнутую перегородку, которая расположена на расстоянии 2 м от вход, и также осадка приемник был внедрен. Скорость входящего потока определенна как граничная величина и равна 0,8 m/s, и скорость входящих частиц равна 0.8 m/s.

На рисунках 6 (a) – (d) представлено распределение объёмной доли осадка в течение времени. Рисунок 6 (e) показывает интенсивность распределения кинетической энергии. Как мы можем видеть, большая часть осадка осела в осадка приемнике, но остальная часть была сдвинута к выходу из отстойника обходящим потоком (Фиг.6 f), который образовался из-за малого расстояния и новообразовавшейся зоной скорости между перегородкой и входом. Как мы можем видеть из RTD графика, первый пик был уменьшем что указывает на то что поток стал более ближе к «потока идеального вытеснени» - который является обязательным условиям идеалного потока вытеснения.



g



i

Что бы избежать обходящий поток вокруг перегородки, было предложено отодвинуть перегородку на расстояние 4 м, результаты представлены на фигуре 7 (а –е).

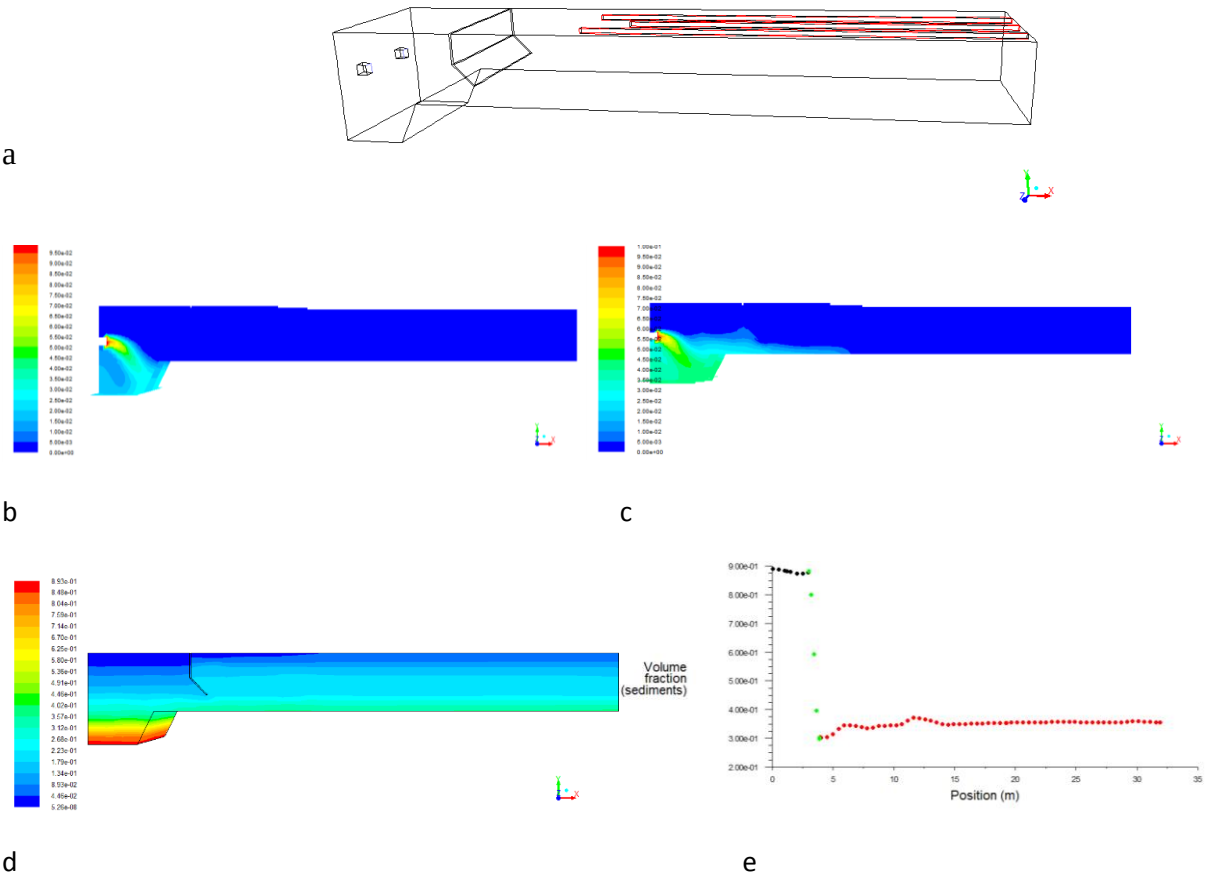
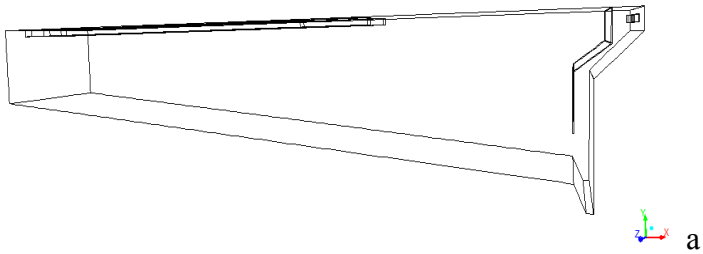


Рисунок 7 (а) – (е). показывает, что 4 м перегородка уменьшает кинетическую турбулентную энергию, и обходящий поток. На графике распределения объёмной доли осадка указывает на то что 60 % осадка осели по дну, что указывает на явные улучшения процесса оседания.

3.3.3 Результаты многофазного симулирования модернизированного отстойника с наклоненным дном 12.5 ▫ и расширенной перегородкой.

Для того что бы направить поток жидкости значительно глубже внутрь отстойника, а также уменьшить интенсивность турбулентной кинетической энергии, мы предложили такую модернизированную форму отстойника как.



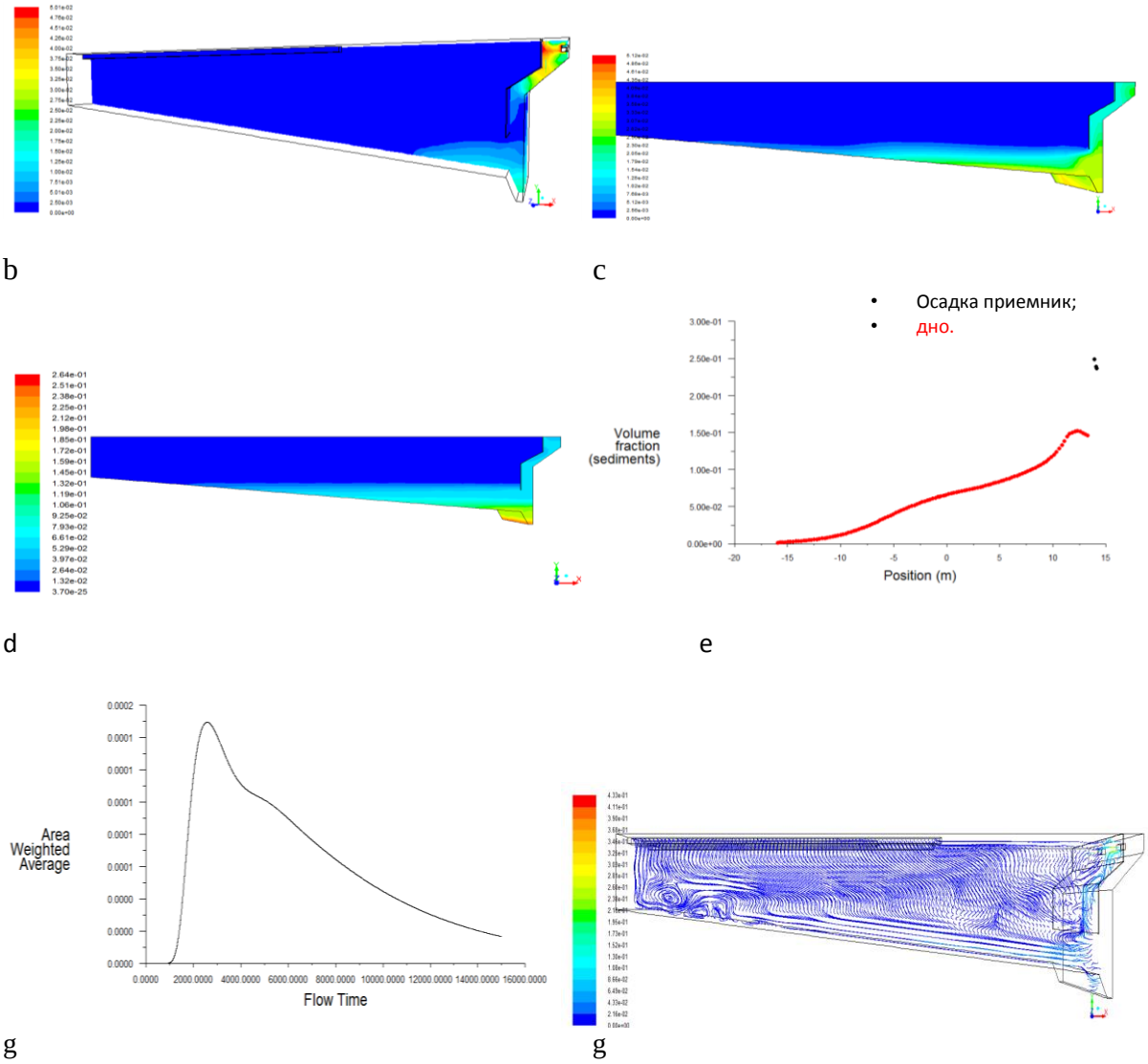


Рисунок 8. Результаты симулирования процеса отстаивания в модернизированном отстойнике. Расспределение обьемной доли осадка со временем (b) 100 s, (c) 800 s, (d) 1500 s., (e) – график расспределения обьесной доли осадка по дну отстойника. (f) - RTD кривая.

Рисунок 8 (a) – (c) показывает эволюцию распределения плотность потока в отстойнике. Результаты показывают, что расширенная и удлинённая перегородка направляет поток быстрее в направлении нижней части бака и уменьшает зону рециркуляции на входе. График RTD показывает результаты которые более всего похожи на график потока "идеального вытеснения". Результаты влияния расширенной перегородки показано на фигуре 8.d, и мы можем видеть, что 90% осадка находится в осадка приемнике.

Выводы

Данная научная работа была связанна с развитием и изучением ввычислительной гидродинамики (CFD) как нового инструмента для оптимизации процесса водоочистки. Анализ существующего отстойника указал на наличие ряда операционных проблем во вторичном отстойнике по очистке сточных вод, таких как короткое время удержания потока, «мертвые зоны», короткие замыкания потока, сильное поверхностное натяжения, подводное натяжения и в общем плохой дизайн. После анализа существующего отстойника, было предложено несколько модернизированных моделей,

мы можем сделать вывод что наличие перегородки значительно увеличивает осадительную производительность. Симулирование показывает, что перегородки на расстоянии 2 м и 4 м снижают кинетическую турбулентную энергию, зоны рециркуляции и обходной поток. Наличие перегородки, к сожалению, может сдвигать осадок к выходу из отстойника, но эта проблема решается наличием осадка приемника, которые были представлены в других модернизированных моделях. После оценки всех достоинств и недостатков, была представлена модернизированная модель, с наклоненным дном 12.5 ▫, и расширенной перегородкой. Расширенная перегородка направляет весь осадок сразу в осадок приемник, и уменьшает зоны рециркуляции. График RTD показывает самые близкие результаты к графику «идеального вытеснения». Распределения обьемной доли осадка в осадка приемнике увеличен до 90 %.

В заключения, мы можем с уверенностью сказать, что CFD может быть мощным инструментом для моделирования процесса осаждения и вообще для других методов очистки воды. CFD дает нам глубокое понимание о внутренних гидродинамических процессах, помогает нам избежать эффекта "черного ящика", утомительных, трудоемких и дорогих экспериментов. CFD дает новые идеи, новые возможности что бы открыть новые пути и способы очистки воды.

Список литературы

Anderson, J.D. (1995). Computational fluid dynamics (Vol.206). New York: McGraw-Hill.
ANSYS Inc. (2009). ANSYS Fluent 14.0 Theory Guide.
Goula, A. M., Kostoglou, M., Karapantsios, T. D., and Zouboulis, A. I.(2008). “A CFD methodology for the design of sedimentation tanks in potable water treatment case study: The influence of a feed flow control baffle.” Chem. Eng. J., 140(1–3), 110–121.
Ishii, M. 1975. Thermo-fluid Dynamics Theory of two-phase Flow. Paris: Eyrolles.
Shilton, A., et al. (2010). "An inside look-the potential of CFD technology."
Krebs P., Vischer D., Gujer W. Inlet-structure design for final clarifiers //Journal of environmental engineering. – 1995. – Т. 121. – №. 8. – С. 558-564.
Metcalf, E. (2002). Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw – Hill, New York.
Rajvaidya, N., & Markandey, D. K. (1998). Advances in Environmental Science and Technology. Vol 7:Treatment of Pulp-and Paper Industrial Effluent. New Delhi: A P H Pub. Corp.
USEPA (2003). "Tracer-Test Planning Using the Efficient Hydrologic Tracer-Test Design (EHTD) Program."
Crowe, C.T., Schwarzkopf, J.D., Sommerfeld and M., Tsuji, Y. (2012): Multiphase Flows with Droplet and Particles 2nd edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.
Thome, J.R. (2004): Engineering Data Book III, Wolverine Tube Inc., Decatur, Alabama, USA
Wanot, J., 1996. Computational fluid dynamics methods in ship design. R&D projects (1996), Germany.
Wright, N., and D. Hargreaves. "The use of CFD in the evaluation of UV treatment systems." Journal of Hydroinformatics 3 (2001): 59-70.
Amini, R., Taghipour, R., Mirgolbabaei, H. , Numerical assessment of hydrodynamic characteristics in chlorine contact tank. “International Journal for Numerical Methods in Fluids” (2011): 885-898.
Wang H, Falconer RA. Numerical modelling of flow in chlorine disinfection tanks. Journal of Hydraulic Engineering (ASCE) 1998; 124(9):918–931.
Membrane distillation heat transfer enhancement by CFD analysis of internal module geometry
Cipollina, G. Micale, L. Rizzuti Desalination and Water Treatment Vol. 25, Iss. 1-3, 2011

A.Prosperetti and G.Tryggvason (2007). "Computational Methods for Multiphase Flow." Cambridge University Press.
A.Tom (1933). "The Flow Past Circular Cylinders at low Speeds." Proc.Royal Society, A141: 651-666.
Adamsson, Å. (1999). "Computational fluid dynamics for detention tanks."
Andy Shilton, D. G., Paddy Phelps (1999). "An inside look - the potential of CFD thechnology." Water **21**: 37-38.
Cipollina, A., et al. (2011). "Membrane distillation heat transfer enhancement by CFD analysis of internal module geometry." Desalination and Water Treatment **25**(1-3): 195-209.
Cockburn, B., et al. (2000). The development of discontinuous Galerkin methods, Springer.
Glover, G., et al. (2006). "Modelling of wastewater treatment plants how far shall we go with sophisticated modelling tools?" Water Science & Technology **53**(3): 79-89.
Guide, F. U. s. (2006). "FLUENT 6.3 User's Guide."
Huggins, D. L., et al. (2005). "Use of computational fluid dynamics (CFD) for aquaculture raceway design to increase settling effectiveness." Aquacultural engineering **33**(3): 167-180.
Jarvis, P., et al. (2005). "A review of floc strength and breakage." Water Research **39**(14): 3121-3137.
Johnson, F. T., et al. (2005). "Thirty years of development and application of CFD at Boeing Commercial Airplanes, Seattle." Computers & Fluids **34**(10): 1115-1151.
Kostoglou, M., et al. (2006). "Modeling local flotation frequency in a turbulent flow field." Advances in Colloid and Interface Science **122**(1–3): 79-91.
Niyogi, P. (2006). Introduction to computational fluid dynamics, Pearson Education India.
Shilton, A., et al. (2010). "An inside look-the potential of CFD technology."
USEPA (2003). "Tracer-Test Planning Using the Efficient Hydrologic Tracer-Test Design (EHTD) Program."
Versteeg, H. K. and W. Malalasekera (1996). "An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Methid." Longman Scientific, London.

Механизм окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы

Р.В. Смотраев[1], Е.А. Манидина[2]

[1] Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, smotr00@rambler.ru
[2] Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье, Украина,manidinae@rambler.ru

Аннотация

Исследован процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы в водном растворе. Установлено влияние концентрации реагентов и pH среды на термодинамику и кинетику процессов, протекающих в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-SO_2-O_2. Установлено, что процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности осадков гидроксида и сульфита железа (II). Предложен механизм процесса окисления диоксида серы и ионов железа (II) в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-SO_2-O_2, включающий образование реактивных форм кислорода (активированного сульфита железа (II) и атомарного кислорода).

Ключевые слова: ионы железа (II), ионы железа (III), диоксид серы, окисление, кислород, сульфит железа

Введение

Вопросы окисления ионов железа(II) в водных растворах являются актуальными в процессах водоочистки, очистки промышленных газов, электролитического осаждения железа, гидрометаллургических процессах и т.д. Брутто реакция процесса окисления ионов железа(II) в подкисленной воде имеет вид (Эммануэль и др., 1984):

$$4Fe^{2+}+O_2(g)+4H^+=4Fe^{3+}+2H_2O.$$

Протекание данного процесса прямым путём является маловероятным, т.к. необходимо одновременное соударение девяти частиц, восемь из которых имеют положительный заряд. Поэтому предложены разные механизмы, описывающие многостадийное протекание этого процесса.

В работе (Эммануэль и др., 1984) приведена многостадийная схема протекания процесса через образование радикалов кислорода (супероксид, гидропероксильный радикал, перекись водорода). Лимитирующей стадией процесса является реакция окисления ионов железа (II) растворённым кислородом с образованием ионов железа (III) и $O_2^{\cdot -}$. При сложении всех стадий процесса получается полное стехиометрическое уравнение, описывающиеся вышеприведенной брутто реакцией.

В работах (Белопольский и др.,1948; Гецкин и др., 1956) было установлено, что в присутствии свободной серной кислоты окисление ионов железа (II) является реакцией второго порядка по отношению к железу, при этом повышение концентрации серной кислоты в растворе приводит к резкому снижению скорости окисления, а повышение температуры приводит к резкому росту скорости окисления. Брутто реакция для окисления ионов железа (II) в присутствии серной кислоты, по мнению авторов работы (Гецкин и др., 1956), может быть представлена в ионном выражении:

$$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+2H^+=2Fe^{3+}+H_2O,$$

Установлено (Гецкин и др., 1956), что окисление ионов железа (II) кислородом воздуха в воде протекает при одновременном уменьшении pH раствора. Это является следствием совместного протекания реакции окисления и гидролиза окисленных соединений железа при pH от 3 до 7 единиц. Независимо от начального значения pH, конечное его значение устанавливалось в пределах 2.8-3 и при дальнейшей продувке кислородом воздуха не изменялась, при этом окисление железа при pH ниже 3 практически не идёт. Авторы работы предполагают, что в условиях эксперимента растворённый кислород адсорбируется на поверхности осадков гидроксида железа (III) и активируется. Гидроксид железа (III) выступает своеобразным катализатором процесса окисления, а суммарная реакция окисления схематично выражается уравнением:

$$Fe^{2+}+O^{-}_{адс}+2H_2O=Fe(OH)_3+H^+.$$

Эта реакция является мономолекулярной по отношению к железу. Установлен температурный коэффициент скорости реакции, который равен 2,08 (Гецкин и др., 1956), что говорит о кинетическом характере протекание процесса.

В ряде работ (Claudia R. Martins et al., 1999; Muzadi and Kotze, 2013; Upton and Adams, 1982) рассмотрено применение диоксида серы для ускорения процесса окисления ионов железа (II) в водных растворах кислородом воздуха. Авторы установили, что скорость переноса кислорода в жидкой фазе ограничивает скорость окисления ионов железа (II). Установлено, что на процесс окисления ионов (II) влияют такие факторы, как pH, температура, концентрация диоксида серы в газовой смеси и концентрации растворённого кислорода в растворе (Upton and Adams, 1982). Оптимальная концентрация диоксида серы в газовой смеси для исследуемых условий составила примерно 2 % об. (Muzadi and Kotze, 2013).

В работах (Muzadi and Kotze, 2013; Van Rooyen et al., 2007) предложен радикальный механизм каталитического действия ионов железа на процесс окисления растворённого диоксида серы кислородом. Вначале происходит медленное формирование сульфита железа и разложение на сульфитный радикал, который быстро реагирует с кислородом с образованием пероксомоносульфата радикала, являющегося окислителем ионов железа(II):

$$Fe^{2+}+SO_5^{\bullet -}+H^+=Fe^{3+}+HSO_5^-,$$

$$2HSO_5^-=2SO_4^{2-}+2H^++O_2.$$

Отмечено, что неполное окисление железа ионов железа (II) объясняется протеканием обратной реакции за счет окисления диоксида серы.

Жэнгом и др. (Zhang W. et al., 2000) сделано предположение об образовании активированного комплекса FeSO5 в результате реакции между сульфитом железа (II) и молекулой кислорода, который является ответственным за окисление железа (II) и диоксида серы в соответствии с реакцией

$$Fe^{2+}+FeSO_5+2H^+\rightarrow 2Fe^{3+}+SO_4{}^{2-}+H_2O.$$

Ими высказано также предположение о том, что смешанный железо-сульфитный комплекс Fe(III)-S(IV)-Fe(II) является промежуточным соединением при окислении железа (II) смесью SO2/O2.

Целью данной работы является определение влияния концентрации реагентов и pH среды на процесс окисления ионов железа (II) в присутствии диоксида серы, обоснование механизма окисления ионов железа (II) диоксидом серы в водных растворах.

Методики исследования

В качестве исходных реагентов использовали электрохимически обработанные растворы хлорида натрия; растворы хлорида железа (II) и (III); газовоздушная смесь с диоксидом серы. Электрохимически обработанные растворы хлорида натрия (марки х.ч.) получали в бездиафрагменном электролизёре с железными электродами при следующих условиях: напряжение на электродах (12÷24) В, сила тока (0.5÷2,5) А, исходная концентрация хлорида натрия 0.01÷0.1 г/л. Диоксид серы получали разложением сульфита натрия (марки х.ч.) концентрированной серной кислотой (марки х.ч.). Концентрация диоксида серы в газовоздушной смеси 0.47-4.01 г/м3. pH=3,1-7.85 регулировали добавлением соляной кислоты (марка х.ч.) и гидроксида натрия (марка х.ч.). Растворы хлоридов железа получали путём добавления хлоридов железа (II) и (III) (марки х.ч.) в дистиллированную воду. Суммарная начальная концентрация ионов железа (II) и (III) в растворе 18-80 мг/л. Все исходные реагенты были приобретены в ОАО «Реагент» (Днепропетровск, Украина).

Концентрацию железа в растворе определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Концентрацию диоксида серы в газовой смеси и в растворах определяли турбодиметрическим методом с гликолевым реагентом. Для анализа использовали электрофотоколориметр КФК-02.

Окисление ионов железа (II) и диоксида серы проводили в аспираторе при барботаже газовоздушной смеси через растворы, содержащие ионы железа. Расход газовоздушной смеси 1 л/мин, температура газовоздушной смеси и раствора в аспираторе 22 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Возможные основные реакции (без учета образования промежуточных перекисных соединений, атомарного кислорода и адсорбционных комплексов), протекающие в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-SO_2-O_2, и их константы равновесия при 20 оС представлены в табл.1.

Приведенные в таблице 1 реакции условно можно разделить на кислотно-основные (1-10) и окислительно-восстановительные (11-30).

Равновесие реакций диссоциации воды и гидросульфит-ионов (1 и 4) и реакций диоксида серы с водой или гидроксидом железа (III) (2, 3, 9, 10) смещено в сторону исходных продуктов. Увеличение pH растворов приведет к еще большему смещению равновесия в сторону исходных продуктов в реакциях растворения диоксида серы и диссоциации гидросульфит-иона (2-4). Введение в реакционную среду гидроксид-ионов и гидроксида железа (II) (реакции 5-8) приводит к смещению равновесия в сторону образования сульфит-ионов.

Практически все окислительно-восстановительные реакции (кроме реакций 16, 18 и 29) протекают с достаточно высокими константами равновесия, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.

Таблица 1 Основные реакции в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-SO_2-O_2 и их константы равновесия при температуре 20 ºС

№	Реакции	$lg(K_p^{20})$
1	$H_2O=H^++OH^-$	-14.160
2	$SO_2(g)+H_2O=2H^++SO_3^{2-}$	-8.726
3	$SO_2(g)+H_2O=H^++HSO_3^-$	-1.556
4	$HSO_3^-=SO_3^{2-}+H^+$	-7.170
5	$SO_2(g)+OH^-=H^++SO_3^{2-}$	5.434
6	$SO_2(g)+OH^-=HSO_3^-$	12.603
7	$Fe(OH)_2+H^++HSO_3^-=Fe^{2+}+SO_3^{2-}+2H_2O$	6.130
8	$Fe(OH)_2+SO_2(g)=Fe^{2+}+SO_3^{2-}+H_2O$	4.574
9	$Fe(OH)_3+1,5H^++1,5HSO_3^-=Fe^{3+}+1,5SO_3^{2-}+3H_2O$	-7.103
10	$Fe(OH)_3+1,5SO_2(g)=Fe^{3+}+1,5SO_3^{2-}+1,5H_2O$	-9.438
11	$SO_2(g)+0,5O_2(g)=SO_3(g)$	12.721
12	$SO_2(g)+H_2O+0,5O_2(g)=2H^++SO_4^{2-}$	37.265
13	$SO_2(g)+0,5O_2(g)+OH^-=SO_4^{2-}+H^+$	51.425
14	$HSO_3^-+0,5O_2(g)=H^++SO_4^{2-}$	38.821
15	$SO_3^{2-}+0,5O_2(g)=SO_4^{2-}$	45.991
16	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+H^+=2Fe^{3+}+OH^-$	0.969
17	$2Fe(OH)_2+1/2O_2(g)+H_2O=2Fe(OH)_3$	17.698
18	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+H_2O=2Fe^{3+}+2OH^-$	-6.111
19	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+2H^+=2Fe^{3+}+H_2O$	8.049
20	$2Fe^{2+}+O_2(g)+SO_2(g)=2Fe^{3+}+SO_4^{2-}$	26.682
21	$2Fe^{2+}+O_2(g)+H^++HSO_3^-=2Fe^{3+}+SO_4^{2-}+H_2O$	27.460
22	$2Fe^{2+}+O_2(g)+HSO_3^-=2Fe^{3+}+SO_4^{2-}+OH^-$	20.380
23	$2Fe^{3+}+SO_2(g)+2H_2O=2Fe^{2+}+4H^++SO_4^{2-}$	10.584
24	$2Fe^{3+}+SO_2(g)+2OH^-=2Fe^{2+}+2H^++SO_4^{2-}$	24.744
25	$2Fe^{3+}+HSO_3^-+H_2O=2Fe^{2+}+3H^++SO_4^{2-}$	11.362
26	$2Fe^{3+}+SO_3^{2-}+H_2O=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+H^+$	14.947
27	$2Fe(OH)_3+SO_3^{2-}=2Fe(OH)_2+SO_4^{2-}+H_2O$	5.298
28	$2Fe(OH)_3+HSO_3^-=2Fe(OH)_2+SO_4^{2-}+H_2O+H^+$	1.713
29	$2Fe(OH)_3+SO_2(g)=2Fe(OH)_2+SO_4^{2-}+2H^+$	0.935
30	$2Fe(OH)_3+SO_2(g)+2OH^-=2Fe(OH)_2+SO_4^{2-}+H_2O$	15.095

Окислению диоксида серы и восстановлению ионов железа (III) способствует наличие гидроксо-ионов (увеличение pH) и, наоборот, увеличение pH приводит к смещению равновесия реакции окисления ионов железа (II) в сторону исходных продуктов.

Процесс окисления ионов железа(II) наиболее полно протекает при окислении гидроксида железа (II) кислородом (реакция 17) либо в присутствии диоксида серы (реакции 20) в нейтральной среде. Введение в реакционную среду сульфит-ионов (реакции 21-22) позволяет сместить равновесии реакции в сторону продуктов и в кислой среде. Эти выводы подтверждают результаты расчета стандартной электродвижущей силы (э.д.с.) реакций (14, 17, 18, 25, 27) для разных значений pH, представленные на рис.1. Значения э.д.с. реакций окисления диоксида серы (14, 25, 27) растут при увеличении pH реакционной среды. Реакция 17 протекает без образования H+ либо OH-, поэтому э.д.с. реакции в области существования гидроксида железа (II) (pH=6-14) не зависит от pH реакционной среды. При этом значение э.д.с. этой реакции существенно выше значений э.д.с. реакции 18 во всем промежутке pH, что также подтверждает ранее сделанный вывод о большей вероятности окисления железа (II) из его гидроксидной формы.

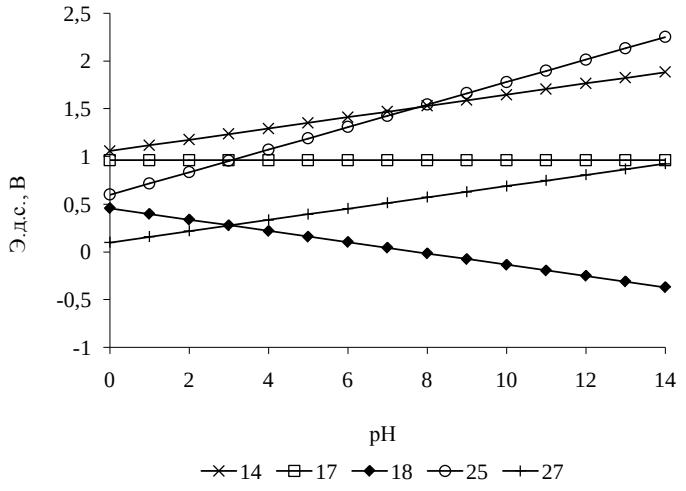


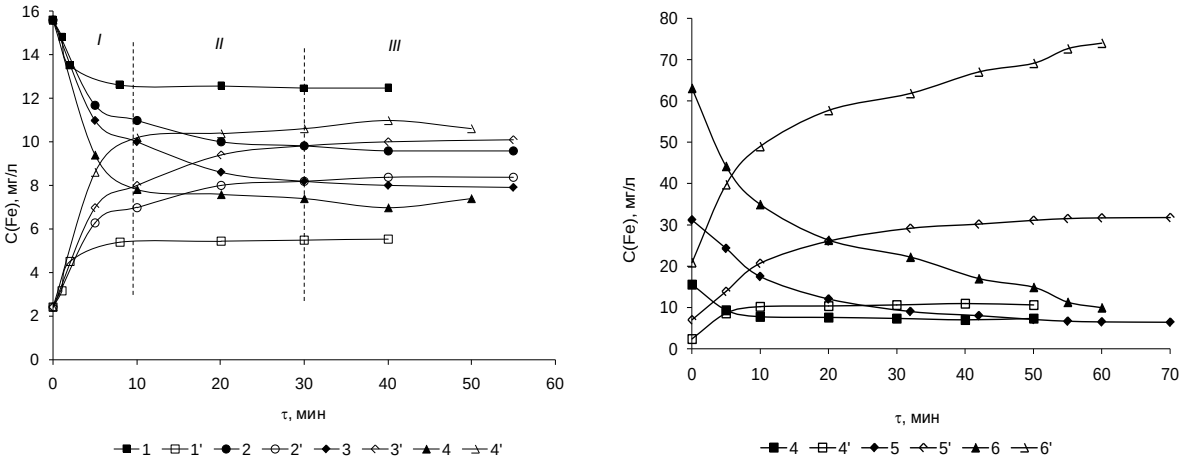
Рисунок 1 Зависимость стандартной электродвижущей силы реакций от pH среды

В реальных условиях, как на термодинамику, так и на кинетику процессов, протекающих в системе Fe^{2+}- Fe^{3+}- H_2O - SO_2 - O_2, будут влиять концентрации (активности) реагентов, температура, растворимость диоксида серы и кислорода в воде, значительно зависящая от pH среды.

На рис. 2 приведены зависимости концентрации ионов железа (II), ионов железа (III) от продолжительности окисления. Процесс окисления проводился в растворах хлоридов и сульфатов железа (общее содержание железа 18, 38, 84 мг/л, начальное pH=7.85) воздухом, содержащим примеси диоксида серы ($C_{д.с.}$=0; 1.05; 1.88; 4.01 г/м^3).

Как видно из представленных зависимостей (рис.2а) в отсутствии диоксида серы в воздухе, концентрация ионов железа(II) резко падает в течение 2 минут и выходит на постоянное значение через 10 минут после начала реакции (степень превращения ионов железа(II) - α=20 %. При введении в реакционную среду диоксида серы концентрация ионов железа(II) резко падает в течение приблизительно 10 минут (I этап) и далее в течение еще 10-20 минут (II этап) выходит на постоянное значение (III этап) через 30 минут от начала реакции. Максимальная степень превращения ионов железа(II) для рассматриваемых условий равна α=55 %. При этом можно отметить, что

скорость процесса окисления ионов железа (II) в присутствии диоксида серы выше, чем в его отсутствие. Такой характер изменения концентрации ионов железа(II) косвенно подтверждает сделанный выше вывод о большей вероятности окисления ионов железа(II) из его гидроксидной формы, т.к при начальной pH растворов все железо находится исключительно в виде гидроксидов (Петров и др., 1990).



а) CFe=18 мг/л;

Сд.с.(г/м3): 1,1′ – 0; 2,2′ – 1.08; 3,3′ – 1.88; 4,4′ – 4.01

б) Сд.с.=4,01 г/м3;

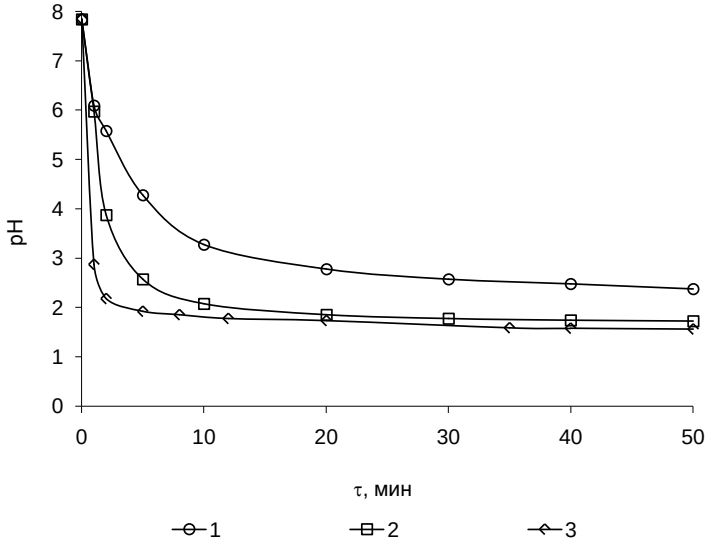
CFe (мг/л): 4,4′ – 18; 5,5′ – 38; 6,6′ – 84

Рисунок 2 Зависимость концентрации Fe2+ (1-6) и Fe3+ (1′-6′) от времени реакции при разной концентрации диоксида серы в воздухе (а) и ионов железа в растворе (б)

Вероятно, I и II этапы (рис.2а) описывают окисление гидроксида железа(II), большая часть которого к концу I этапа растворяется из-за понижения pH среды или окисляется, а остатки покрываются образовавшимся гидроксидом железа (III), что объясняет наличие II этапа, во время которого, более медленно растворяются остатки гидроксида железа (II), покрытые гидроксидом железа (III). Кроме того, введение в реакционную среду диоксида серы приводит к образованию малорастворимого сульфита железа (II), который образует активированный комплекс с кислородом (Zhang W. et al., 2000) и является сильным окислителем как для железа (II) так и для диоксида серы. Все три процесса (окисление и растворение гидроксида железа (II), образование сульфита железа (II)) гетерофазные и протекают на поверхности осадка, следовательно, их скорости в значительной мере зависят от поверхности осадка, которая при постоянной исходной концентрации гидроксида железа (II) в растворах будет приблизительно постоянной. Увеличение исходной концентрации гидроксида железа (II) в растворах должно приводить, как к росту поверхности твердой фазы и, соответственно, к ускорению процесса окисления и образования сульфита железа, так и к образованию более крупных частиц гидроксида железа (II) – увеличение продолжительности растворения. Это подтверждается характером изменения концентрации ионов железа (II) от времени реакции при разной исходной концентрации ионов железа в растворе (рис.2б). Увеличение начальной концентрации железа растягивает продолжительность и I и II этапов окисления ионов железа (II). При этом, в связи с замедлением процесса растворения гидроксида железа (II), увеличивается степень превращения ионов железа (II) до α=87 % (C_{Fe}=84 мг/л).

Для установления механизма влияния диоксида серы и pH раствора на процесс окисления ионов железа (II) были получены зависимости pH реакционной среды и количества поглощенного диоксида серы от времени реакции, соответственно рис.3, 4.

Значения pH растворов резко падают в течение 2-10 минут и далее плавно уменьшаются до постоянного значения, равного 1.6-2.8 в зависимости от концентрации диоксида серы в воздухе (рис.3). Следовательно, в присутствии диоксида серы равновесие в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-O_2 наступает при гораздо меньшем значении pH, чем при окислении воздухом, что может косвенно подтверждать образование активного сульфита железа (II).



C_{Fe}=18 мг/л; $C_{д.с.}$(г/м^3): 1 – 0.47; 2 – 1.08; 3 – 4.01

Рисунок 3 Зависимость pH реакционной среды от времени реакции

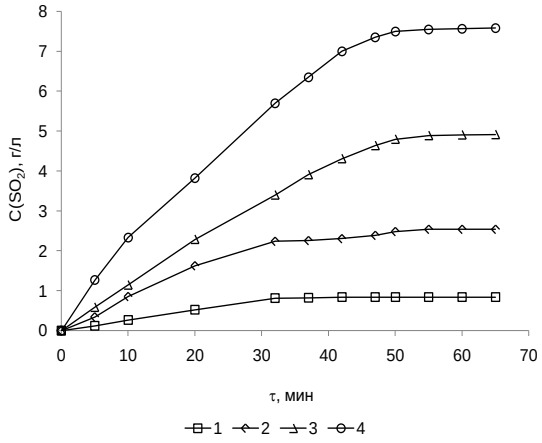
Концентрация диоксида серы, поглощенного растворами (за счет абсорбции диоксида серы раствором и в результате окисления диоксида в триоксид серы с образованием в воде серной кислоты), растет до определенного значения, равновесного с концентрацией диоксида серы в воздухе (рис.4а). При этом поглощение длится от 32 до 55 минут для принятых условий, т.е. на всех этапах окисления ионов железа (II).

Для того чтобы выяснить, как влияют степень окисления железа и его соединения на окисление диоксида серы были проведены исследования в трех разных растворах: исходный электрохимически обработанный раствор с pH=7.85 (все железо связано в гидроксосоединения) и pH=3.1 (железо (II) находится в ионном виде, железо (III) связано в гидроксосоединения); раствор хлорида железа (II) с pH=7.85; раствор хлорида железа (III) с pH=7.85.

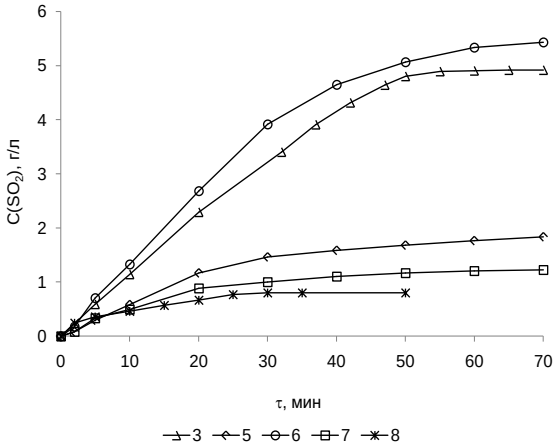
Уменьшение pH исходного раствора (и исключение из реакционной среды гидроксида железа (II)) приводит к уменьшению концентрации диоксида серы в 2.7 раза. При использовании раствора хлорида железа (II) наблюдается незначительное (10 %-ое) увеличение концентрации диоксида серы в растворе, что связано с небольшим увеличением концентрации железа (II) по сравнению с электрохимически обработанным раствором. В растворе хлорида железа (III) концентрация диоксида серы наименьшая, близкая к концентрации диоксида серы при поглощении его дистиллированной водой (отличие в 30 % объясняется образованием сульфитов железа и окислительной способностью железа (III)).

Исходя из результатов термодинамических расчетов и полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что на процесс окисления как ионов железа(II) так и диоксида серы в водных растворах в первую очередь влияет наличие гидроксида железа (II). Визуальное наблюдение за состоянием реакционных сред в ходе реакции подтверждает этот вывод: хлопьеобразный зеленоватый осадок гидроксида железа (II) в ходе реакции превращается в более плотный кристаллический

оранжевый осадок оксигидроксида железа (окончание этапа II), после чего процесс поглощения диоксида серы постепенно прекращается.



а) C_{Fe}=18 мг/л;
$C_{д.с.}$(г/м^3): 1 – 0.47; 2 – 1.08; 3 – 1.88; 4 – 4.01



б) $C_{д.с.}$ = 1.88 г/м^3; C_{Fe} = 18 мг/л
3 – исходный раствор, pH=7.85;
5 – исходный раствор, pH=3.1;
6 – раствор Fe^{2+}, pH=7.85;
7 – раствор Fe^{3+}, pH=7.85;
8 – вода дистиллированная

Рисунок 4 Зависимость концентрации диоксида серы в растворе от времени реакции при разной концентрации диоксида серы в воздухе (а) и для разных растворов железа (б)

На основании приведенных исследований, можно предположить, что процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности хлопьев гидроксида железа (II) и при наличии сульфитов железа. Собственно гидроксид железа (II) не является окислителем для диоксида серы, но в данных условиях выступает своеобразным катализатором для образования активированного сульфита железа (II), которая ускоряет процесс окисления как железа (II), так и диоксида серы. Возможный механизм процесса окисления, при начальном pH раствора больше 7, можно представить следующими стадиями (уравнениями):

$$SO_2+OH^-=HSO_3^-\ \text{(быстрая)},$$
$$Fe(OH)_2+HSO_3^-=Fe(OH)HSO_3+H_2O\ \text{(быстрая)},$$
$$Fe(OH)HSO_3+O_2=FeSO_5+H_2O\ \text{(быстрая)},$$

конкурирующие реакции:
$$Fe^{2+}+FeSO_5+2H^+\rightarrow 2Fe^{3+}+SO_4^{2-}+H_2O$$
или
$$SO_2+FeSO_5\rightarrow Fe^{2+}+2SO_4^{2-},$$

На ряду с приведенными реакциями, описывающими механизм процесса окисления железа (II) в присутствии диоксида серы, в реакционной среде протекают реакции характерные для обычного процесса окисления железа (II) кислородом воздуха, которые также могут проходить через стадию образования реактивной формы кислорода (например, атомарного кислорода), которая ускоряет процесс окисления диоксида серы:

$$2Fe(OH)_2+O_2+H_2O=2Fe(OH)_3+O,$$

$$\left.\begin{array}{c} HSO_3^-+O=H^++SO_4^{2-}, \\ \text{или} \\ 2Fe^{2+}+O+2H^+=2Fe^{3+}+H_2O, \end{array}\right\}$$ конкурирующие реакции

и реакции восстановления железа(III)

$$2Fe^{3+}+HSO_3^-+H_2O=2Fe^{2+}+3H^++SO_4^{2-},$$
$$2Fe^{3+}+SO_2+2H_2O=2Fe^{2+}+4H^++SO_4^{2-}.$$

Равновесие всего процесса, описанного по данному механизму, достигается достаточно быстро при полном отсутствии гидроксоформ железа(II), т.е. при pH<3.

Выводы

Использование газовоздушной смеси с содержанием диоксида серы позволяет достаточно эффективно, в особенности в присутствии гидроксида железа (II), производить окисление железа (II) с образованием серной кислоты. На степень превращения реагентов и скорость процессов окисления влияют начальное значение pH среды и концентрации реагентов.

Процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности осадка гидроксида или сульфита железа (II).

На основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований кинетики

реакций, протекающих в системе Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-SO_2-O_2 предложен механизм процесса окисления, включающий образование реактивных форм кислорода (активированного сульфита железа (II) и атомарного кислорода), которые ускоряют окисление железа (II) и диоксида серы и делают его более полным.

Литература

Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. – 4-е изд, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с., ил.

Белопольский А.П., Урусов В.В. Окисление ферросульфата в растворе со свободным кислородом. *ЖПХ. 1948. Т.2I,* **№ 9**. С.903 - 916.

Гецкин Д. С., Пономарев В. Д. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом в гидрометаллургии цинка. *ЖПХ, 1956, Т.29*, **№ 7**. с. 981-987.

Muzadi, P., Kotze, M. 2013. A new development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO2/air. Base Metals Conference 2013. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.

Upton, Ernest J. and Adams, V. Dean, "Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Wastewater" (1982). Reports. Paper 49. http://digitalcommons.usu.edu/water_rep/49

Van Rooyen, J., Archer, S., and Fox, M. 2007. Manganese removal from cobalt solutions with dilute sulphur dioxide gas mixtures. Southern African Hydrometallurgy Conference 2007. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.

Zhang W., Muir D., Singh P. Iron (II) oxidation by SO2/O2 in acidic media. Part II. *Effect of*

copper «Hydrometallurgy», **58** (2000), p. 117–125.

Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В. и др. Электролитическое осаждение железа /Под ред. Г.Н.Зайдмана.- Кишинев: «ШТИИНЦА»., 1990.- с 191.

Thermal modification of films based on chitosan for use in manufacturing processes of water purification

T. Solodovnik*, H. Stolyarenko, N. Fomina, S. Kravchenko, Y. Dzihora

Cherkassy State Technological University, 460, Shevchenko Boulevard, 18006, Cherkassy, Ukraine
* Corresponding author. E-mail: soltav@mail.ru; tel.: +380978727940

Abstract

Films of chitosan were prepared in salt form by method of dry-forming. It is proved that heat treatment films of chitosan reduces solubility. Crosslinking of the polymer occurs through amidation reaction. It was proven effect of heat treatment on the structure and functionality of the films. It was established that during the heat treatment of the films is the process of amidation, which in turn leads to greater streamlining the structure and reduce the solubility of the films.

Аннотация

Пленки хитозана, являющиеся новым видом сырья для производства мембран, получали в виде соли методом сухого формования. Доказано, что тепловая обработка пленки хитозана уменьшает растворимость. Сшивание полимера происходит в результате реакции амидирования. Было показано влияние эффекта термической обработки на структуру и функциональность пленок. Установлено, что в процессе термической обработки пленок возникает процесс амидирования, который в свою очередь приводит к оптимизации структуры и уменьшает растворимость пленок.

Keywords: chitosan, films, mycelium, fungus Aspergillus Niger.

Introduction

It is known that aminopolysaccharide chitosan and its derivatives are becoming more widely used in various industries. Chitosan has many beneficial properties. Chitosan extracted from natural polysaccharide chitin. For use of chitosan from chitin deacetylation reaction. The result of this reaction is a substitution of amide groups ($NHCO^-$) chitin in more active and reactive amino groups (NH_2^-) (Fig.1).

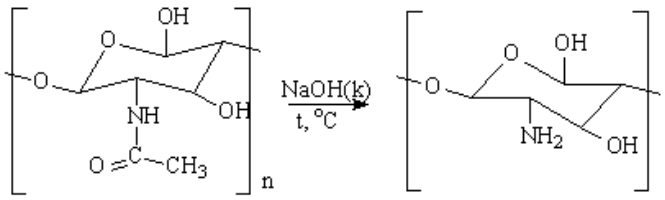


Figure 1 The reaction of deacetylation

Chitosan is a biocompatible, non-toxic and is laid out in an environment characterized by valuable regenerating and healing properties. Chitosan absorbs heavy metal ions, dyes, petrochemicals and oil from water. Chitosan has been successfully used in medicine, food

and chemical industry and biotechnology (Muzzarelli, 1977). Chitosan membranes and films used for drinking water.

Other authors have shown the use of polymeric chitosan films as ion-exchange for alkaline and acidic solutions (Hirano and Tokura, 1982; Singh and Ray, 1998; Begin and Van Calsteren, 1999) The polymeric nature and high chemical activity of chitosan determine prospects of films based on it in water treatment technology and aqueous solutions. The disadvantages of increased use of films and membranes based on chitosan in sorption processes is their lack of stability and solubility in aqueous solutions.

The study of physical - chemical properties of chitosan films to improve their properties and increase stability when used in aqueous solutions of unstable pH is a very pressing issue.

The aim of this work is to study the effects of heat treatment and forming films on their structure and solubility.

Methods

To produce films using chitosan with a degree of deacetylation 87%. Chitosan was obtained from mycelial fungi Aspergillus niger biomass – waste of biotechnological production of citric acid by the method (Stolyarenko et al., 2013).

Chitosan films in salt form (S-form) were made with dry molding solutions. Forming solution prepared from 2% chitosan solution in 2% aqueous solution of acetic acid respectively methods (Stolyarenko et al.; 2014). The solution was stirred on a magnetic mixer for 15 minutes.

Chitosan film (S-form) were used for the production of films in the form of polyhydroxide (H-form). For this chitosan film (S-form) was treated with 2% sodium hydroxide for 60 seconds (Samuels, 1981; Arzamastsev et.al., 2008).

Interact with amino groups bound anions solvent (acetic acid) from alkali – NaOH (Fig.2).

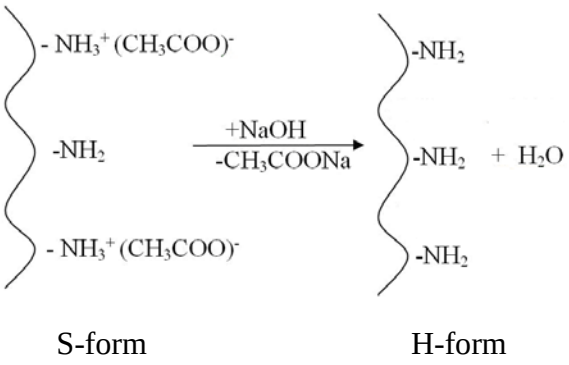


Figure 2 The scheme of transfer films of chitosan (S-form) in the form polihydroxide (H-form).

The content of linked chitosan films acid and amino content was determined by potentiometer titration. (Zotkin et al.; 2004). We used a combined glass electrode. Measurement of pH was carried out with an accuracy of ± 0,01. Electrode checked by standard buffer solution (*pH* = 1.1; 4.01; 6.86 and 9.18). To determine the bound acid sample film weighing about 0.1 g (up to 0.0001) filled with 10 ml of 0.1 M NaOH solution and heated for an hour with constant stirring. After stirring 5 ml of the solution were taken for titration. Titration was performed with 0.1 M HCl solution with constant stirring on a magnetic mixer (temperature 18-20°C). It was built in the titration curve coordinates *pH*-

f(*V*(HCl)). For the titration curve defined volume HCl, which went on titration of excess NaOH. Calculated acid content (*W*%(CH_3COOH) in the film by the formula:

$$W(CH_3COOH),\% = \frac{\Delta V(HCl)\cdot \tilde{n}(HCl)\cdot K\cdot M(HCl)\cdot 100}{m},$$

where *ΔV*(HCl) – the amount of HCl, which went on titration, l; *c*(HCl) – molar concentration of HCl mol/l; *K* – correction factor for the concentration of acid; *M*(HCl) – molecular weight HCl g/mol; *m* – film weight, g.

Defined concentration of nitrogen, which describes the presence of amino and amide groups in chitosan films. Film sample weighing approximately 0.1 g (up to 0.0001) was dissolved in 5 ml of 0.1 M HC1 solution and stirred for an hour. To the solution was added 5 ml of distilled water and titrated with 0.1 M NaOH solution with constant stirring (temperature 18-20°C). For the titration curve defined volume NaOH, which went on titration and calculated amine nitrogen content *W*%(N) by the formula:

$$W(N),\% = \frac{\Delta V(NaOH)\cdot \tilde{n}(NaOH)\cdot 0.014}{m}\cdot 100,$$

where *ΔV*(NaOH) – the amount of NaOH, which went on titration; *c*(NaOH) – molar concentration of HCl mol/l; *m* – film weight, g; 14 – atomic weight of nitrogen, g/mol.

The degree of substitution at the amino and amide groups was calculated by the formulas:

$$DS_{NH_2} = \frac{W(N)\cdot 203}{1400 + 42\cdot W(N)} \text{ and } DS_{NHCO} = \Delta DS_{NH_2} + 0.13$$

The degree of conversion of amino amide as calculated by the formula:

$$DC_{NH_2} = \frac{\Delta DS_{NH_2}}{0.87},$$

where 0.87 – degree deacetylation of chitosan.

The process of curing the films were performed in the temperature range from 20 to 75°C for 10 to 72 hours. The film of chitosan was heated in an oven at 115°C for 1 to 3 hours. The kinetics swelling investigated the gravimetrically on an analytical balance. To create the proper environment using buffers with *pH*: 1.1; 5.5; 6.86.

The degree of swelling of the films (α) was calculated using the formula:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}\cdot 100\%,$$

where m_0 – weight chitosan film to swelling , g; *m* – weight chitosan film after swelling, g.

Kinetic curves were constructed in the coordinates: the degree of swelling - a process of swelling. For kinetic curves determined equilibrium value of the degree of swelling (α_{eq}).

The films of chitosan in S-form and H-form was analyzed using IR spectroscopy (Specord IR-75). The samples were cut into small pieces before grinding with KBr powder in

the ratio of approximately 2:100 of sample to KBr. The IR spectra were run in the wave number ranges of 400-4000 cm^{-1} with 32 scan at 4 cm^{-1} resolution. Explanation spectra were performed using the program MicroCAL Origin v.6.10.

Results and Discussion

Established that an increase in temperature and increase the curing time leads to a reduction solvent (CH_3COOH) in films of chitosan (Table 1). Virtually unchanged degree of substitution for amide and amino groups in structure of chitosan.

Table 1 Terms curing of films and composition films of chitosan before heat treatment*

Terms curing of films		**Composition films of chitosan**				
T, °C	τ, hours	$W\%(CH_3COOH)$, %	$W\%(N)$, %	DS_{NH_2}	DS_{NHCO}**	DC_{NH_2}
20	72	36.1	7.3	0.87	0	0
50	20	25.0	7.8	0.87	0	0
75	10	18.9	7.8	0.85	0.02	0.02

* Heat treatment was performed at 115 ° C for 3 hours; ** Increase DS_{NHCO} from baseline of chitosan

As can be seen from Table 2, at high temperatures (115ºC) in films of chitosan observed reduction solvent of acid and increasing the number of amide groups in the structure of chitosan.

Table 2 Terms curing movies and films of chitosan to heat treatment

Terms curing of films		**Composition films of chitosan**				
T,°C	τ, hours	$W\%(CH_3COOH)$, %	W%(N), %	DS_{NH_2}	DS_{NHCO}**	DC_{NH_2}
20	72	18.0	5.08	0.64	0.23	0.26
50	20	14.8	3.97	0.51	0.36	0.41
75	10	10.95	4.3	0.55	0.32	0.37

* Heat treatment was performed at 115 ° C for 3 hours; ** Increase DS_{NHCO} from baseline of chitosan

Under the influence of temperature on the chitosan film is strengthening polymer in the amidation reaction (Fig.3).

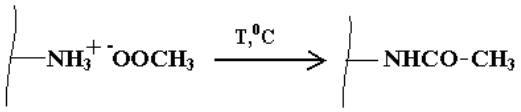


Figure 3. Scheme amidation reaction of films of chitosan

It is proved that when converting films of chitosan S- H-form appears intense absorption band at 1635 cm^{-1} in the IR spectrum, which is characteristic of amino groups (Figure 4, Figure 6). Under the influence of temperature in the infrared spectra of chitosan films (S-form) a decrease in the intensity of the absorption bands Amide I (1633, 1630 cm^{-1}) and there is an intense absorption band Amide II (1550 cm^{-1}). For films of chitosan in H-form (Fig.7) observed accumulation of amide groups (1550 cm^{-1}, 1495 cm^{-1}). This confirms amidation reaction that occurs during the thermal impact on the films of chitosan. In the stretching vibration of hydroxyl and amino groups (2980-2350 cm^{-1}) by the action of the temperature distribution is the intensity of the absorption maximum in the offset area smaller wavelengths.

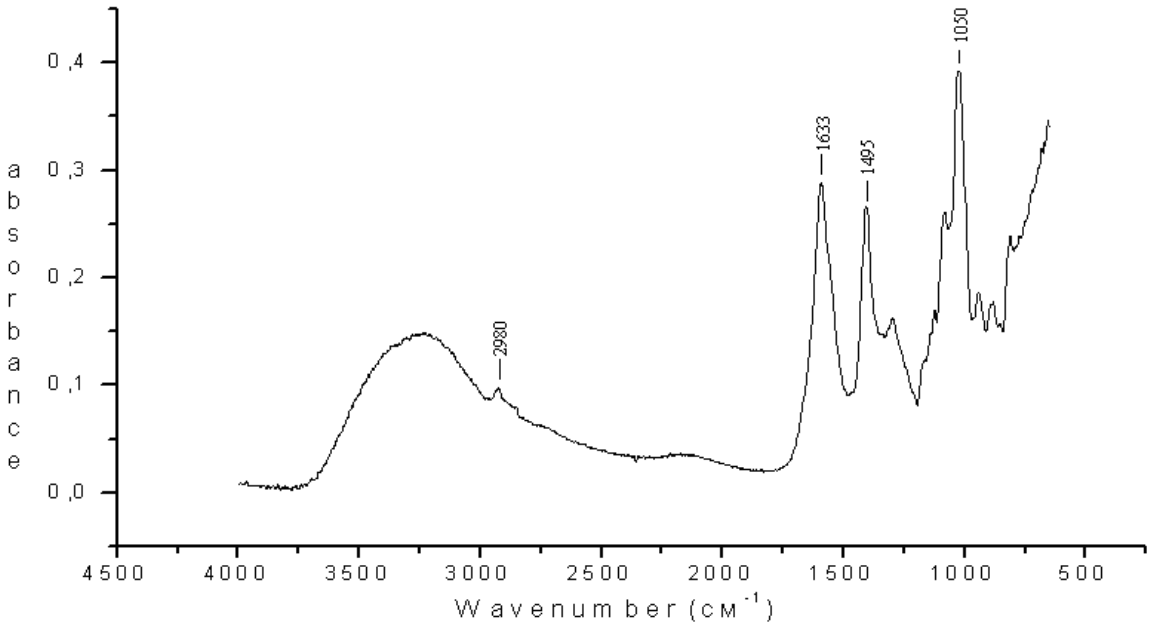


Figure 4 IR spectrum of chitosan film in the S-form before heat treatment.

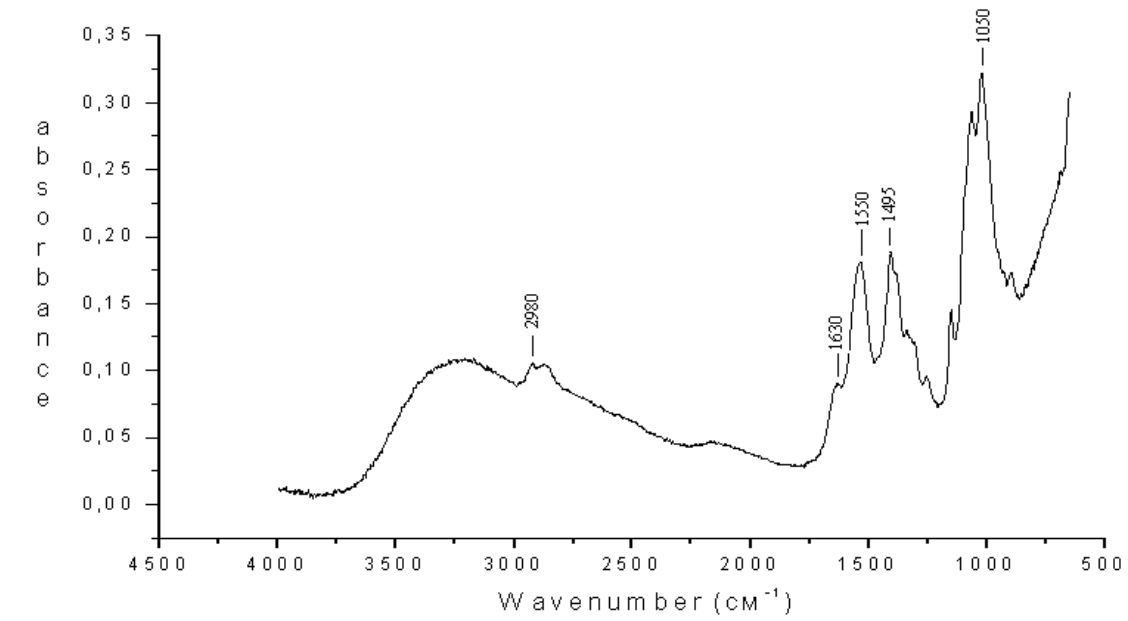


Figure 5 IR spectrum of chitosan film in the S-form after heat treatment

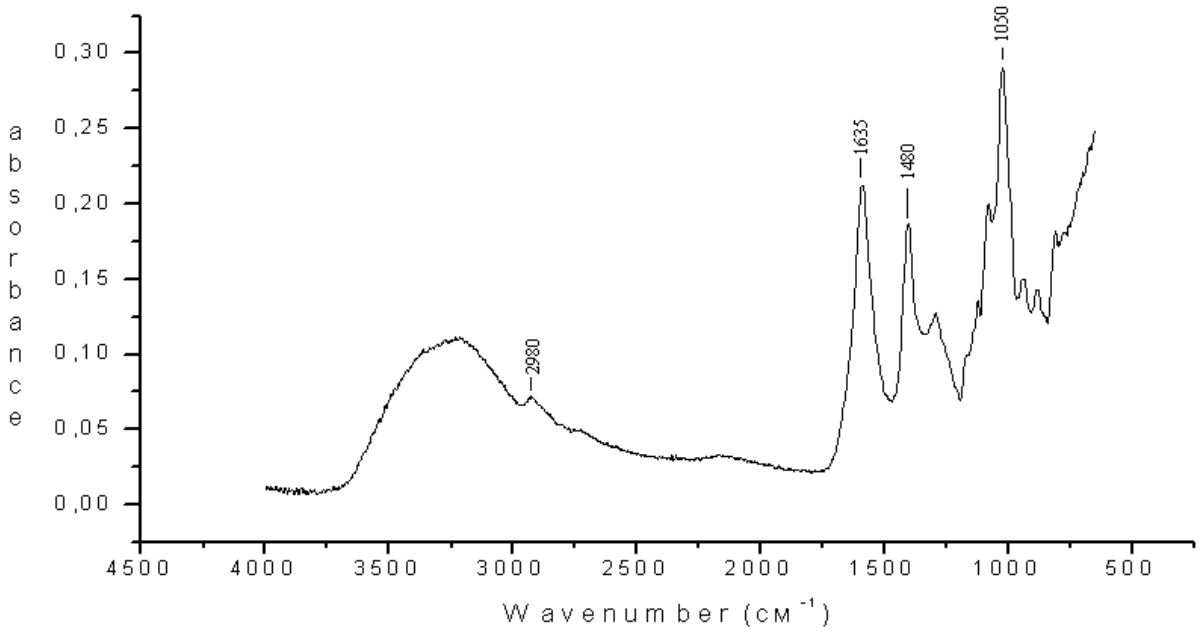


Figure 6 IR spectrum of chitosan film in the H-form before heat treatment

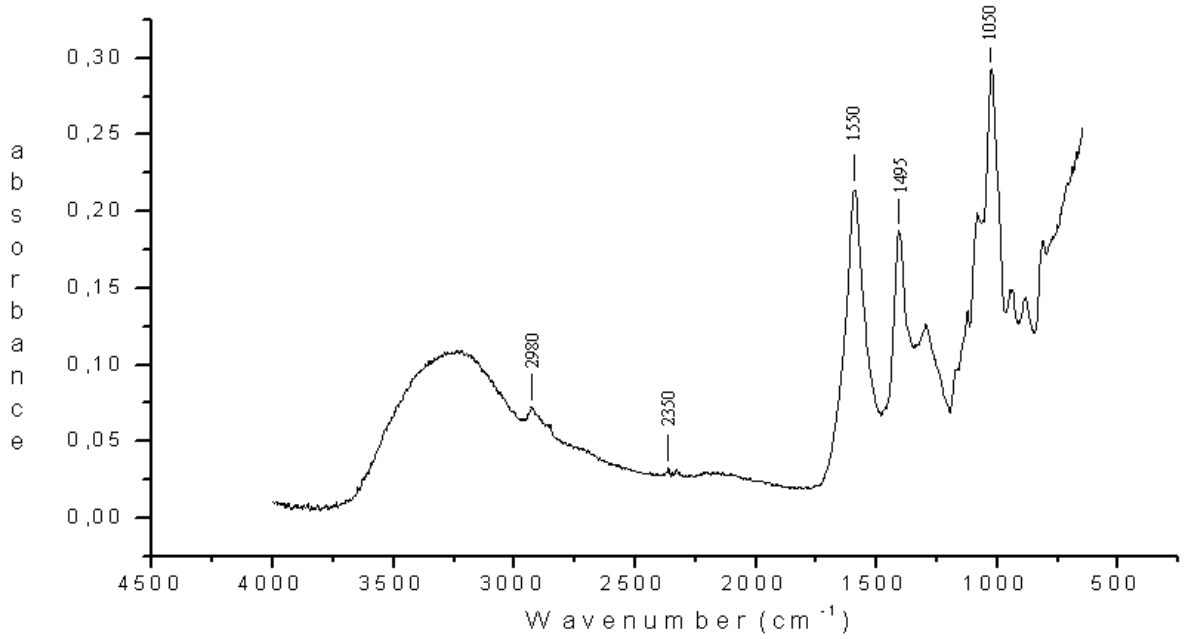


Figure 7 IR spectrum of chitosan film in the H-form after heat treatment

Table 3 presents the results of research degree of swelling of chitosan films before and after exposure to temperature. Established that under the influence of temperature decreases the degree of swelling of chitosan films in the S- form and H- form.

It is proved that under the influence of temperature in the macromolecules of chitosan, a decrease in the number of amino groups and reduce the ability of ionized molecules participate in conformational transformations.

Table 3 Effect of heat treatment and pH of the solutions to the equilibrium degree of swelling of chitosan films in S- and H-form

pH	**Equilibrium degree of swelling** α_{eq}			
	S-form*	S-form-T**	H-form*	H-form-T**
1.1	-	-	-	-
5.5	375	280	200	175
6.86	250	170	150	95

* - chitosan film before heat treatment; ** - chitosan film after heat treatment at 95°C for 1 hour

The process amidation and organization of the structure, which reduces the solubility of chitosan films. The results are in good agreement with data obtained by other authors (Kim, C.H. et.al., 2004; Pielichowski, K. and Njuguna, J., 2005; Rivero S. et.al., 2012)

Conclusions

Was established that the increase in temperature and duration of curing films of chitosan leads to reduction of acid solvent (CH_3COOH) in freshly formed films. The Amidation reaction does not occur.

It is proved that heat treatment films of chitosan reduces solubility. This can be explained by substitution of amino groups (NH_2-) on amide (NHCO-). There is a formation of chains structure of chitin and chitosan. Crosslinking of the polymer occurs through amidation reaction.

IR spectra of films of chitin in the C- and H-form show an increase in the number of amide groups in the process of heat treatment and suggest streamlining the structure of chitosan, which reduces the solubility.

Discussed in the work modifying of films of chitosan demonstrate feasibility of their application for films with improved properties. Films of chitosan after thermal modification can be used in different sectors of the economy, and especially in the manufacturing processes of water purification.

References

Arzamastsev *O.S.*, *Artemenko S.E.*, *Abdullin* V.F., Arzamastsev S.V. 2008 Features extraction process when removing the biopolymer chitin crustaceans. *Fibre Chem.*, **6**, 21-24.

Begin A., Van Calsteren M.R. 1999 Antimicrobial films produced from chitosan. *Carbohydrate polymers*, **1(20)**, 63–67.

Hirano S., Tokura S. 1982 Chitin and Chitosan. Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan. Sapporo. 254 p.

Kim, C.H., Park, H.S., Gin, Y.J., Son, Y.S., Lim, S.H., Choi, Y.J., Park, K.S. and Park, C.W. 2004 Improvement of the biocompatibility of chitosan dermal scaffold by rigorous dry heat treatment. *Macromol. Res*., **12(4)**, 367-373.

Muzzarelli R. A. A. In: Chitin. – London : Pergamon press Ltd., 1977. – 143 p.

Pielichowski, K. and Njuguna, J. (2005). Natural polymer. In : *Thermal degradation of polymeric materials.* Shropshire, Rapra Technology , 129-151.

Rivero, S., Garcia, M.A. and Pinotti, A. (2012), Heat treatment to modify the structural and physical properties of chitosan-based films. *J. Agr. Food Chem*., **60**, 492 – 499.

Samuels R. J. 1981 Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of polymer science: polymer physics edition*, **7(19)**, 1081–1105.

Singh D. K., Ray A. R. 1998 Characterization of grafted chitosan films. *Carbohydrate polymers*, **2(36)**, 251–255.

Ukrainian patent 79581 A, MKP C08B 37/08. The method of chitosan extraction from mycelial fungi Aspergillus niger biomass. Stolyarenko H.S., Solodovnik T.V., Kurilenko U.M., Egorova O.V (Ukraine). Applied 05.11.12, Published 25.04.2013, Bulletin №8.

Ukrainian patent 89696, MKP C08B 37/08. The method of chitosan based films production. Stolyarenko H.S., Solodovnik T.V., Kurilenko U.M., Egorova O.V (Ukraine). Applied 09.12.13, Published 25.04.2014, Bulletin №8

Zotkin M.A., Vihoreva GA., Smotrina T.V., Derbenev M.A. 2004 Thermal modification and study of the structure of chitosan films. *Fibre Chem.* **36(1)**, 16-20.

Arsenic removal by zirconium oxyhydroxide adsorbents

Kateryna Sorochkina[1]*, Roman Smotraiev[1], Harsha Ratnaweera[2]

[1] Department of Inorganic Substances Technology, Ukrainian State University of Chemical Technology, 49000, Gagarin av., 8, Dnipropetrovsk, Ukraine
2 Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
* Corresponding author. E-mail: kate_3110@mail.ru, +38 093 036 90 80

Abstract

Composite adsorbents based on zirconium oxyhydroxide (ZOH) with adding of Al_2O_3, Fe_2O_3 and Mn_3O_4 were synthesized by a sol-gel method to remove of As(V) and As(III) from drinking water. The characterization of adsorbents and their adsorption behavior are investigated. Due to the high specific surface area, from 355 to 541 m^2/g and the presence of surface hydroxyl groups, adsorbents demonstrated a high efficiency for both arsenic species without pretreatment at near neutral pH. Based on adsorption experiment without stirring the most effective composition (Zr-Mn) was chosen. The equilibrium adsorption capacity of these adsorbents was achieved within 8 h with a value of arsenic removal R=96-98.5%. The experimental data fitted pseudo-second-order model. The date of adsorption isotherms studies accorded with Langmuir isotherms due to the low arsenic concentration and suggested a high affinity of the adsorbent to As species. The influence of co-existing anions such as Cl^-, SO_4^{2-} and CO_3^{2-} was insufficient. More effective arsenic removal was observed at lower pH, but even at neutral pH the efficiency of treatment achieved 96-97%. The high removal efficiency, the wide range of work pH and fast treatment process make an attractive composite adsorbent based on Zr-Mn oxides to remove of both As(V) and As(III) from drinking water.

Аннотация

С целью удалить ионы As(V) и As(III) из питьевой воды золь-гель методом были получены сорбенты на основе оксигидроксида циркония (ОГЦ) с добавками Al_2O_3, Fe_2O_3 и Mn_3O_4. В ходе исследований были изучены основные физико-химические и адсорбционные свойства полученных сорбентов. На основе исследований адсорбционных свойств был выбран наиболее эффективный состав сорбента, Zr-Mn. Равновесная адсорбционная емкость выбранного адсорбента достигается за 8 часов с эффективностью в 96-98,5%. Экспериментальные данные кинетики адсорбции соответствуют псевдо второму порядку. Изотермы адсорбции, в виду низких концентраций ионов As, описываются уравнением Ленгмюра. При этом присутствие дополнительных примесей ионов Cl^-, SO_4^{2-} и CO_3^{2-} практически не влияет как на механизм сорбции, так и на эффективность удаления ионов AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-}. Изучение влияние pH на процесс адсорбции показало, что максимальное удаление примесей As достигается при низких pH, однако даже при повышении pH до нейтральных значений эффективность удаления достигает удовлетворительного уровня в 96-97%. Благодаря высокой удельной поверхности, от 355 до 541 $м^2/г$, развитому гидроксильно-гидратному покрову, широкому диапазону рабочих pH и достаточной скорости удаления примесей предложенный сорбент на основе ОГЦ с добавкой Mn_3O_4 обладает высокой эффективностью по удалению как трехвалентного так и пятивалентного мышьяка без предварительной обработки воды.

Keywords: arsenic, composite adsorbents, isotherm, kinetic, Zr-Mn oxide

Introduction

Arsenic compounds are highly toxic and can be found in sources of groundwater and drinking water. In natural water they exists in two predominant forms As(V) and As(III), but trivalent arsenic is about 60 times more toxic and difficult to remove without pretreatment than oxidized pentavalent state (Jain & Ali, 2000). Many countries of the world face a health risk due to the arsenic contamination in the water, but for developing countries, such as Bangladesh, Chile, India, Argentina etc., this problem is more actual because of a lack or an insufficiency of water treatment (Mandal, 2002). While acute minimal lethal dose of arsenic in adults is estimated to be 70 to 200 mg or 1 mg/kg/day, the highest concentration of As in this region ranges from 0.1 to 3 mg/l (Dart, 2004). According to the National Academy of Sciences, even small amount of arsenic in drinking water causes different types of cancer, serious skin and heart problems (Fawell & Mascarenhas, 2011). To address health problems, the World Health Organization (WHO) and US Environmental Protection Agency (USEPA) made the maximum contamination level of As in drinking water less, from 50 to 10 μg/l. The stricter requirements have prompted a series of investigations to develop cost-effective arsenic treatment technology. Arsenic can be removed from drinking water by different treatment process as oxidation, coagulation, filtration, reverse osmosis, biological treatment, ion exchange and adsorption (Mólgora, Domínguez, Avila, Drogui, & Buelna, 2013; Mondal et al., 2014; Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Daus, Wennrich, & Weiss, 2004). However, many of them have significant drawbacks, such as the insufficient cleaning, a need of pretreatments, a multistage character, the high construction and service cost (Fauskrud, 2013). Adsorption technology is one of the most promising methods to remove arsenic because it can be used not only at the pilot scale, but also in households (Yang et al., 2014). At the same time, some adsorbents remove both three and pentavalent state without pretreatment that makes this technology more cost-effective (Huang, Yang, & Keller, 2014). As sorbents for arsenic removal are often used an activated carbon (Arcibar-Orozco, Josue, Rios-Hurtado, & Rangel-Mendez, 2014), metals oxides (Mohan & Pittman, 2007) and natural solids (Elizalde-González, Mattusch, Einicke, & Wennrich, 2001). Metal oxide adsorbents mainly include activated alumina, iron oxides, zirconium oxides, titanium oxides, cerium oxides, and so on. Generally, the high surface area and specific affinity for arsenic adsorption are the main factors to determine the efficiency of the treatment process (Chen et al., 2014). However, metal oxides as adsorbents are not used in their pure form due to the low chemical stability, selectivity to As (III) ions or a high price.

Zirconium oxide/oxyhydroxide always was attractive for scientist as adsorbent material. It has a unique selectivity towards multivalent anions (such as phosphates, arsenates, arsenites, etc). This behavior is explained by the presence of hydroxyl ions and water molecules in the hydrated form of zirconium, which take part in ligand substitution with arsenic (Sun, Hu, & Qu, 2013). Furthermore, zirconium oxide is non-toxic and insoluble material with unique chemical stability and good resistance to attack by acids, alkalis, oxidants and reductants (Cui, Su, Li, Gao, & Shang, 2013). However, the high cost of zirconium oxide adsorbents can cause the problem for their use in developing countries. Thus, to decrease adsorbent price and keep excellent adsorption and physicochemical properties, many scientists have proposed to synthesize the binary oxides adsorbents based on high-effective ZrO_2 and low-cost Fe_2O_3, Al_2O_3 or Mn_3O_4. In the present work, composite adsorbents based on Zr-Al, Zr-Al-Fe and Zr-Mn oxides were prepared by sol-gel method, which enables to obtain a homogeneous mixture of metal hydroxides and a nanostructred material after gelation process (Chepurna, Smotraev, Kanibolotsky, & Strelko, 2011). The adsorbents were characterized and investigated for their arsenic adsorption behavior from drinking water. The results showed

high removal efficiency for both As(III) and As(V) with Zr-Mn adsorbent under stirring and medium efficiency for all adsorbents without mixing.

Experimental

Chemicals and analysis

The following chemicals were used in this research. Zirconium oxychloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) was obtained from Volnogorsk Metallurgical Plant (Dnepropetrovsk region, Ukraine). Iron(III) chloride, Aluminium(III) chloride, Manganese(II) chloride and urea ($CO(NH_2)_2$ were purchased from Reagent (Dnepropetrovsk, Ukraine). The arsenic solutions used were mixed at IPM laboratory to a concentration of 4 g/L. The initial arsenic solution was prepared by dissolving Sodium arsenate ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, 98%) and Sodium arsenite (Na_2AsO_2,100%) (VWR international, Germany) into deionized water. The working solution of As(III) and As(V) was obtained by mixing initial solutions with tap water. The pH was adjusted by Hydrochloric acid (HCl) and Sodium hydroxide (NaOH). The concentration of both arsenic forms was estimated by a laboratory technician using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Agilent 8800 ICP-MS in oxygen reaction mode) (IPM Department, NMBU, Norway). As(III) and As(V) were separated with strong base anion exchange resin (AER) (Dowex 21K XLT Resin). A sample (150-250 ml) passed through the AER, As (V) was adsorbed by resin, and As (III) remained in the water. Samples were taken and analyzed concentration of arsenic before (total As) and after the AER (As(III)), the difference between them – As(V).

Adsorbents preparation

Adsorbents were prepared by sol-gel method during homogeneous hydrolysis of urea with mixed metal solution. Initial solutions of metal salt with concentration $C(Me^{n+})$=0,75 mol/l were mixed at molar ratio: Zr:Al=3:1 (Zr-Al), (Zr:Al):Fe=(1:3):0,4 (Zr-Al-Fe) and Zr:Mn=10:1 (Zr-Mn). The resulted mixture was heated to 100°C in the presence of urea at molar ratio $Me:CO(NH_2)_2$=1:3. The obtained sol was dropped into the dual-layer solution (oil and alkali) to form the gel structure of wet adsorbents. The metal hydroxide spheres were washed with deionized water and dried at 20°C for 24 h (Sorochkina & Smotraiev, 2011).

Adsorbents characterization

The elemental contents were analyzed by X-ray diffraction (XRD). Diffraction patterns were obtained on the X-ray diffractometer DRON-2 (USSR) in a monochromatic Cu-K_α radiation with a wavelength I = 1.54056 Å. Infrared spectra were collected within range of 400 and 4000 cm^{-1} at room temperature on IR spectrophotometer Spektrum BX (Germany). The specific surface area and pore-size distribution were measured by water adsorption experiments using the BET method (Sorochkina & Smotraiev, 2013).

Batch adsorption experiments

Arsenic solutions were freshly prepared by diluting initial As(III) and As(V) solution with tap water. The effect of composition, adsorbent dosage, a contact time and solution pH was investigated. In the experiment to investigate the effect of composition on arsenic adsorption, various amounts of adsorbents in the range of 0.2-1 g were added to 250 ml arsenic solution with concentration As(III)=56 μg L^{-1} and As(V)=54 μg L^{-1} without pH adjustment and shaken on 24 hr. For adsorbent, which showed better efficiency to remove arsenic without mixing, the optimal dosage for arsenic removal under stirring was determined. For it the amount of adsorbent from 0.05 to 0.3 g was mixed with arsenic solution during 18 hr. Kinetic

experiment was conducted to determine the contact time required to reach equilibrium. Adsorption was carried out under stirring in closed glass bottles filled 250 ml arsenic solution with predetermine mass of adsorbent (m=0.05 g). The contact time was varied from 0 to 18 hr. To determine of adsorption isotherms, 250 ml of arsenic solution with initial total arsenic concentration from 100 to 350 μgL^{-1} was shaken with 0.05 g of adsorbent during 18 hr, the pH of solution was adjusted around 7.8±0.2 by adding HCl or NaOH. In the pH study, HCl or NaOH was added to arsenic solution of a known initial concentration to set up initial pH value in the range from 4 to 10. In order to estimate the effect of co-existing anions, the arsenic solution with total arsenic concentration C(As)=100-350 μgL^{-1} and concentration of anion $C(An^{n-})$=1mmol L^{-1} was shacked with 0.05 g of adsorbents during 18 hr.

Results and Discussion

Characterization of the synthesized adsorbents

In order to identify the crystalline structure of the sorbents, XRD studies were made. The results indicate that most of ZrO_2 particles are amorphous, and crystalline structures could be observed only on Mn_3O_4 and Fe_2O_3. The presence of hydroxyl ions (OH) and water molecules on the metal oxide surface, which can act as adsorption sites, has a great effect on the adsorption properties. The stretching vibration of functional OH groups that forms wide band at 3000–3600 cm^{-1} shows peak about 3400 cm^{-1}, which attributes Brønsted acid centers. The band at ~1640 cm^{-1} is assigned to the hydroxyl deformation mode of water molecules and indicates the presence of physicosorbed water on the binary oxides (Xu et al., 2013). Other two peaks around 1530 and 1335 cm^{-1} correspond to terminal and bridging OH groups, respectively. The small wide peak at 540 cm^{-1} shows the presence of Al-O vibration which can act as the additional adsorption center. Their specific surface area as presented in the Table 1 is higher than most Zr(IV) oxide adsorbents used in the removal of As(III) and As(V) (Zheng, Lim, & Chen, 2009; Cui, Li, Gao, & Shang, 2012; Xu et al., 2013). Most pores are micropores and their size is widely distributed from 3 to 16 Å. Thus, adsorbents created by the sol-gel synthesis have a large surface area which is beneficial for its adsorption capability.

Table 1 Results of BET measurements for composite adsorbents based on ZOH

Adsorbents	S, m^2/g	V, cm^3/g	$r_{dominant}$, Å	r_{medium}, Å
Zr-Al	536.88	0.227	10.40	8.44
Zr-Al-Fe	541.46	0.225	4.00	15.99
Zr-Mn	355.70	0.113	3.40	7.85

Determination of optimal adsorbent composition

To determine the optimal composition, three different adsorbents were tested for removal of As(III) and As(V) without stirring as shown in Fig. 1. For the same initial arsenic concentration and adsorbent concentration, the Zr-Al composition has lowest removal efficiency for total As, about 25%. With Fe(III), the adsorption capacity was slightly improved to 30% for removal of total arsenic. The most effective to treat water from arsenic contaminants is Zr-Mn composition adsorbents, especially to remove As(III) state. Even without mixing it adsorbs 37% of total As, 44% of As(III) and 27% of As(V). This behavior can be explained by the fact that manganese oxides are used as the oxidizing agent (Shan & Tong, 2013). The Zr-Mn adsorbent, according to the data X-ray studies, contains Mn_3O_4 ($MnO \cdot Mn_2O_3$) which increase efficiency of removal As(III) due to oxidizing this state to As(V) and adsorption on the porous ZOH. Based on the adsorption study results the Zr-Mn composite adsorbent was chosen for the further experiments.

Effect of Zr-Mn adsorbent dose

The adsorbent dose has the most significant impact on the adsorption process. To establish the optimal dosage of adsorbent for the treatment process, the removal efficiencies for both arsenic states were determined by different Zr-Mn mass under mixing (Fig. 2).

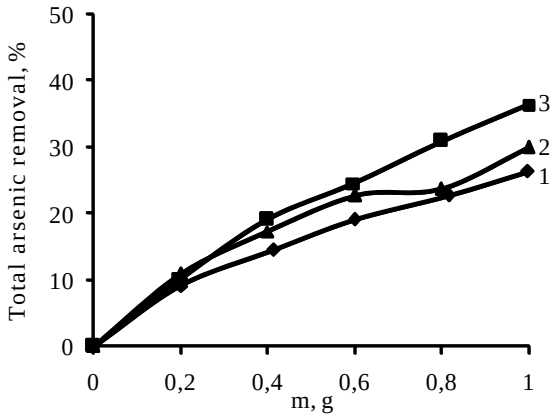


Figure 1 Comparative study of arsenic removal by different adsorbent compositions (initial As(III)=56 μg L^{-1} and As(V)=54 μg L^{-1}, without stirring, 18 h): (1) Zr-Al, (2) Zr-Al-Fe, (3) Zr-Mn

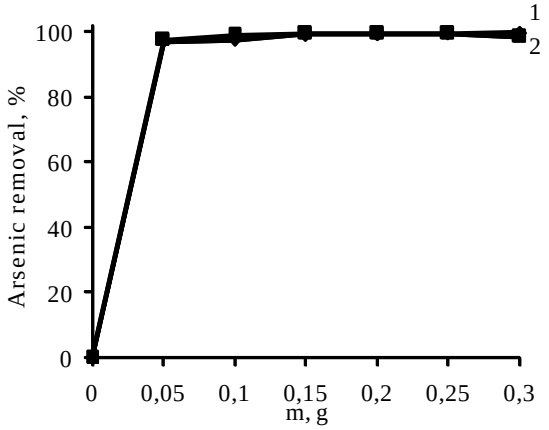


Figure 2 Effect of adsorbent dosage on the arsenic removal efficiency by Zr-Mn adsorbents (initial As(III)=52 μg L^{-1} and As(V)=63 μg L^{-1}, with stirring, duration18 h): (1) As(III), (2) As(V)

It was found that the As removal increased sharply to 97.5% with adsorbent doses 0.05 g, (compared to 37% and 1 g for previously test) and and then grew insignificantly for both As(III) and As(V). Such removal rate corresponds with As concentration less than 5 μg/L, which satisfies WHO requirements. According to this the adsorbent dosage for further study was set up as 0.05 g. The low effective dosage of adsorbents indicates the presence of a large number of active sites on the adsorbent surface that positively identifies this sorbent compared to other. The mixing process improved a diffusion of As ions to the adsorbent and into the adsorbent pore volume, thus the chemical reaction is limiting all adsorption process

Kinetic of arsenic removal by Zr-Mn adsorbent

The kinetics of ions removal is one most important characteristic in adsorption that determines not only efficiency but also the cost of the treatment process. Hence, in the presence study, the kinetic characteristics of arsenic removal were defined to understand the adsorption behavior the Zr-Mn.

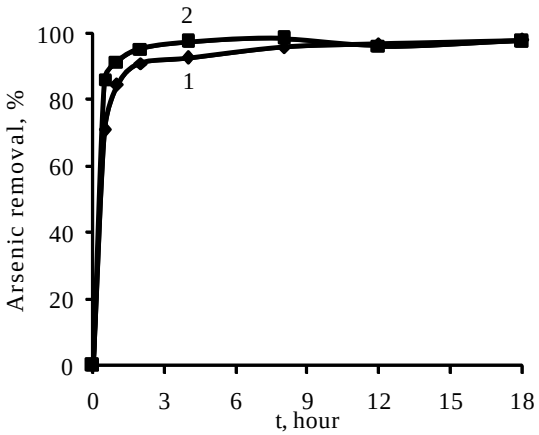


Figure 3 Arsenic removal rate versus time by Zr-Mn (initial As(III)=55 μg L^{-1} and As(V)=65 μg L^{-1}, with stirring, adsorbent dosage 0.05 g, duration18 h): (1) As(III), (2) As(V)

Figure 3 shows the adsorption data of As(III) and As(V) by Zr-Mn during 18 h. As seen from the Fig. 3 the adsorption of As(III) and As(V) was rapid in the first 30 min, when the removal efficiency achieved 70% and 86%, respectively. The removal rates for As(V) and As(III) were 95% and 91% after 2 hr that satisfies the WHO requirements. However, the adsorption equilibrium for both As(III) and As(V) was reached just after 8 hr with arsenic removal rate 96% and 98.5%, respectively. Such results are compatible with the data obtained by other researchers (Sun et al., 2013). To better describe the removal kinetics for arsenic species, the experimental data were fitted with Lagergren pseudo first-order kinetic model and the pseudo second-order kinetic model (Sun et al., 2013). The kinetic data for arsenic removal by Zr-Mn adsorbent are presented in Table 2.

Table 2 Coefficients for pseudo first-order and pseudo second-order kinetic models

	Pseudo first-order				**Pseudo second-order**		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,\ calc}$ (mg/g)	k_1, (min^{-1})	R^2	$q_{e,\ calc}$ (mg/g)	k_2, (g/mg min)	R^2
As(III)	0.270	0.074	0.005	0.887	0.271	0.388	>0.999
As(V)	0.318	0.123	0.021	0.912	0.317	1.476	>0.999

The values of correlation coefficient R^2 for the pseudo first-order model are around 89% and 91% for As(III) and As(V), respectively, and calculated equilibrium capacities are lower than determined by experiment. The R^2 value for the pseudo second-order model are extremely high (>0.999) that means the experimental data of arsenic removal by Zr-Mn adsorbent fitted the pseudo second-order model and chemisorption dominated in the adsorption process. The difference between adsorption rate for As(V) and As(III) can be explained with several reasons: the difference between anion radius of As(V) and As(III state (Sun et al., 2013); existed As(III) ions as neutral ions under the experimental conditions; and, the oxidizing As(III) state to As(V) by manganese during the initial reaction period (Kong, Wang, Hu, & Olusegun, 2014). Therefore, the application of composite adsorbents based on manganese oxide can accelerate the removal process of As from water.

Adsorption isotherm of Zr-Mn adsorbent

The aim of adsorption isotherm studies is to define the specific relation between the equilibrium concentrations of As ions in the solution after sorption and the adsorbed by porous material as Zr-Mn. The adsorption isotherms of Zr-Mn adsorbent for As(III) and As(V) are presented in Figure 4.

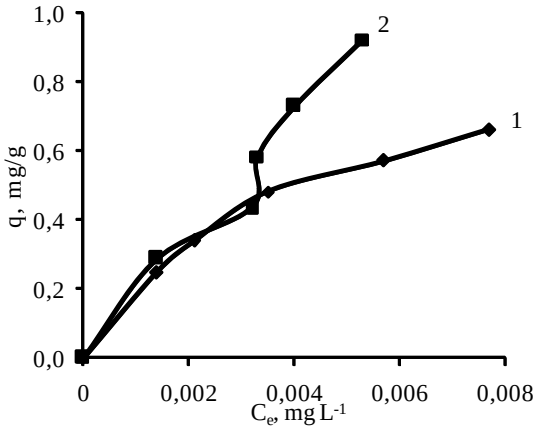


Figure 4 Adsorption isotherms of As(III) (1) and As(V) (2) on Zr-Mn (initial total As: 110-330 μg L^{-1}, with stirring, adsorbent dosage 0.05 g, duration18 h)

The isotherm results were analyzed using two common isotherms including the Langmuir and Freundlich and were used to represent the equilibrium data for As(III) and As(V) adsorption process (Table 3).

Table 3 Isotherm parameters for As(III) and As(V) adsorption on Zr-Mn adsorbent

	Langmuir model			**Freundlich model**		
	q_m	b	R^2	K_1	n	R^2
As(III)	1.068	218.58	0.997	2.806	0.564	0.978
As(V)	2.224	103.35	0.911	6.807	0.871	0.907

The correlation coefficient R^2 of the Langmuir isotherms for As(III) and As(V) are 0.997 and 0.911, while those for Freundlich model are 0.978 and 0.907 for As(III) and As(V), respectively. Higher regression coefficients for suggested that Langmuir model is suitable to describe the adsorption behavior of As(III) and As(V) by Zr-Mn composite adsorbents. Although most authors noted that the process of As adsorption on metal oxide adsorbents describes by Freundlich model, the obtained result is easily explained by the low initial concentration of arsenate in solution. The high value of the specific surface area of Zr-Mn adsorbent, micropores and low concentration of As ions promote the formation of a monolayer cover on the adsorbent surface. The adsorbent had high Langmuir constant (b), which indicated the higher affinity of the adsorbent for the adsorbate, especially for As(III) in this study (Al-Anber, 2011). The Zr-Mn adsorbent had a higher adsorption capacity to As(V) than As(III), 2.224 and 1.068 mg/g, respectively. This suggested that Zr-Mn composite adsorbent is more effective for As(V) than As(III) removal, but it can be solved with oxidizing the trivalent state by manganese.

Effect of co-existing anions

In natural or tap water in other countries, several components might exist, which can compete with arsenic anions for the same adsorption sites. In this study, anions of Cl^-, SO_4^{2-} and CO_3^{2-} are used to test the effect of co-existing impurities. The corresponding results were illustrated in Figure 5(a and b).

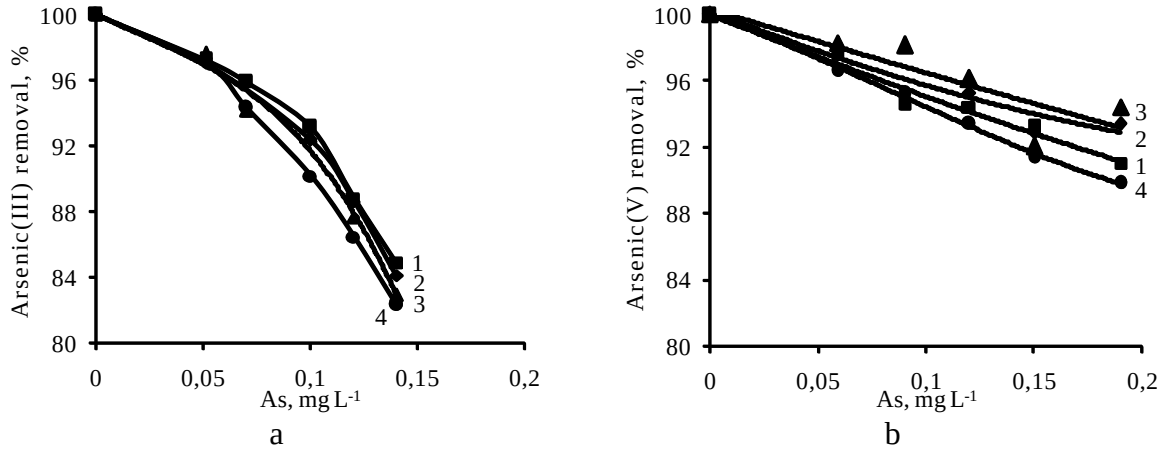


Figure 5 The effect of co-existing anions on removal of As(III) (a) and As(V) (b) (initial As(III): 51-140 μg L^{-1}, As(V): 59-190 μg L^{-1}, anion concentration 1 mmol L^{-1} with stirring, adsorbent dosage 0.05 g, duration18 h, pH=7.8±0.2): (1) without any addition anions, (2) with Cl^-, (3) with SO_4^{2-}, (4) with CO_3^{2-}

The presence of co-existing anions had little or no effect on As(III) removal, especially Cl^- and SO_4^{2-}, which probably do not compete with arsenite ions. With increasing initial concentration of trivalent arsenic state, CO_3^{2-} began to effect on arsenic (III) removal, decreasing the efficiency to around 4%. The results for As(V) removal showed also little

impact of Cl^- and SO_4^{2-} on the treatment efficiency with raising of the initial arsenic concentration and the negative effect of CO_3^{2-} presence. The observed negligible change in removal percentage of arsenic in the presence of with Cl^- and SO_4^{2-} and decreased arsenic removal inducted by the presence of CO_3^{2-} could be explained based on the types of bonding interaction. The chloride anion could only form outer-sphere complex with metal (hydr)oxides, at the same, at pH>6, sulfate ions would be adsorbed predominantly through this complexation. In contrast, the arsenic oxyanions form stronger bonded inner-sphere complex with the adsorbents via the ligand exchange mechanism. Therefore, chloride and sulfate anions could not obvious impact on the As removal by Zr-Mn adsorbent. The greater influence of the (bi)carbonate anion presence can be explained by not only the formation inner-sphere complex, but also the stable complex with arsenite, thus enhanced the mobilization of adsorbed As(III) (Shan & Tong, 2013). To check the influence of co-existing on the As adsorption mechanism, the isotherm adsorptions for all type of water were analyzed. The results demonstrate that Langmuir model fitted the adsorption isotherms data a little better than Freundlich.

Effect of pH on arsenic removal

The influence of an initial solution pH (from 4 to 10) on removal of As(III) and As(V) adsorption onto Zr-Mn was studied, as shown in Figure 6a. Clearly, the arsenic removal was depending on pH, with increasing the adsorption under acid condition, however the pH impact is not too big as presented in (Sun et al., 2013), 2 and 4% for As(III) and As(V), respectively. The point of zero charge (pH_{PZC}) of Zr-Mn adsorbent was measured as the difference between initial and final pH value (Figure 6, b).

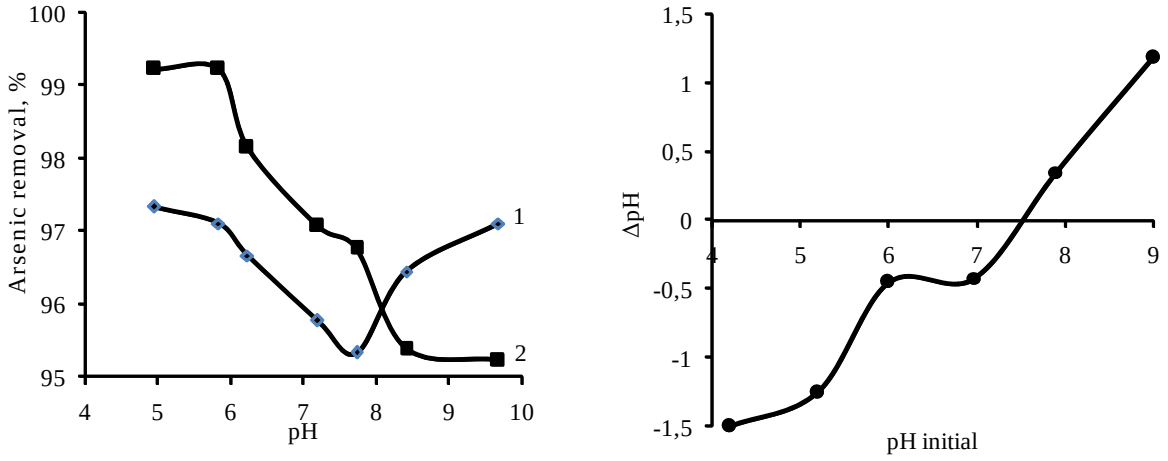


Figure 6 Effect of pH on the arsenic removal by Zr-Mn composite adsorbent (a) and change of pH vs initial pH for determination of ZPC of adsorbent (b) (initial As(III)=45 μg L^{-1}, As(V)=65 μg L^{-1}, with stirring, adsorbent dosage 0.05 g, duration18 h): (1) As(III), (2) As(V)

According to the graph, pH_{PZC}=7.5 for Zr-Mn adsorbents and, at pH is greater than this value, the surface are negatively charged and the electrostatic repulsive force between AsO43- and adsorbent surface raised due to the more negative zeta potential of the adsorbent. Because As(III) species have a lower negative charge compared to As(V) in the range of 3-9, they do not exhibit same repulsion (Sun et al., 2013). Thereby the Zr-Mn composite adsorbent fabricated in this study with the small dosage of 0.1 g L^{-1} is able to treat As contaminated water at initial concentration about 100 μg L^{-1} to WHO required level at a wide range pH from 4 to 10.

Conclusions

Three different types of adsorbents based on ZOH with impurities of Al_2O_3, Fe_2O_3 and Mn_3O_4 have been synthesized by sol-gel method to remove arsenic from drinking water. Based on adsorption study without mixing the most effective Z-Mn composite adsorbent was chosen for further experiments with the optimal dosage 0.05 g. The removal efficiency for As(V) and As(III) achieved 95% and 91%, respectively, after 2 hr that satisfies the WHO requirements, while the adsorption equilibrium for both As(III) and As(V) was reached just after 8 hr with arsenic removal rate 96% and 98.5%. The maximum adsorption capacities for arsenite and arsenate were 1.68 and 2.24 mg g^{-1} from the low concentrated solution (maximum 0.3 mg L^{-1}). The carbonate anion had the greatest effect on arsenic removal but decreased arsenic removal efficiency not bigger than on 4%. The adsorption of As(III) and As(V) by Zr-Mn was effective over a wide pH range of 4-10. These results indicated that Z-MN composite adsorbent is an attractive adsorbent for the removal both As(III) and As(V) from drinking water without any pretreatment.

References

Arcibar-Orozco, J. A., Josue, D.-B., Rios-Hurtado, J. C., & Rangel-Mendez, J. R. (2014). Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, *249*(0), 201-209. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.096

Al-Anber, M. A. (2011). Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals. In J. C. M. PirajÃ¡n (Ed.), *Thermodynamics – Interaction Studies – Solids, Liquids and Gases* (pp. 737–765). InTech. Retrieved from http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/21870.pdf

Chen, L., Xin, H., Fang, Y., Zhang, C., Zhang, F., Cao, X., Li, X. (2014). Application of Metal Oxide Heterostructures in Arsenic Removal from Contaminated Water. *Journal of Nanomaterials*, *2014*, 1–10. doi:10.1155/2014/793610

Chepurna, I., Smotraev, R., Kanibolotsky, V., & Strelko, V. (2011). Colloidal and chemical aspects of nanosized hydrated zirconium dioxide synthesized via a sol-gel process. *Journal of Colloid and Interface Science*, *356*(2), 404–11. doi:10.1016/j.jcis.2010.12.086

Cui, H., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. (2012). Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*(4), 1418–1427. doi:10.1016/j.jiec.2012.01.045

Cui, H., Su, Y., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. (2013). Exceptional arsenic (III,V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO2 spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling. *Water Research*, *47*(16), 6258–68. doi:10.1016/j.watres.2013.07.040

Dart, R. C. (2004). *Medical toxicology* (3rd ed., pp. 1393 – 1401). Philadelphia: Williams & Wilkins.

Daus, B., Wennrich, R., & Weiss, H. (2004). Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research*, *38*(12), 2948–54. doi:10.1016/j.watres.2004.04.003

Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Einicke, W.-D., & Wennrich, R. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, *81*(1-3), 187–195. doi:10.1016/S1385-8947(00)00201-1

Fauskrud, M. (2013). *Removal of Arsenic Using Reverse Osmosis*. Norwegian University of Life Sciences.

Fawell, J. K., & Mascarenhas, R. (2011). Arsenic in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. In J. Cotruvo, M. Giddings, P. Jackson, Y. Magara, A. V. F. Ngowi, & E. Ohanian (Eds.), *Guidelines for Drinking-water Quality* (4th ed., p. 24). Geneva: WHO press. Retrieved from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf

Huang, Y. X., Yang, J. K., & Keller, A. A. (2014). Removal of Arsenic and Phosphate from Aqueous Solution by Metal (Hydr-)oxide Coated Sand. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2(5), 1128-1138. doi: 10.1021/sc400484s

Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2004). Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Research*, *38*(1), 17–26. doi:10.1016/j.watres.2003.09.011

Kong, S., Wang, Y., Hu, Q., & Olusegun, A. K. (2014). Magnetic nanoscale Fe–Mn binary oxides loaded zeolite for arsenic removal from synthetic groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *457*, 220–227. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.05.066

Mandal, B. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, *58*(1), 201–235. doi:10.1016/S0039-9140(02)00268-0

Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, *142*(1-2), 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006

Mólgora, C. C., Domínguez, A. M., Avila, E. M., Drogui, P., & Buelna, G. (2013). Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Separation and Purification Technology*, *118*, 645–651. doi:10.1016/j.seppur.2013.08.011

Mondal, P., Hermans, N., Kim Tran, A. T., Zhang, Y., Fang, Y., Wang, X., & Van der Bruggen, B. (2014). Effect of physico-chemical parameters on inorganic arsenic removal from aqueous solution using a forward osmosis membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1309–1316. doi:10.1016/j.jece.2014.04.015

Shan, C., & Tong, M. (2013). Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide. *Water Research*, *47*(10), 3411–21. doi:10.1016/j.watres.2013.03.035

Sorochkina, K., & Smotraiev, R. (2011). Obtaining of adsorbents based on hydrated zirconia by sol-gel method from zirconium oxychloride. In *Chemical technology and engineering: Scientific conference* (pp. 82–86). Donetsk.

Sorochkina, K., & Smotraiev, R. (2013). Investigation of porous structure characteristics of the sorbents based of hydrated zircon and aluminum oxides. *Works of the Odessa Polytechnic University*, *3*(42), 253–257.

Sun, X., Hu, C., & Qu, J. (2013). Preparation and evaluation of Zr-β-FeOOH for efficient arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences*, *25*(4), 815–822. doi:10.1016/S1001-0742(12)60085-0

Xu, W., Wang, J., Wang, L., Sheng, G., Liu, J., Yu, H., & Huang, X.-J. (2013). Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO_2-ZrO_2 and nanospheres: role of surface and structure-dependent properties. *Journal of Hazardous Materials*, *260*, 498–507. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.06.010

Yang, J., Zhang, H. W., Yu, M. H., Emmanuelawati, I., Zou, J., Yuan, Z. G., & Yu, C. Z. (2014). High-Content, Well- Dispersed. gamma-Fe-2 O-3 Nanoparticles Encapsulated in Macroporous Silica with Superior Arsenic Removal Performance. Advanced Functional Materials, 24(10), 1354-1363. doi: 10.1002/adfm.201302561

Zheng, Y.-M., Lim, S.-F., & Chen, J. P. (2009). Preparation and characterization of zirconium-based magnetic sorbent for arsenate removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, *338*(1), 22–9. doi:10.1016/j.jcis.2009.06.021

Using the ion exchange reactor of continuous action

H. Stolyarenko*, V. Kostygin, A. Gromyko

Cherkassy State Technological University, 460, Shevchenko Boulevard, 18006, Cherkassy, Ukraine
* Corresponding author. E-mail: ozon_gs@rambler.ru; tel.: +380662966857

Abstract

Presents the development process for water softening in the ion exchange reactor continuous action, which helps to absorb hardness ions from the water, which cleared, and regeneration of the sorbent with a minimum energy consumption and reagent consumption.
On the waste ion exchange resin was studied the technology of continuous water treatment, as a sphere of living the aquatic organisms in the recirculating water.

Аннотация

Разработана технология и создан аппарат умягчения и очистки воды в ионообменном реакторе непрерывного действия, который одновременно совмещает процессы водоочистки и регенерации сорбента с минимальным потреблением энергии и реагента для регенерационной очистки ионообменной смолы. На отработанной ионообменной смоле изучена технология непрерывной водоподготовки замкнутого водооборотного цикла, как сферы жизни водных организмов.

Keywords: the ion exchange unit, filter, hardness, water, purification.

Introduction

The ion exchange unit of the type design is a cylindrical vessel, which has a water supply system, which is purified and the regenerate solution , which consists of a the stationary layer of the adsorbent (the ion exchange resin), through it occurs the movement of liquid. The usual technological task - to reduce the content of hardness salts from 10-15 mg-eq/dm^3 to 0.1-0.01 mg-eq/dm^3. The main disadvantage of the sorption of ions in that apparatus is the formation in the stationary layers of resin the parasitic channels, through which the process fluid moves with the lowest hydraulic losses. This leads to the premature breakthrough of ions, that quickly leads to the necessity of regeneration of the ion exchange resins, which, in its turn, causes an additional stasis unit and high consumption of the regenerating agent. Suspended solids, mechanical impurities, which are present in the initial process liquid, in case of contact with the resin, contaminate the filter layer, which leads to an increase of the hydraulic resistance and disturbance of sorption - desorption of ions; using the periodic regeneration process does not allow to use all the exchange capacity of ion exchange resins. With a high content of calcium ions there are conditions of colmatation.

To stop that, it has been proposed the structure of an ion-exchange apparatus with moving bed of ion exchange resin.

Description of the technological scheme

The fundamental unit the ion exchange filter is shown in Figure 1.

The action of the ion exchange filter is, that the process liquid, which is to be cleaned flows into the distribution manifold 5 through the inlet pipe 12, then into the upper working layer of sorbent 4, where there is the sorption of hardness ions by the ion-exchange material. The working layer of sorbent 4 moves toward the movement of process liquid, regenerated sorbent falls down on the working layer of sorbent from the labyrinth channel 3. The waste of sorbent flows into the zone of sorbent regeneration 16. Water, which cleared from the hardness salts supplied for the appointment through the drain connection 15. The regenerating solution is fed through the inlet pipe 11, which enters into the zone of regeneration through the distribution manifold 6. The regenerated sorbent is supplied into the drainage glass 13 with the help of the airlift 19, the liquid, which contains the desorbed ions and mechanical impurities, is reset into the sewer through the drainage pipes 9,10. The grid of the drainage glass 14 serves to separate the solids and solutions, which contain the desorbed hardness ions.

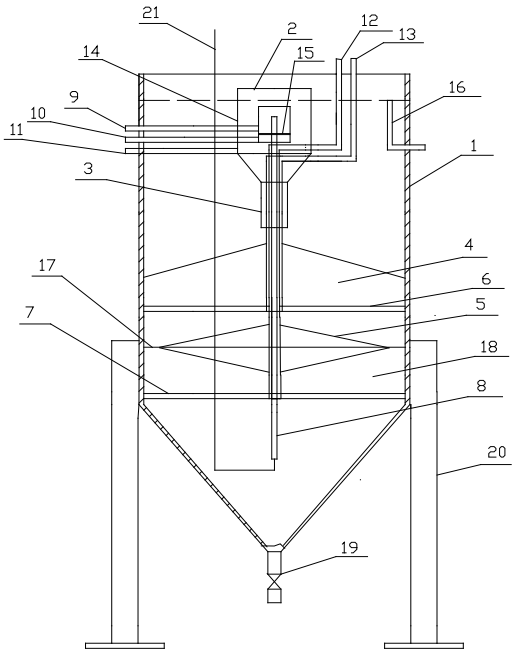


Figure 1 The scheme of device of the ion-exchange filter.

The dewatered sorbent mass falls out over the edge of the drainage glass 13 and falls down into the labyrinth channel 3 and as the liquid level in the washing unit below the liquid level in the filter, then do the washing of sorbent by the purified liquid. The drainage liquid, which was obtained - released through the drainage pipe 11. Difference of levels performed with the help of branch pipes 9,10,11. In this way, occurs the countercurrent washing process of the regenerated sorbent in the labyrinth channel 3 and then it goes to the upper part of the working layer of the sorbent. In this way, there is a process of simultaneous countercurrent sorption of hardness ions from the process liquid and regeneration of the sorbent and removing the mechanical impurities, which can be in the process liquid.

The basic geometric dimensions of the filter: total height -1 m; the inner diameter of the body - 0.145 m; the height of the working layer of sorbent - 0.45 m.

Methods

During the researches, to determine the total hardness has been used the standard Complexometric method, which based on using the Trilon B.

Results and Discussion

For research it has been used the strong acid cationite of brand KU-2-8, as the regenerating solutions used the solutions with different technical concentrations of calcium chloride. The hardness of water (was used the tap water) generally was 4.0-4.2 mEq/dm^3. The total maximum flow rate of water was $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ m^3/s(140dm^3/h). The water temperature, which was applied was 15C^0. The total exchange capacity of cationit KU-2-8 was 2.72 mEq/g. The performance of the airlift (for resin) was 200 cm^3/min.

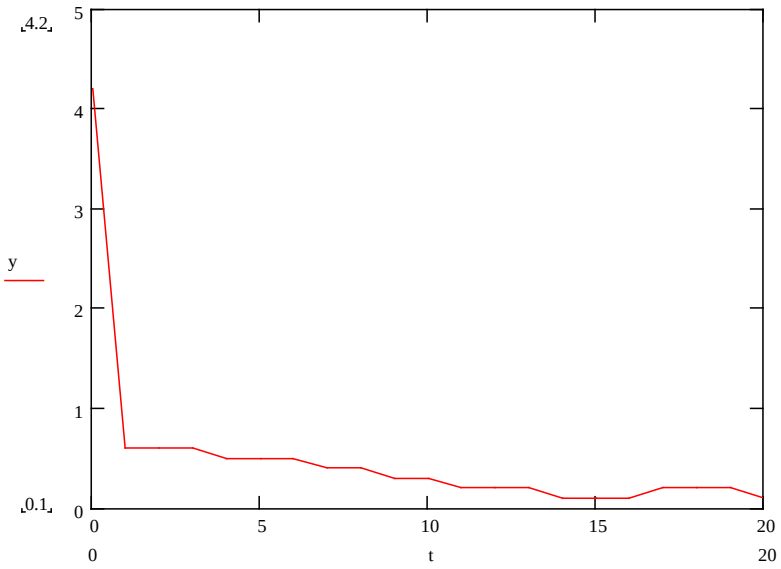


Figure 2 Change of the rigidity of purified water "Y" (mEq/dm^3) from time «t» (hour).

Figure 2 shows a graph of the hardness of treated water from the time of experiment .As these graphs show, that the time of transition of the filter to the stationary regime is approximately 2-3 hours.

Obtained data allow us to conclude, that the proposed construction of the ion-exchange filter allows to get the softened water with residual stiffness not more than 0,1 mEq/dm^3, that provides the simultaneous sorption of hardness ions and the process of regeneration of the resins.

Based on these data we can say, that the use of the ion-exchange filter of continuous action, allows to use all the exchange capacity of the ion exchange resin; in a moving bed of sorbent is impossible the formation of parasitic channels, through which the adsorbed ions skips; mechanical impurities, that is, in purified water, that removed with a constant washing of the resin in the labyrinth channel, which eliminates their accumulation in the resin layer, and this leads to a reduction and stabilization of hydraulic resistance; the constant dosage of regenerating solution minimizes the amount of reagent; constancy of concentration gradient of the reagent removes sudden changes in concentrations, that minimizes the osmotic impact on grain of cationite, which reduces the number of flawed pellets.

Problems and their solutions

Importance of decision the problem of obtaining food protein of animal origin, in necessary quantity, for modern society is not in doubt. The most high-quality food animal protein, from the point of view of science like dietology, provide the water organisms. The growth of catching them in the seas and oceans, and other natural waters is almost exhausted. The intensive increasing production of fish, molluscs, leatherback turtles and other aquatic organisms can only be in systems of recirculation of (RAS).

The Chinese firm “Zhejiang Tianlong Biologic Engineering Co.”, Ltd (Jiaxing city) during the visit of Ukrainian delegation to China briefed our staff with specific difficulties of growing the Leatherback turtle in artificial conditions.

It was necessary to solve the following problems:

- reducing the contaminants of source of water;

- Reducing the cost of fuel for heating the additional water;

- Reduce heat loss due to the return of warm water of basins;

- Minimization of release of water with complete prevent loss on living organisms.

To solve these problems was signed the agreement about scientific and technical cooperation. Were carried out the complex research by the Ukrainian side, which were focused at solving these problems. They are interrelated in the terms of life of living organisms in UZV. As the modeling of life of aquatic organisms was used an ordinary carp and a catfish. Based on these studies we got the data, that allow you to create the block system of water treatment and water purification, almost without blowdown. When using the biofilter and filter elements, then there is the minimization of the number of toxic compounds, which come from the water. The heating of the initial water to the working temperature proposed to take place in the devices of cavitation, that reduce energy consumption of heating to 15-17%.

The most responsible was the research, which is associated with the minimization of the volume of "Purging" (water), with high-quality water purification in the cycle and receiving comfortable conditions for the existence of aquatic organisms. As the commercial requirements tell carry out a high density of landing of turtle in the conditions of UZV, that is the question of purification of process water of the pool from the mechanical toxic impurities (rests of a forage, waste products of the Leatherback turtle) and chemical contaminants, first of all, nitrogen compounds (ammonium ion). Were developed and patented the new equipment and water treatment technology from these contaminants, which led to a minimum consumption of fresh water, which must be cleaned and heated.

Figure 3 Exterior view "Biosphere-500V"

Figure 4 Aquatic Organisms in "Biosphere-500V"

The Ukrainian side has developed two pilot plants of close water supply "Biosphere-300A" and "Biosphere-500V". Figures 3 and 4 show the "Biosphere-500V" and figures 5, 6 show "Biosphere-300A".

The technological scheme for the installation of "Biosphere-300A" included a sump with special design and the biofilter - sand filter, which regenerated. The volume of "Biosphere-300A" was 300 dm^3. The Initial stocking density of fish 5%.

In the installation of "Biosphere-500V" the biofilter is equipped with an air airlift, with device for ozonation. The initial stocking density of fish in the plants - 3%. As food was the special forage, the basis of which - recycling wheat, other cereals and supplements.

Figure5 Exteriorview of "Biosphere-300V"

Figure 6 Aquatic Organisms in "Biosphere 300V

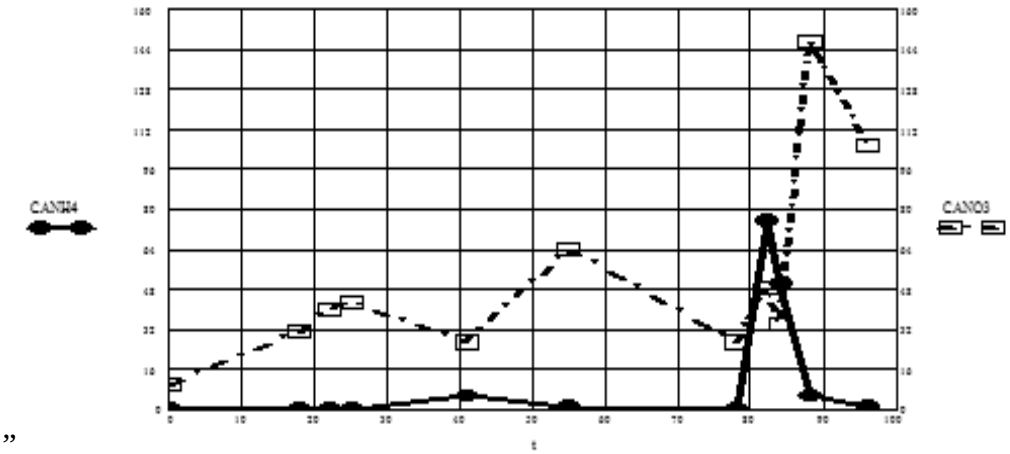


Figure 7 Change of concentration of ammonia nitrogen C_BNH_4 (mg/dm^3) and nitrate nitrogen C_BNO_3 (mg/dm^3) from time t (day) "Biosphere-300A".

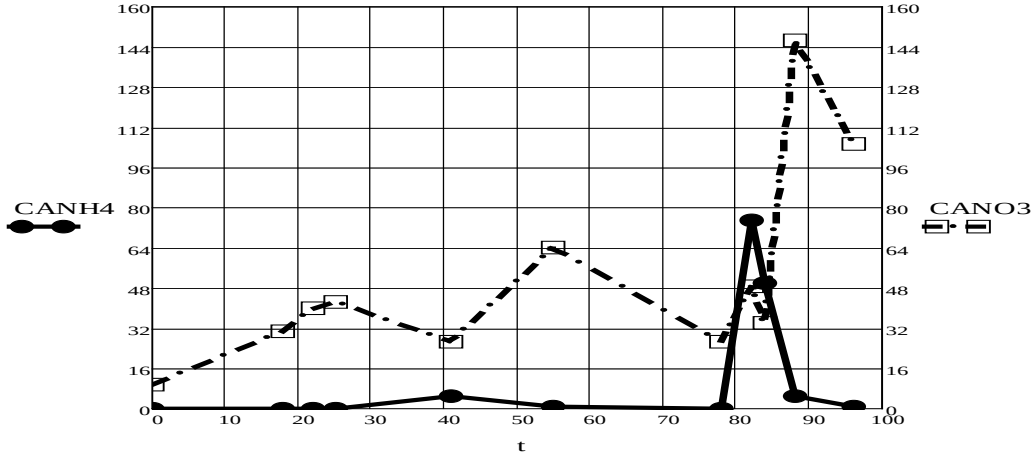


Figure 8 Change of concentration of ammonia nitrogen C_BNH_4 (mg/dm^3) and nitrate nitrogen C_BNO_3 (mg/dm^3) from time t (d) in the "Biosphere-500V".

The experiment, which lasted for many months, it was shown, that the developed construction of UZV allows you to perform the task of intensive co-cultivation of common carp and catfish. The figures 7 and 8 shows the graphs of change of concentration of ammonium and nitrate nitrogen from time in "Biosphere-300A" and "Biosphere-500B", respectively.

On the 80th day the ammonium nitrate has been added into the both systems to obtain information about the speed of recycling a harmful concentration of ammonia nitrogen by microorganisms, which live in the biofilm. As seen from the graphs, both systems are transferred ammonium nitrate to nitrogen almost for ten days and then, over the next ten days, nitric nitrogen was removed from the habitat of aquatic organisms. "Biosphere -300A" showed a great efficiency of transformation higher concentrations of toxic substances.

Conclusions

Based on these data, it was developed the technology of joint cultivation of carp, catfish and other aquatic organisms in the UZV with high technical and economic indicators.

The Ukrainian side, after two years, is ready to continue cooperation with Zhejiang Tianlong Biologic Engineering Co., Ltd. for the implementation of the technology both in Ukraine and in the Republic of China.

References

Shkrob M.S., Vikhrev V.F. Water treatment. - M .: L., publishing "Energy" 1966 - 416 year.

The patent application of Ukraine **№a200503112** Ukraine from 05.04.05 The method of countercurrent sorption by the ion exchange material and device for its implementation, ion exchange reactor of continuous action. *Kostygin V.A., Stolyarenko G.S., Ilichev S.N., Tsymbal V.N., Fomina N.M., FridrihV.N.*

Improvement of plant availability of phosphates during coagulation

L.Vasenko[1]*, L. Manamperuma[2], A. Heistad[2], H. Ratnaweera[2]

[1] National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute", 04056, Kiev, Ukraine.
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway,
lema@nmbu.no, arve.hestad@nmbu.no, harsha@nmbu.no
* Corresponding author. E-mail: lubavasenko@ukr.net; tel.: +3 8063 889 4537

Abstract

Mineral P reserves are dropping down and probably will be over within next 30-50 years. Thus, phosphates are becoming a scarce resource. At the same time, domestic wastewater contains a large amount of phosphates. These phosphates can be removed during the coagulation water treatment. Therefore, coagulated sludge contains phosphorous which can be reused as a fertilizer. The aim of this research is to increase the plants availability of phosphorus (PAP) by trying various combinations of organic and inorganic coagulants for wastewater treatment process. It will help to document the mechanisms and to suggest practical dosing combinations. For this purpose the jars test was carried out with two types of aluminum coagulants (AlS and PAX-18), as well as the plant growth experiment with wheat and achieved coagulated sludge. The influence of adding organic polymer simultaneously with AlS on the PAP was also studied.

Keywords: Wastewater treatment, coagulation, sludge, nutrients, phosphorous, plant availability of phosphates (PAP), biomass allocation.

Introduction

In the wastewater treatment, after coagulation, sludge – is produced. Due to the high phosphorous content in coagulated sludge, the most profitable way of its utilization is to use it as a fertilizer. Studies indicate that Al and Fe hydroxides are strong adsorbents of soil P. For example, experiments with sludge, obtained by coagulation water treatment using aluminum coagulants conducted in Harwood Mill, Newport, United States indicate that growth rate of lawn grass using alum sludge decreases. This took place due to binding phosphorous in soil with aluminum or toxic effects of aluminum or heavy metals (Lucas et al., 1994).

Michael Kyle and Samuel McClintock studied few different types of sludge: Al sludge, Fe sludge, BPR sludge. The test's results show that the BPR sludge had the highest level of available P among them, and ranked the sludges Al < Fe < BPR. The chemical sludge values were very similar to each other and were much lower than the results of the nonchemical sludge and fertilizer (Kyle et al., 1995).

In Norway, more than 70% of wastewater is treated using coagulation and over 85 % of wastewater sludge is used in agriculture. The problem of using coagulated sludge as a fertilizer is that not all phosphorous is available for plans. Thus, despite farmers are not paying for sludge today, this may reduce their willingness to accept even free sludge. That is why it is important to improve plant availability of phosphates and by this to increase its value.

For increasing the PAP it is important to understand the mechanism of coagulation. During coagulation particles are assumed to be removed both by the adsorption – charge neutralization and sweep floc mechanisms. However, when coagulating with low basicity (OH/Me low) coagulants, the dominant mechanism for particle removal is suggested to be the sweep floc mechanism, while when the coagulants with high basicity are used, particles are removed dominantly by the adsorption – charge neutralization mechanism. An increasing OH/Al ratio

of aluminium coagulants positively influences particle removal in domestic wastewater treatment. The OH/Al ratio of the coagulants influences the mechanisms of phosphate removal as well. When the OH/ Al ratio of the coagulant is low, phosphates are removed predominantly by the initial formation of negatively charged aluminium - hydroxo - phosphate complexes. When the OH/Al ratio of the coagulant is high, less phosphate is removed, and the dominant mechanism is suggested to be the adsorption of phosphate ions on to the hydrolysis products (Ratnaweera et al., 1992).

Speaking of plants availability of phosphates, phosphorus is absorbed by plant roots from the soil solution. That is why, while using coagulated sludge as a fertilizer, plants availability of phosphates is related to the solubility of phosphates. Such factor as P-fixation affects PAP a lot. P-fixation is a term that is used to describe both P-sorption and P-precipitation. Phosphate precipitation is a process in which phosphorus reacts with another substance to form a solid mineral. In contrast, dissolution of phosphate minerals occurs when the mineral dissolves and releases phosphorus. Precipitation and dissolution reactions greatly influence the availability of phosphate in the soil. Since both P-sorption and P-precipitation reduce phosphorus availability, sludge with a great P-fixation capacity has less available phosphorus than sludge with a low P-fixation capacity.

Experimental design

Different types of wastewater were analyzed for phosphorous content during the planning stage. It was decided to choose wastewater from Drøbak WWTP.

Two different aluminum coagulants with different OH/Al ratio (0 and 1.2 respectively – AlS and Pax-18) were tested. Two aluminum doses and two different water types were tried. Moreover it was planned to make one experiment with a combination of AlS (2 doses) and polymer SNF FO 4350 (1g/l solution) on one type of water in order to study the influence of adding organic polymer simultaneously with coagulant on the PAP. Coagulant doses were selected based on the optimal dose (d1 = 0.25 mmol Al/l) and excessive dosage of coagulant (d2 = 0.37 mmol Al/l). In the experiments with the polymer, were used the same dosages of AlS and was added 1 ml/l of polymer 4350. As control experiments, it was decided to grow plants with a balanced nutrient solution with phosphorus; nutrient solution without phosphorus and without adding any nutrients. Received experimental design is shown in Fig. 1.

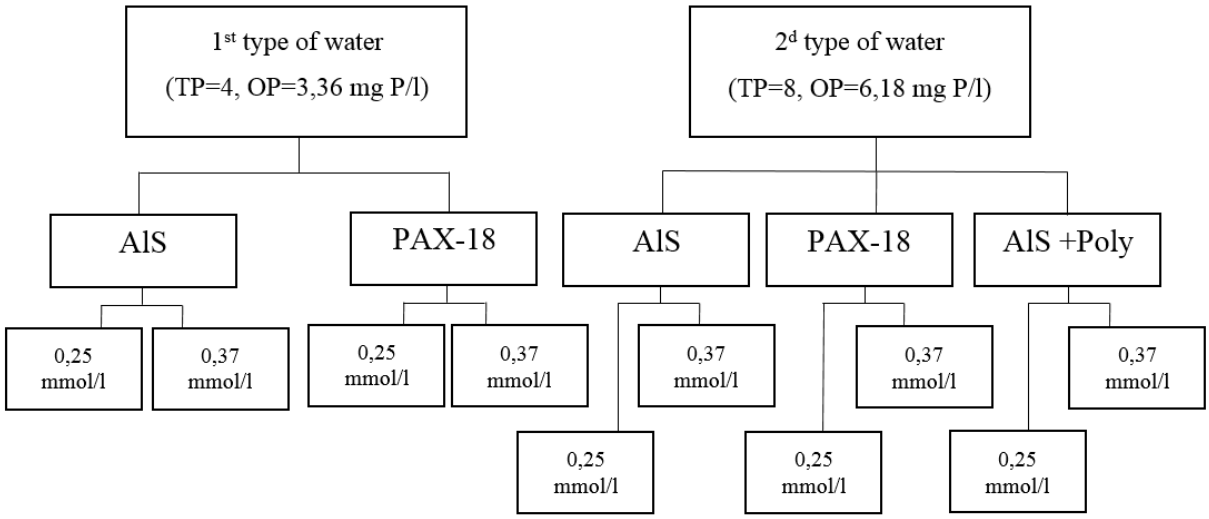


Figure 1. Plan of the experiment.

Methods, equipment and procedures

The content of total phosphorus in water from Drøbak WWTP was 1.4 mg P/l. To create two different types of water with total phosphorus content 4 mg P/l and 8 mg P/l K_2HPO_4 was used.

Sludge collection and analysis. The coagulation process was carried out with the use of jars test unit and such a conditions: fast mixing mode – 30 seconds, slow mixing mode – 10 minutes, sedimentation – 30 minutes. After coagulation, sludge was separated by decanting. Then it was analyzed for total phosphorous content using Phosphate (ortho / total) cuvette test 2.0 – 20.0 mg/l PO4-P of Hach Lange.

It is important to note that for the equal conditions for growing plants, it is necessary to put the same amount of all nutrients in every pot. The amount of phosphorus, which was put in each pot, is 3 mg. Therefore, based on the data of total phosphorus content in the sludge samples (mg/ml), the amount of sludge, which must be added to each pot was calculated.

The analysis of Al content of sludge, which was obtained with and without addition of polymer was made with the use of Aluminum, Aluminon Method 8012-Powder Pillows - Hach Lange.

Preparation of nutrients solutions. For the reference, the nutrient solution with phosphorous was prepared with a ratio of N : P : K : Mg : Ca = 1 : 2 : 4 : 0.65 : 0.8. For this were used K_2HPO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. In addition, the nutrient solution without phosphorus which retains the all other nutrients at the same level was prepared using the following salts: KI, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. pH of nutrient solutions is kept at 6.5.

Plants growth experiment. Plants growth experiment was carried out with wheat. All samples of plants were grown in three parallels.

Before germination, seeds of wheat were sterilized with 1% chlorine solution for 5 minutes, then – carefully washed with autoclaved water. Seeds were germinated for 24 hours in autoclaved water. At the same time, each portion of coagulated sludge was treated with the microwave for 4 minutes (900 W). Such sterilization measures are provided in order to prevent the fungi growth.

For the plant growth experiment the hydroponics method was chosen. For its realization were used plastic box (10 x 10 cm). In order to create drainage the holes were made in all boxes.

After germination, in each box was placed a tissue to detain water and 40 g of seeds. Then the calculated amount of sludge and nutrient solution without phosphorus was placed to the boxes. With the use of conductivity meter, the conductivity value of sludge-solution mixture was controlled. This value was maintained at the level of 1000 – 1100 μS/cm. If conductivity of the mixture was too high the autoclaved water was added.

For the references, after putting seeds into the boxes, the solution of nutrients with phosphorus (needed amount for adding 3 mg of phosphorus in each box) / nutrient solution without phosphorus / autoclaved water were added.

Thus, was achieved the same amount of nutrients in each box (except the last two references), where the only discrepancy was the source of phosphorus.

Growing of plants was carried out for 12 days in a greenhouse with the following conditions: lighting from 8:00 to 22:00 (temperature 22 °C), unlightened period from 22:00 to 8:00 (temperature 16 °C). Irrigation was made by autoclaved water three times a day every 4.5 hours

during the first 5 days, and four times a day every 3.5 hours during the next 7 days. This irrigation was carried out using a spray. In each box was added the same amount of water to create an equal conditions.

Since 4 days of growth, every day at the same time were made the measurements of samples height and plant growth rate was calculated by the formula:

$$\mathbf{GR = H_{plant}/H_{reference} \cdot 100},$$

where GR - growth rate, %; $\mathbf{H_{plant}}$– the height of the sample, cm; $\mathbf{H_{reference}}$– the average height of the main reference, cm.

Definition of biomass allocation. In addition to growth rate calculation the distribution of plant's biomass between the root and shoot was determined. For this purpose, after the end of experiment, from each box were taken 20 plants, preserving the integrity of their roots and stems. The separation of roots and shoots was carried out. Then both roots and shoots were placed in the drying cabinet at 110 °C, where they were dried to a constant weight. Distribution of biomass was calculated by the formula:

$$\mathbf{R{:}S = m_{roots}/m_{shoots}},$$

where $\mathbf{R{:}S}$ – roots/shoots ratio; $\mathbf{m_{roots}}$– dry weight of roots, g; $\mathbf{m_{shoots}}$– dry weight of shoots, g.

Analysis of the value of biomass allocation determined how does the phosphorus source affects the development of roots and stems of wheat.

Results and discussions

According to the above plan of the experiment, the plants were growth and analyzed. Fig**.** 2 presents the growth rate of all plants depends on the aluminum dose, coagulant type and type of water at the 12th day of the experiment.

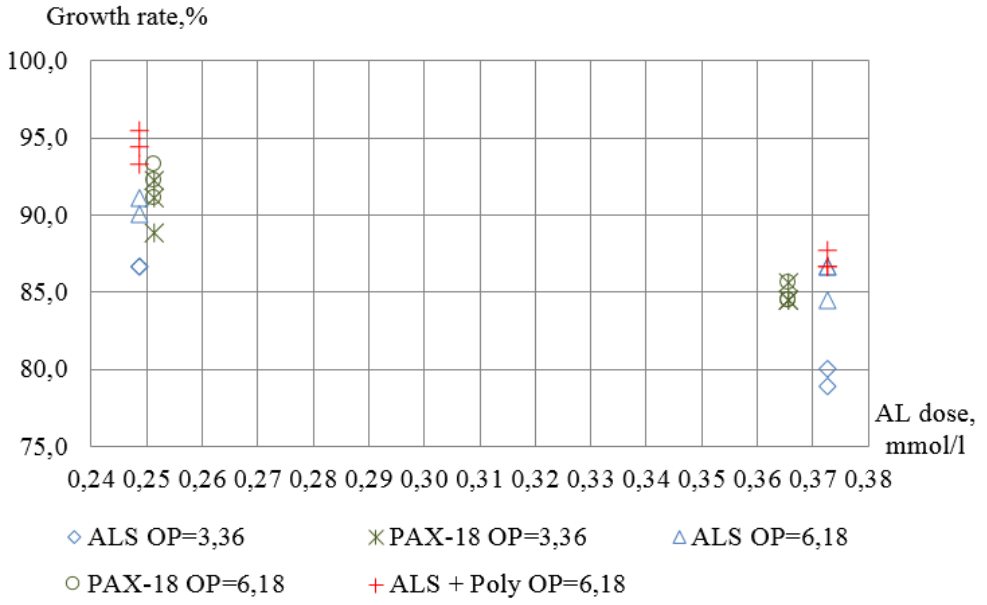
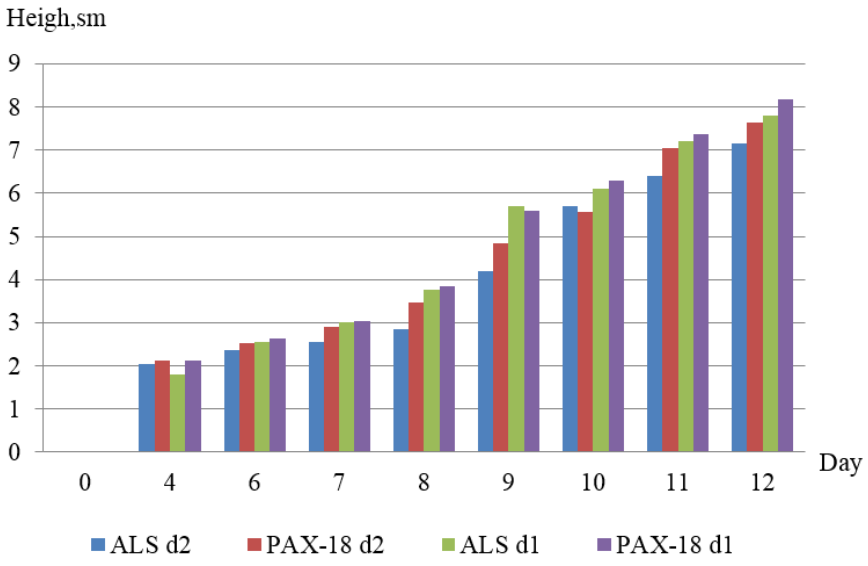


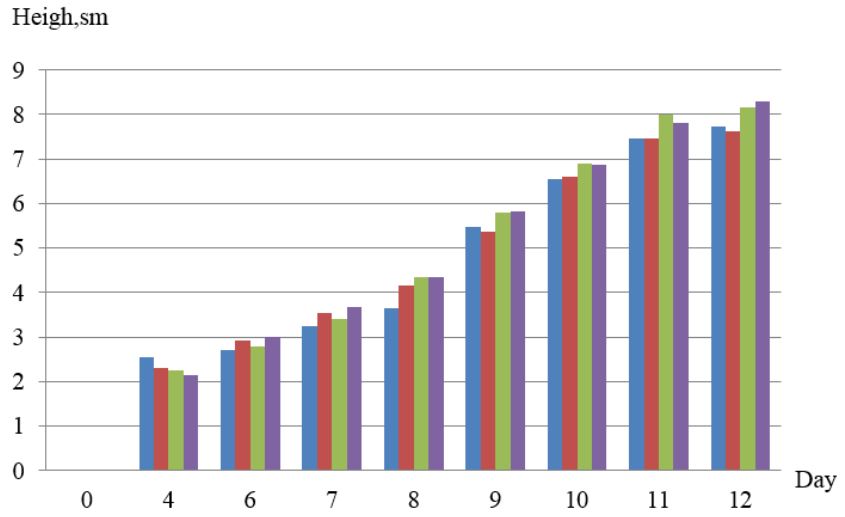
Figure 2. Dependence of the growth rate from the dose of aluminum, coagulant type and water type.

As it is seen from the graph, the deviations of growth rate values of wheat between each three parallel experiments are insignificant. This demonstrates the adequacy of the results. Therefore, for making next figures the average values of plants height between three parallel

experiments were used. Fig. 3 (a, b) shows the results of determining the influence of aluminum coagulant's with different (OH/Al) ratios on PAP availability of coagulated sludge.



a)



b)

Figure 3. Height of wheat depending on the coagulant dose and type of water for each day of the experiment:
a) Orthophosphates content in water 3,36 mg P/l;
b) Orthophosphates content in water 6,18 mg P/l.

From the graphs, it is clear that with the use PAX-18 as a coagulant wheat is growing better comparing to AlS use. In addition, a smaller dose of coagulant during water treatment is added, there is a more intensive growth. This is fully consistent with the expected results.

Moreover, it should be noted that while using the same doses of AlS with an increase of raw water orthophosphates content – growth rate increases. At the time when the PAX-18 is used, growth rate with both types of raw water showed the same results.

To study the impact of the polymer addition simultaneously with coagulant during the coagulation Fig. 4 is shown.

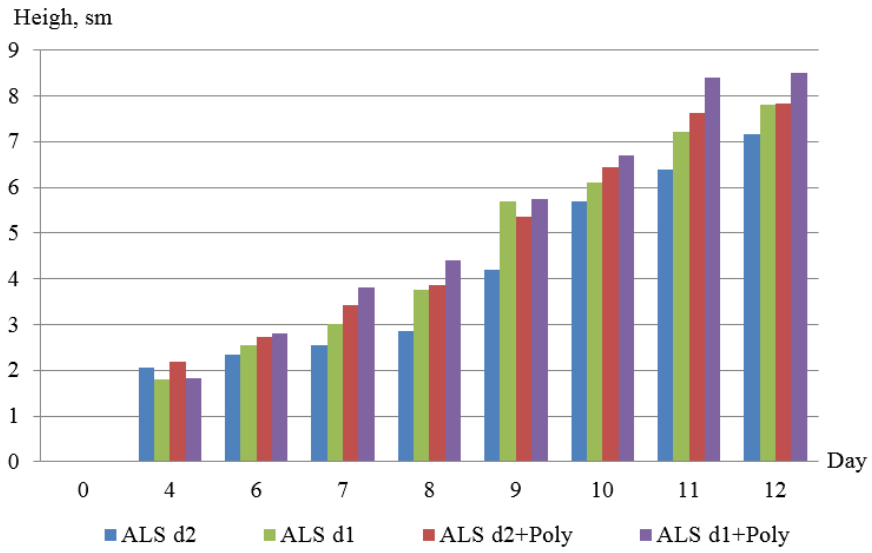


Figure 4. The dynamics of the wheat growth with the use of sludge obtained by coagulation with AlS with and without addition of polymer 4350 when the content of orthophosphates in water is 6,18 mg/l.

It can be concluded, that the addition of polymer increase the growth of wheat, compared with the only use of coagulant. Moreover, it should be noted that by the addition of polymer we can obtain even better results comparing to PAX-18 without polymer. It can be concluded comparing figure 3b and 4. This means that the addition of polymer increase PAP significantly.

The plant availability of phosphates cannot be measured only by height of the plants and growth rate. Because these plants can have weak roots, which adversely affects the development of plants, despite its rapid growth. Therefore, we analyzed the biomass allocation between the root and the shoots of each sample. Fig**.** 5 shows the results of this analysis.

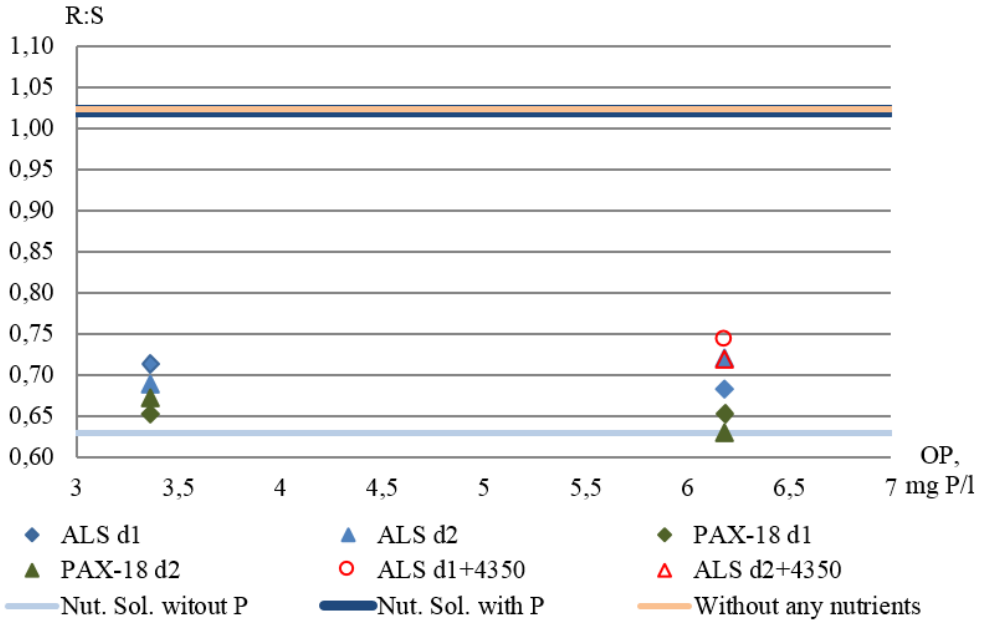


Figure 5. Biomass allocation of plants between the root and stem depending on the conditions of coagulation.

Thus, the samples of wheat, which were grown without adding any nutrients and those to which was added the nutrient solution with phosphorus, have the highest roots-shoots ratio. First of all, it indicates a good balance of nutrients in the solution. Secondly, these samples have normally developed strong roots. Those samples which were grown with the nutrient solution without phosphorus have the lowest roots-shoots ratio. It is explained by a lack of phosphorus, which is not only reflected in the growth rate of shoots, but also adversely affected the development of the root.

As for those samples that were grown with the addition of sludge as a source of phosphorus, the roots-shoots ratio is much lower than the normal value. This indicates that the part of phosphorous is unavailable for plants. Moreover, the use of a polymer with coagulant increases the roots-shoots ratio.

Additional analysis of aluminum content in sludge, which was obtained during coagulation with and without polymer addition, shows that:

- when polymer addition, Al/P ratio of coagulated sludge is 0,1367;
- without polymer addition, Al/P ratio of coagulated sludge is 0,1067.

This data is hard to explain because the mechanism of polymer reaction is not well studied yet. It can be suggested that polymer bonds more aluminum during coagulation and flocs that are produced are bigger and stronger. Due to that more phosphorous can be removed by adsorption of phosphate ions on flocs surface. And this phosphorous is more available because it is adsorbed but it's not bonded with aluminum. That's why PAP is higher comparing to the sludge without polymer.

Conclusions

It was planned and conducted an experiment for improving the plant availability of phosphorus from coagulated sludge, by trying different doses of AlS and PAX-18. The influence of OH/Al ratio of coagulant on PAP was studied. When PAX-18 is used as a coagulant the PAP is higher comparing to ALS due to higher OH/Al ratio.

At the same time it was made a research of influence of adding polymer simultaneously with AlS during the process of wastewater treatment may increase the PAP. The results show that the sludge by the level of available phosphorous is ranked AlS < PAX-18 < AlS+Poly.

There is also a relationship between the dose of coagulant and availability of phosphorus for plants: the smaller the dose – the greater availability of phosphorus. This can be explained that when adding less Al to wastewater – less phosphorus is binding by P-Al bond, which is very hard to break.

Recommendation for further research

It is proposed in the future to make more accurate and detailed experimental design based on the problems that occurred during this work, and perform research with larger number of coagulants and their combinations with different polymers. The experiment with aluminum coagulants with different OH/Al ratio will allow to understand the influence of OH/Al ratio of coagulant on PAP availability of coagulated sludge. Moreover, it is important to try ferric coagulants as well.

In order to determine the plants availability of phosphorus in sludge, obtained by coagulation treatment of domestic wastewater, it is necessary to conduct additional analysis of main nutrients (N, P, K) content of wheat samples. This will allow to determine how much phosphorous was available for plants.

It is also important to make a longer experiment to see the prolonged influence of sludge as a source of phosphorous on plants. Furthermore, it is necessary to study the influence of different types of sludge's treatment (dewatering, heating etc.) on sludge's properties as a fertilizer.

References

Lucas, J.B., Dillaha, T.A., Reneau, R.B., Novak, J.T., Knocke, W.R. (1994), Alum sludge land application and itseffect on plant growth. *JAWWA*, **86** (11), 75-83.

Kyle, M.A., McClintock, S.A. (1995) The availability of phosphorous in municipal wastewater sludge as a function of the phosphorus removal process and sludge treatment method. *Water Environment Research*, **67** (3), 282-289.

Ratnaweera, H., Fettig J., Ødegaard, H. (1992) Particle and Phosphate Removal Mechanisms with Prepolymerized Coagulants. *Chemical Water and Wastewater Treatment* **II**, pp. 3-17.

Acknowledgment

Authors acknowledge the financial support from the IMPREC project funded by the Polish-Norwegian Research Fund and the Water Harmony project funded by SIU and Ministry of foreign affairs of Norway. Authors also express their gratitude to Melesse Eshetu Mogens and Micael Wendell.

Увеличение степени доступности фосфора растениям из осадков, полученных при коагуляционной очистке бытовых сточных вод

Л. Васенко[1]*, Л. Манамперума[2], А. Хейстад[2], Х. Ратнавира[2]

[1] Национальный Технический Университет Украины «Киевский Политехнический Институт», 04056, Киев, Украина
[2] Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
lema@nmbu.no, arve.hestad@nmbu.no, harsha@nmbu.no
* Ответственный автор, email: lubavasenko@ukr.net, тел. +3 8063 889 4537

Аннотация

В настоящий момент запасы минерального фосфора уменьшаются и будут исчерпаны в ближайшие 30-50 лет. Таким образом, фосфор становится дефицитным ресурсом. В то же самое время в бытовых сточных водах содержится большое количество фосфатов. Они могут быть удалены с помощью процесса коагуляции. Поэтому, образовавшийся осадок, целесообразно использовать в качестве удобрения. Целью данного исследования является увеличение доступности фосфора в осадке, за счет подбора различных комбинаций органических и неорганических коагулянтов в процессе водоочистки. Был проведен джар-тест с двумя различными алюминиевыми коагулянтами (ALS и PAX-18) и выращивание пшеницы с использованием полученного осадка в качестве удобрения. Так же было исследовано влияние добавления органического полимера одновременно с ALS на доступность фосфора растениям из осадков.

Ключевые слова: очистка сточных вод, коагуляция, осадок, питательные вещества, фосфор, доступность фосфора растениям, распределение биомассы.

Введение в проблему

При очистке воды образуется огромное количество шлама. Благодаря высокому содержанию фосфора в скоагулированном осадке, наиболее выгодным способом его утилизации является использование осадка в качестве удобрения. Концентрация органических веществ в сухом весе играет важную роль для применения осадка в сельском хозяйстве.

Исследования показывают, что гидроксиды Al и Fe являются сильными адсорбентами фосфора из почвы. Например, эксперименты со шламом, полученным путем коагуляционной очистки воды с применением алюминиевых коагулянтов, проведенные в Харвуд Милл, Ньюпорт, США, показывают, что темп роста газонной травы при использовании шлама – уменьшается. Это происходит за счет связывания фосфора в почве с алюминием или же за счет токсического эффекта алюминия и тяжелых металлов [1].

В свою очередь Майкл Кайл и Самюэль МакКлинток изучали несколько различных типов осадка: алюминиевый, железный, шлам биологической очистки. Результаты теста показывают, что шлам биологической очистки имел самый высокий уровень доступного фосфора. При этом уровень доступного фосфора увеличивается в ряду Al < Fe < шлам биологической очистки. Значения доступности фосфора в химическом осадке были очень похожи друг на друга и были значительно ниже, чем значение доступности фосфора в безреагентном шламе и удобрении [2].

В Норвегии более 70 % сточных вод очищают с помощью коагуляции и более 85 % образующегося осадка используется в сельском хозяйстве. При этом проблемой использования шлама является то, что не весь фосфор доступен для усвоения растениями. И несмотря на то, что фермеры получают осадок бесплатно, это может уменьшить их желание использовать его. Именно поэтому необходимо улучшить доступность фосфора растениям и таким образом увеличить его значение в качестве удобрения.

Для увеличения доступности фосфора необходимо понимать механизм его удаления при коагуляции. Во время коагуляции частицы предположительно удаляются как по механизму адсорбции - зарядной нейтрализации, так и по механизму слипания частиц. Когда используется коагулянт с низкой основностью, то доминирующим механизмом является механизм слипания, в то время как при добавлении коагулянтов с высокой основностью – доминирующим механизмом является механизм адсорбции - зарядной нейтрализации.

Увеличение отношения OH/Al алюминиевых коагулянтов позитивно влияет на удаление взвешенных веществ при очистке бытовых сточных вод. Это соотношение так же влияет на механизм удаления фосфатов. Когда отношение OH/Al в коагулянтах низкое, то фосфаты в основном удаляются благодаря начальному образованию отрицательно заряженных алюмо-гидроксо-фосфатных комплексов. Когда же отношение OH/Al в коагулянтах высокое, то степень удаления фосфатов уменьшается и удаляются они в основном благодаря адсорбции фосфат-ионов на продуктах гидролиза [3].

Что до доступности фосфора растениям, то фосфор адсорбируется корнями растений из почвенного раствора. Именно поэтому, при использовании скоагулированного осадка в качестве удобрения доступность фосфора зависит от растворимости фосфатов. Такой фактор как фиксация фосфора также сильно влияет на его доступность. Фиксация фосфора – это термин, которым можно описать как адсорбцию фосфора, так и его осаждение (минерализацию при реакции с другими веществами). Так как и адсорбция фосфора, и минерализация фосфора уменьшают доступность фосфора, то осадок с большой возможностью к фиксации фосфора имеет малую доступность его для растений и наоборот.

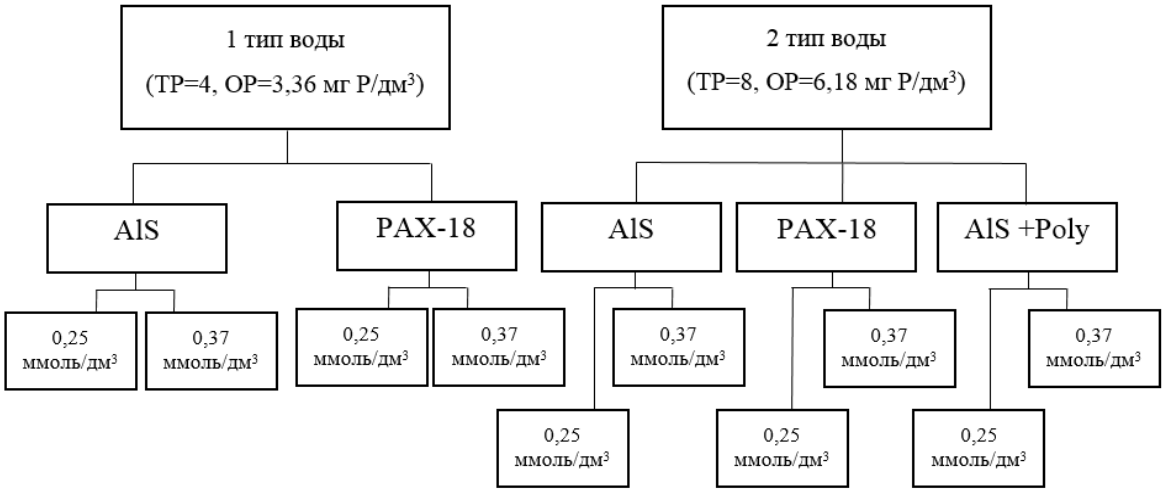
План эксперимента

Различные типы сточных вод были проанализированы на стадии планирования эксперимента. Было решено работать с реальной сточной водой со станции очистки сточных вод города Дрёбак. При этом на ее основе приготавливалось два типа воды с разным содержанием фосфатов.

Было выбрано два алюминиевых коагулянта с различными OH/Al отношениями – AlS и PAX-18. Опробованы две разные дозы коагулянтов. Также был спланирован эксперимент для проверки влияния добавления полимера одновременно с коагулянтом на доступность фосфора. Для этого был проведен эксперимент с AlS (с двумя дозами) на одном типе воды с добавлением полимера SNF FO 4350 (1г/дм^3).

Дозы коагулянта были выбраны отталкиваясь от оптимальной дозы (d1 = 0,25 ммоль Al/дм^3) и избыточной дозы (d2 = 0,37 ммоль Al/дм^3). В экспериментах с полимером использовались те же самые дозы коагулянта, а полимер SNF FO 4350 добавлялся из расчета 1 см^3/дм^3.

В качестве контрольных опытов было принято решение выращивать растения с использованием раствора нутриентов с фосфором; раствора нутриентов без фосфора и без добавления каких-либо нутриентов. При выращивании растений было проведено по три параллельных эксперимента для каждого типа осадка и контрольных опытов, для получения адекватных результатов. Полученный план эксперимента приведен на рисунке 1.



TP – общее содержание фосфора; OP – содержание ортофосфатов.

Рисунок 1. План эксперимента.

Методология проведения исследований

Общее содержание фосфора в воде с станции водоочистки города Дрёбак составляло 1,4 мг P/дм^3. Для получения двух разных типов воды с общим содержанием фосфора 4 мг P/дм^3 и 8 мг P/дм^3 использовался K_2HPO_4.

Накопление осадка и его анализ. Процесс коагуляции проводился с использование джар-теста со следующими условиями: режим быстрого перемешивания – 30 с., медленное перемешивание – 10 мин., седиментация – 30 мин. После коагуляции осадок отделался путем декантирования. Затем осадок анализировался на общее содержание фосфора с помощью Phosphate (ortho / total) cuvette test 2.0 – 20.0 mg/l PO4-P Hach Lange.

Важно отметить, что для равных условий роста растений в каждую коробку необходимо добавить одинаковое количество всех питательных веществ. Количество фосфора, добавляемого в каждую коробку, составляло 3 мг. Таким образом, исходя из общего содержания фосфора в осадках, рассчитывалось необходимое количество каждого осадка, которое необходимо внести в коробку.

Содержание алюминия в осадках, полученных с и без добавления полимера определялось с помощью Aluminum, Aluminon Method 8012-Powder Pillows - Hach Lange.

Приготовление растворов питательных веществ. Для проведения контрольных опытов был приготовлен раствор питательных веществ с фосфором с соотношением нутриентов в нем N: P: K: Mg: Ca = 1 : 2 : 4 : 0.65 : 0.8. Для этого были использованы соли K_2HPO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Так же был приготовлен раствор питательных веществ без фосфора, в котором соотношение всех остальных

элементов оставалось прежним, с использованием следующих солей KI, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. pH раствором поддерживался на уровне 6.5.

Выращивание растений. В качестве исследуемого растения была выбрана пшеница. Перед выращиванием её семена были стерилизованы с помощью 1 % раствора хлора на протяжении 5 минут, а затем тщательно промыты автоклавированной водой. Проращивание семян проводилось на протяжении 24 часов в автоклавированной воде. В то же время скоагулированный осадок был обработан с помощью микроволновки на протяжении 4 минут (900 W). Такие меры по стерилизации были приняты для предотвращения грибкового роста.

Растения выращивались по методу гидропоники в пластиковых коробках размером 10 х 10 см, в дне которых были проделаны отверстия для дренажа.

После проращивания семян, в каждую коробку было помещено бумагу для задерживания воды и по 40 г семян. Затем туда же добавлялось необходимое количество осадка и раствор питательных веществ без фосфора. При этом измерялось значение проводимости смеси осадка и раствора нутриентов. Это значение поддерживалось на уровне 1000 – 1100 мкСм/см. Если проводимость раствора превышала это значение, то смесь разбавлялась автоклавированной водой.

Что до образцов сравнения, то после добавления семян в коробку к ним добавлялся раствор нутриентов с фосфором / раствор нутриентов без фосфора / автоклавированная вода.

Таким образом было достигнуто добавление одинакового количества всех нутриентов в каждую коробку (кроме двух последних опытов сравнения), где единственным различием является источник фосфора.

Выращивание растений проводилось на протяжении 12 дней со следующими условиями: освещенный период с 8:00 до 22:00 (температура 22 °C), неосвещенный период с 22:00 до 8:00 (температура 16 °C). Поливались растения автоклавированной водой с помощью спрея три раза в день каждые 4,5 часов в первые пять дней, затем 4 раза в день каждые 3,5 часов в последующие семь дней. При этом в каждую коробку добавлялось одинаковое количество воды.

С 4 дня выращивания, каждый день в одно и то же время проводились замеры высоты растений и рассчитывалась интенсивность роста:

$$\mathbf{GR = H_{plant}/H_{reference} \cdot 100},$$

где GR – интенсивность роста, %;

$\mathbf{H_{plant}}$ – высота исследуемого растения, см;

$\mathbf{H_{reference}}$ – средняя высота между тремя главными растениями сравнения (на растворе нутриентов с фосфором), см.

Определение распределения биомассы. В дополнение к расчету интенсивности роста растений было проведено определение распределения биомассы между корнем и стеблем растений. С этой целью, по окончанию эксперимента, из каждой коробки было отобрано по 20 ростков, сохраняя целостность их корней и стеблей. Затем корни отделялись от стеблей и были высушены в сушильном шкафу до постоянной массы. Распределение биомассы рассчитывалось по формуле:

$$\mathbf{R{:}S = m_{roots}/m_{shoots}},$$

где **R**: **S** – распределение биомассы между корнем и стеблем;

$\mathbf{m_{roots}}$ – сухая масса корней, г;

$\mathbf{m_{shoots}}$ – сухая масса стеблей, г.

Анализ полученных значений позволяет определить, как источник фосфора влияет на развитие корней и стеблей пшеницы.

Результаты и их анализ

В соответствии с выше приведенным планом эксперимента были выращены и проанализированы образцы растений. На рисунке 2 приведена зависимость интенсивности роста пшеницы от дозы алюминия, типа коагулянта и типа воды на двенадцатый день эксперимента.

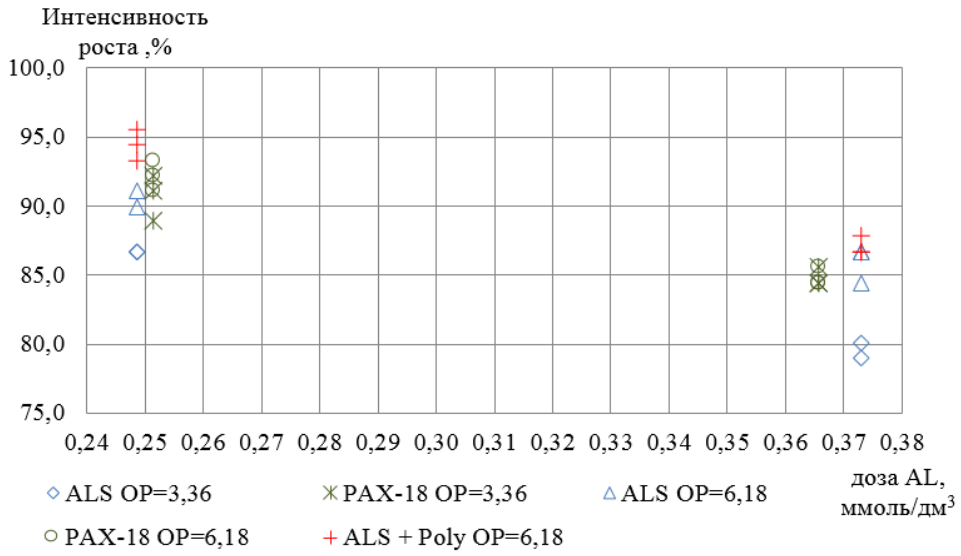
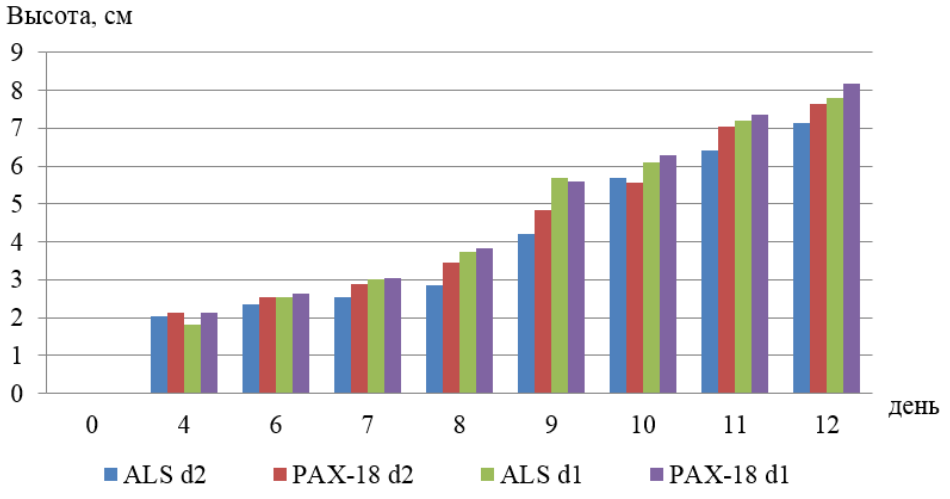


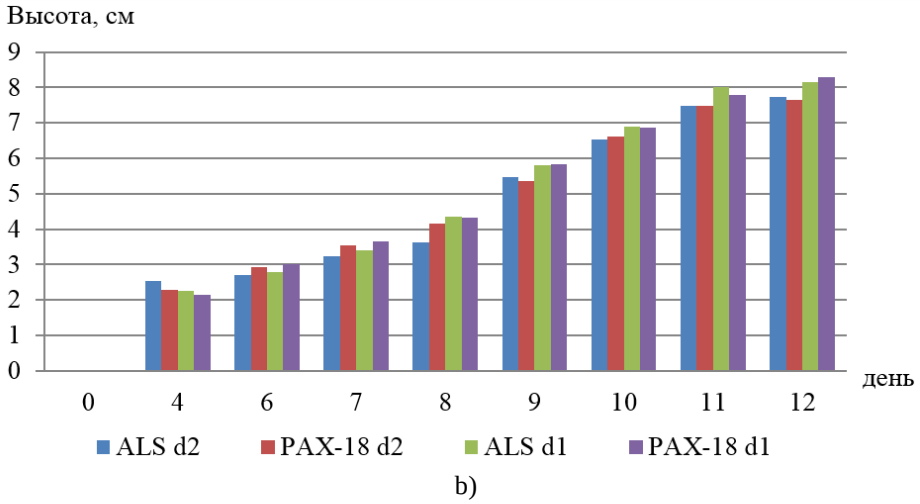
Рисунок 2. Зависимость интенсивности роста пшеницы от дозы алюминия, типа коагулянта и типа воды.

Как видно с приведенного графика, девиации значений между каждыми тремя параллельными опытами для всех типов осадка являются незначительными. Это свидетельствует об адекватности полученных результатов. Поэтому для построения следующих графиков используются средние значения высоты опытных образцов между тремя параллельными опытами.

Влияния природы коагулянта на доступность фосфора растениям представлено на графиках 3а и 3б.



а)



b)

Рисунок 3. Динамика роста пшеницы в зависимости от природы и дозы коагулянта:
а) содержание ортофосфатов в воде 3,36 мг Р/дм^3;
б) содержание ортофосфатов в воде 6,18 мг Р/дм^3.

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при использовании PAX-18 при коагуляции, происходит более интенсивный рост пшеницы. Кроме того, при добавлении меньшей дозы коагулянта в процессе водоочистки, интенсивность роста также выше. Это полностью соответствует ожидаемым результатам.

Такой результат можно объяснить различными значениями соотношений OH/Al у этих коагулянтов. Для AlS это значение составляет 0, а то время как для PAX-18– 0,75–2,1.

Для изучения влияния добавления полимера одновременно с AlS при очистке воды, построен график, показанный на рисунке 4.

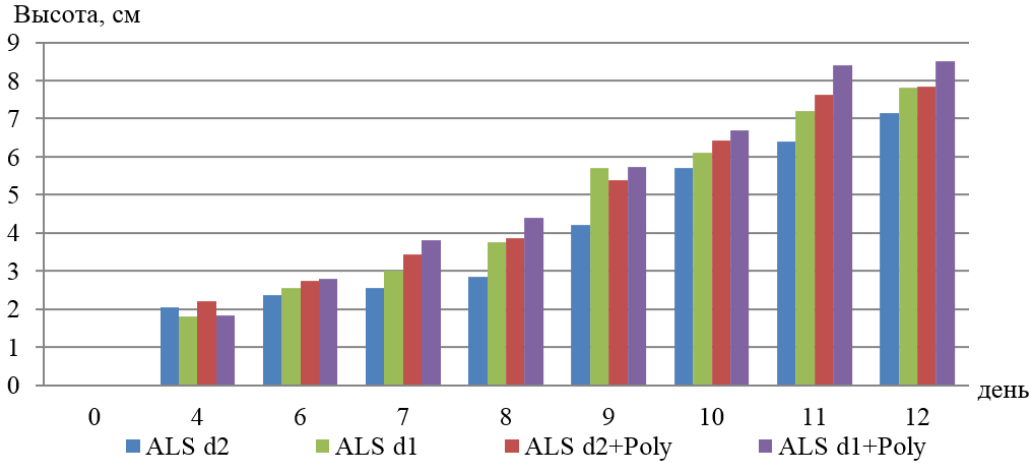


Рисунок 4. Динамика роста пшеницы при использовании в качестве удобрения осадка, полученного при коагуляции с и без добавления полимера SNF FO 4350.

Можно сделать вывод, что при добавлении полимера рост пшеницы увеличивается по сравнению с использованием только коагулянта. Кроме того, при добавлении полимера SNF FO 4350 одновременно с AlS, рост растений происходит даже лучше, чем при использовании PAX-18 но без полимера. Такой вывод можно сделать, сравнивая графики 3б и 4. Соответственно, добавление полимера значительно улучшает доступность фосфора для растений.

Нельзя судить о доступности фосфора растениям только по высоте растений, так как при этом растения могут иметь слабо развитый корень, что конечно же влияет на их

общее состояния. Именно поэтому было проведено определение распределение биомассы полученных образцов. На рисунке 5 показаны результаты данного анализа.

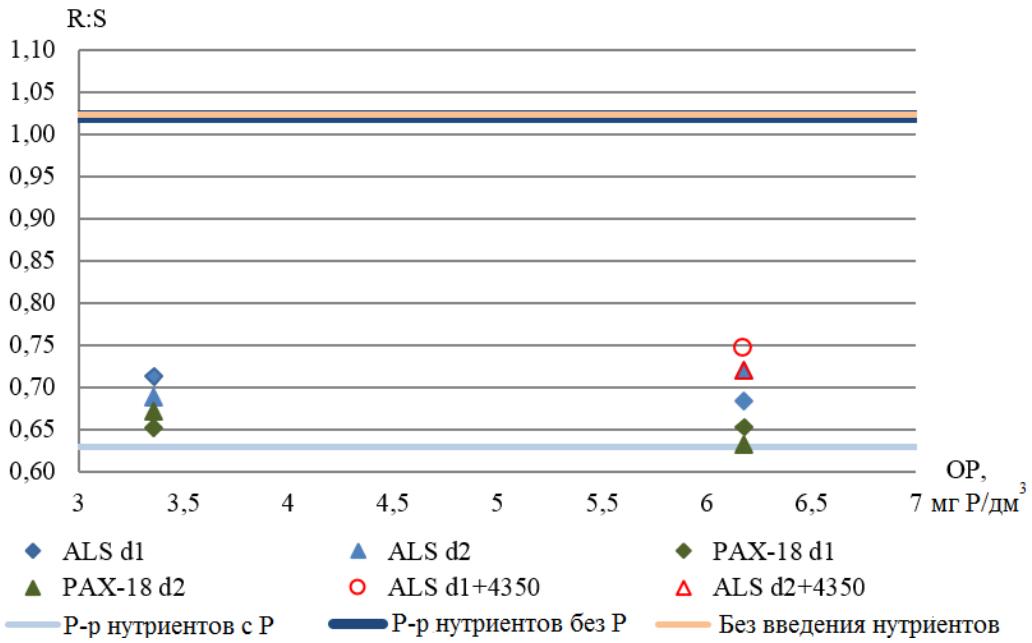


Рисунок 5. Распределение биомассы между корнем и стеблем в зависимости от условий проведения процесса коагуляции.

Таким образом, образцы пшеницы, которые были выращены без добавления каких-либо питательных веществ и те, которые были выращены с использованием раствора нутриентов с фосфором имеют самое большое значение распределения биомассы. Во-первых, это свидетельствует о том, что раствор нутриентов является хорошо сбалансированным. Во-вторых – эти образцы имеют нормальный, хорошо развитый корень. Те же образцы, которые были выращены с раствором нутриентов без фосфора имеют самое низкое значение распределения биомассы между корнем и стеблем в связи с недостатком фосфора.

Что до тех образцов, которые были выращены с использованием осадка в качестве источника фосфора, то значение распределения биомассы у них является ниже нормального значения. Это свидетельствует о том, что не весь фосфор является доступным для растений. Более того, при добавлении полимера одновременно с коагулянтом, значение распределения биомассы заметно увеличивается.

Дополнительный анализ содержания алюминия в осадке, полученном при коагуляции с и без добавления полимера, показывает, что:

- с добавлением полимера соотношение Al/P (мг/мг) в осадке составляет 0,1367;

- без добавления полимера соотношение Al/P (мг/мг) в осадке составляет 0,1067.

С учетом приведенных выше данных можно предположить, что полимер связывает больше алюминия при коагуляции. Затем, на образовавшиеся хлопья может адсорбироваться больше фосфора, который при этом не будет связан с алюминием и таким образом будет доступен для растений. Вот почему, доступность фосфора растениям в осадке, полученном, при добавлении полимера, является выше.

Выводы

Был спланирован и проведен эксперимент по улучшению доступности фосфора растениям в скоагулированном осадке с помощью подбора разных доз AlS и PAX-18. Влияние соотношения OH/Al этих коагулянтов на доступность фосфора также было изучено. Можно сделать вывод что при использовании коагулянтов с большим значением соотношения OH/Al – доступность фосфора растениям у осадка увеличивается.

В то же время, было проведено исследование влияния добавления полимера 4350 одновременно с AlS при проведении процесса водоочистки на доступность фосфора. Добавление полимера так же улучшает доступность фосфора. Результаты показывают, что в ряду ranked AlS < PAX-18 < AlS+Poly доступность фосфора растениям увеличивается.

Так же заметна зависимость между дозой коагулянта и доступностью фосфора растениям: чем меньше доза, тем выше доступность фосфора. Это объясняется тем, что меньше алюминия связывается с фосфатами крепкой P-Al связью, которую тяжело разорвать.

Рекомендации к последующим исследованиям

Необходимо разработать более тщательный план эксперимента с учетом проблем, которые возникали при проведении данного исследования. А также – исследования с большим количеством алюминиевых коагулянтов с различными значениями соотношения OH/Al в них, так же, как и с железными коагулянтами, и попробовать их различные комбинации с полимерами. Следует также провести дополнительный анализ полученных образцов пшеницы на содержание в них основных нутриентов (N, P, K).

Кроме того, проведение более длительного эксперимента (до нескольких месяцев позволит изучить влияние осадка на рост растений, при длительном его использовании. Кроме того, необходимо исследовать влияние различных типов обработки осадков (обезвоживание, сушка и т.д.) на доступность фосфора растениям.

Список источников

1. Lucas, J.B., Dillaha, T.A., Reneau, R.B., Novak, J.T., Knocke, W.R. (1994), Alum sludge land application and itseffect on plant growth. *JAWWA*, 86 (11), 75-83.
2. Kyle, M.A., McClintock, S.A. (1995) The availability of phosphorous in municipal wastewater sludge as a function of the phosphorus removal process and sludge treatment method. *Water Environment Research*, 67 (3), 282-289.
3. Ratnaweera, H., Fettig J., Ødegaard, H. (1992) Particle and Phosphate Removal Mechanisms with Prepolymerized Coagulants. *Chemical Water and Wastewater Treatment* II, pp. 3-17.

Благодарность Мелессе Могенсу и Микаэлю Вэнделлу.

Impact of ozonation on coagulation properties in drinking water treatment

N. Vereshchuk[1]*, L. J. Hem[2], H. Ratnaweera[2], I. Kosogina[1], I. Astrelin[1]

[1] Department of Chemical technology of inorganic substances, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
*Corresponding author. E-mail: vereshchuk.n.v@mail.ru; tel.: +380967653520

Abstract

The presence of Natural Organic Matter (NOM) cause many problems for the process of drinking water treatment. Major problems result from the reaction of NOMs in various ways in the treatment processes. At present there are set of methods for removal of NOM, namely a biofiltration and a nanofiltration, coagulation as well as advanced oxidizing processes. It was offered to use ozonation in combination with coagulation as an advance method for removal color and NOM. The studies were conducted at Norwegian University of Life Sciences, where the laboratory system of liquid-phase ozonation was developed. The purpose of scientific work was to prove positive influence of combination coagulation with ozonation on removal of color and NOM in surface water. Studies were conducted on model waters with the different content of humic compounds. Were observed positive results at small concentrations of ozone (0.2…0.8 ppm) and at small coagulation dose. Using only 20 μmol Al/l dosage PAX coagulant showed the color removal 80% and 70% with and without pre-ozonation, respectively. That is why ozonation can reduce the amount of PAX coagulant to achieve a satisfactory color removal as well as in generally low dose of ozone showed an improvement for coagulation.

Keywords: Optimization of coagulation; dissolved organic carbon; humic compounds, natural organic matter; ozonation.

Introduction

Natural organic matter consists of complex organic matter, which is synthesized or produced in the lithosphere. Until recently, humic substances were considered to include NOM. However, the evolution of research on humic substances has led to several confusing definitions used by various investigators and must be considered to be outdated. During the last decade, the environmental scientific community including ecologists, chemists, and biologists has gradually realized that the dissolved organic matter is involved in essentially all reactions in aquatic systems. NOM is an extremely complicated mixture of degradation products from plants and micro-organisms.

Organic matter has a great influence over the fate of inorganic colloids in water. The chemical nature and structure of NOM will be an important factor in determining whether colloids will be stabilized or destabilized by NOM. Fulvic acids are likely to be responsible for coating and imparting a negative charge to colloids. If the adsorbed organic coating produced and increase in absolute surface potential, it will act to stabilize colloids in the water column. On other hand, colloid organic carbon, especially chain-like structures can aggregate inorganic colloids through the formation of bridges. The importance of each process depends on nature and concentration of organic matter, as well as on other factors (e.g. origin of NOM, temperature, water treatment process).

The efficiency of ozonation as well as coagulation is reported to be higher when used in combination. The effects of ozonation combined with coagulants are not adequately

documented. The impact of ozonation on coagulation properties is valuable to study as coagulation is the world's most widely used treatment process for drinking water.

It has become common practice for many water treatment plants to include pre-chlorination or pre-ozonation steps in water treatment plants. It was assumed that oxidation can enhance removal of NOM and turbidity during coagulation. During the 1980s, these coagulation effects were given the name microflocculation or ozone induced particle destabilization. However the mechanisms of ozone effect on coagulation are not fully understood. Some scientists and engineer still question whether there is any effect at all or it is an artifact.

Two possible mechanisms of ozone effect on coagulation were proposed (Rebhun and Lurie, 1993):

- Oxidation of adsorbed organics, their hydrophilization and eventual desorption leading to destabilization of the particles

- Catalyzed polymerization of DOC (dissolved organic carbon) and subsequent adsorption bridging.

Pre-ozonation effects are dependent on many factors including properties of organic matter, pH, type of coagulant, and concentration of calcium in water. It was found (Schneider and Tobiason, 2000) that when alum was used as a coagulant, pre-ozonation hindered turbidity and DOC removal. However, application of cationic polymers and pre-ozonation lead to small but statistically significant increases in the removal of both components. The authors hypothesize that pre-ozonation reduces the surface charge of particulates, leading to better coagulation by charge neutralization. Several years earlier (Chandrakantha et al, 1996) also related pre-ozonation effects to DOC, which is covering particles, beside they, found that ozone-induced particle destabilization occurred only in the presence of calcium. Ozone has been reported by some to improve coagulation and filtration efficiency (Reckhow et al, 1993; Stolarik and Christie, 1997). However, others have found no improvement in filter effluent turbidity due to ozonation (Tobiason et al, 1992; Hiltebrand et al,(1986).

Becker and O'Melia, (2001) provided an overview of the effects of ozone on coagulation and filtration processes. Although ozone has many benefits, its expense is significant and its placement in the treatment train should be chosen with a sound understanding of its effects on other unit processes. They stated that the effect of ozone on coagulation is shown to be dependent on the coagulant type and on the water quality characteristic, which is setting the optimum coagulant dose. For waters with moderate to high DOC levels, the coagulant dose is set by the DOC. Ozonation converts DOC into smaller, more oxygenated compounds that exert a greater metal coagulant demand than the parent compounds. In this case, ozonation can lead to an increase in the optimal coagulant doses, which was described (Edwards and Benjamin, 1992). For low DOC waters, the coagulant dose is set by the particle and the adsorbed organic matter. Ozone may react with the adsorbed DOC and alter the amount and conformation of the adsorbed organics, which can lead to a decrease in coagulant demand.

On the other hand, was stated (Wei and Yong-Mei, 2004) that NOM have a very strong influence on the stability of inorganic particles through adsorption, coating, etc., thus making surface water with high NOM concentrations difficult to treat efficiently by coagulation. Jar tests and pilot investigations were used to evaluate the effectiveness of ferrate pre-oxidation in enhancing the coagulation of NOM-rich lake water. A substantial reduction in residual turbidity after sedimentation and filtration was obtained by ferrate pre-oxidation at dose levels of 1-5 mg/L as K_2FeO_4. A similar improvement of color, DOC, iron, manganese, and total bacteria was observed. It was suggested that simple addition of ferrate prior to the coagulation step can

reduce the coagulant dose demand in order to maintain acceptable residual turbidity. It was believed that additional coagulant (Fe (III)) was formed as a result of ferrate decomposition.

Edwards and Benjamin (1992) investigated the effects of ozone on several water quality parameters that affect particle behaviour in water treatment systems. They found that ozone did not decrease critical coagulant concentration for $AlCl_3$, $FeCl_3$, or alum coagulants; destabilize particles; or improve particle removal processes if pH was held constant. There was no evidence of disruption or desorption of organic coatings of particles that enhanced particle destabilization. In sum, all ozone-induced particle destabilization phenomena observed were primarily the result of a decrease in pH, an increase in pH, or precipitation of $CaCO_3$. Because these changes are produced more efficiently and at a lower cost with chemical addition, aeration, or both, they must be properly considered when evaluating the true benefits of ozonation with respect to particle removal.

Despite all the positive points, the impact of ozonation to coagulation further need to study in greater details, especially the impact of low dose of ozone on the destruction of natural organic matter as well as dissolved organic carbon (DOC). Also there is need to explore the effect of ozonation in different pH of process and in combination with different coagulants.

The objectives of this research were to prove the positive effect of ozonation on coagulation to the removal of natural organic matter, also determine the optimal dose and pH of ozonation as well as optimal dose and coagulants type for coagulation for the treatment of natural surface waters. Show ozonation efficiency for coagulation for color removal at wavelengths 410 nm and 254 nm and change of NOM after and before ozonation by laser diffraction particle size analyser.

Methods

For studies was developed laboratory setup of liquid-phase ozonation. The scheme of the laboratory setup is shown in Fig. 1.

Air with high oxygen content (70%) from the oxygen unit with internal air drying fed to ozone generator. Ozone-air mixture after the generator by using the regulator of supply enters reactor with magnetic stirrer and dissolved ozone monitor. Dissolved Ozone Monitor consists of measuring and controlling device DOSA Control DCW 120 MF and ozone sensor OZ7H. Sensor analyses concentration of ozone in the water, and transmits the signal to measuring and controlling device.

In these studies used indirect liquid-phase ozonation. At first the ozone-air mixture is passed through model water in different pH and ozone doses, and then jar test was performed with different coagulant and doses of coagulant.

Studies were conducted on model water, which consist of Humic acid sodium salt (for color – 50…60 Pt/Co scale), bentonite (for turbidity – 1...2 FNU) and $NaHCO_3$ – 0,5mmol/l (buffer capacity)

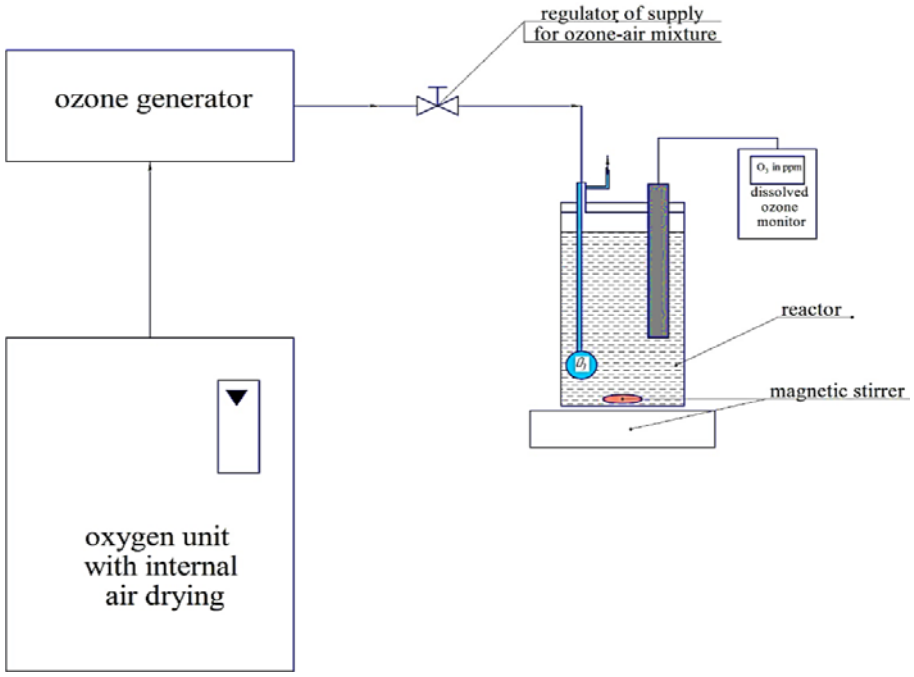


Figure 1 Basic scheme of the laboratory setup of ozonation.

For research, it was decided to use the ozone concentrations of 0.2 mg/L; 0.5 mg/L; 0.8 mg/L; and pH for ozonation 7 and 9. In jar test were analysed two type of coagulant: PIX 318 (produced by KEMIRA) and PAX 18 (produced by KEMIRA) and three different doses of each. The plan of whole experiment is shown in Fig. 2.

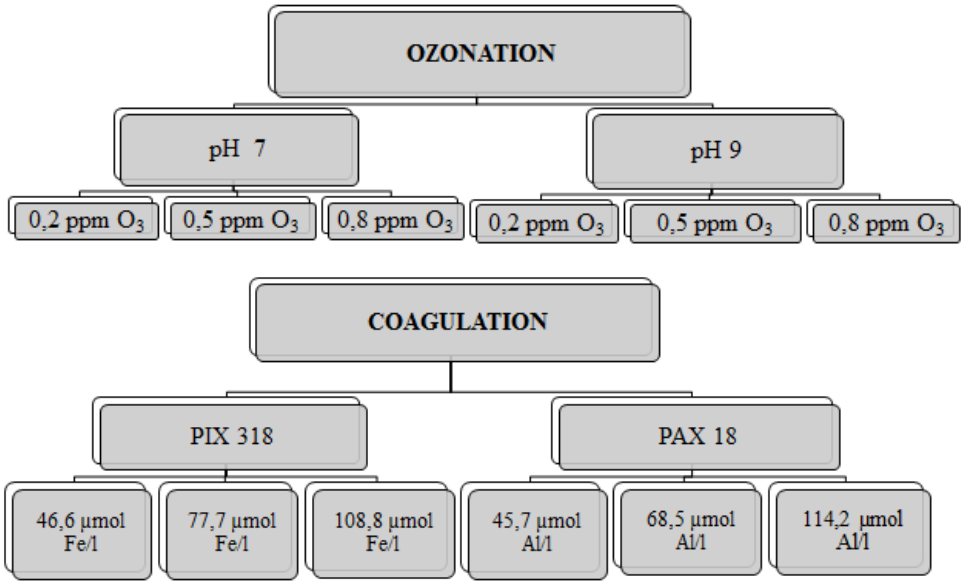


Figure 2 Basic plan of experiment.

In each series of experiment were analysed 50 samples of water: model water without any chemicals, model water after correcting pH (added HCl or NaOH), model water after ozonation as well as after coagulation only and after coagulation and ozonation alternatively.

All samples of waters were analysed for color Pt/Co scale at a wavelength of 410 nm with a spectrophotometer Hach Lange DR-3900, as well as at UV 254 and UV 410 with a UV-5800PC VIS Spectrophotometer.

Also turbidity analyses were conducted by using 2100Q Portable Turbidimeter for control settling process in coagulation.

Also for determination of changing the size of the particles in model water before and after ozonation was conducted MasterSizer analysis, where we applied laser diffraction particle size analyser MasterSizer 3000 – is a versatile tool for rapid and accurate particle size analysis (measurement of particle size distribution) suspensions, emulsions and dry powder. Method is based on measuring the angular dependence of the intensity of scattered light when passing through the laser beam is dispersed sample.

Results and discussion

For determination of varying the size of the particles in model water before and after ozonation were conducted. In this case, were analysed 9 samples of water in MasterSizer 3000, but because of high residual and low concentration of particles in water only few samples showed satisfactory result. The results are shown in Fig. 3:

There are two curves on each graphs – the curve with one extreme is for model water, and other – for ozonized water.

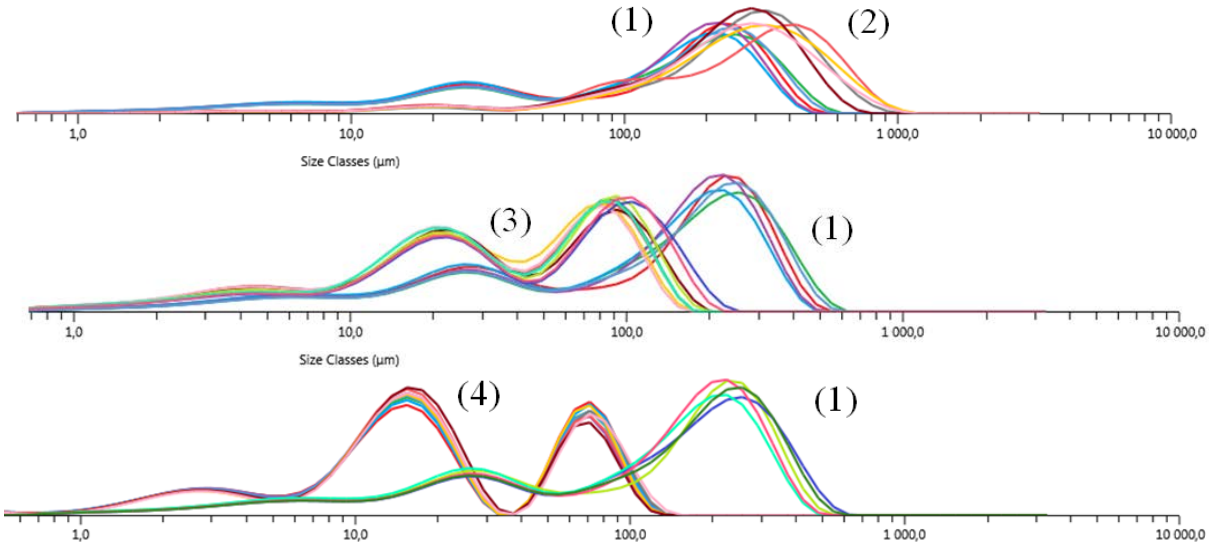


Figure 3 Changing the size of the particles in model water before and after ozonation. (1) Model Water, (2) Model Water after ozonation dosages 0.2 ppm (pH 9), (3) Model Water after ozonation dosages 0.5 ppm (pH 9), (4) Model Water after ozonation dosages 0.8 ppm (pH 9)

From the data graphs we can analyse the composition of the model water and changes of particle masses after ozonation for different ozone doses (pH 9).

Insignificant doses of ozone have a positive impact on the efficiency of further coagulation by changing particle size and division them for easier flocculation.

Analysing research data and background it can be concluded, that ozone can simultaneously aggregate fine particles and break down large ones, making them more mineralized and easier to remove.

The first ozonation-coagulation tests were performed for aluminium-based coagulant – PAX 18. Were conducted appropriate tests, the results of which are shown in Fig. 4, 5.

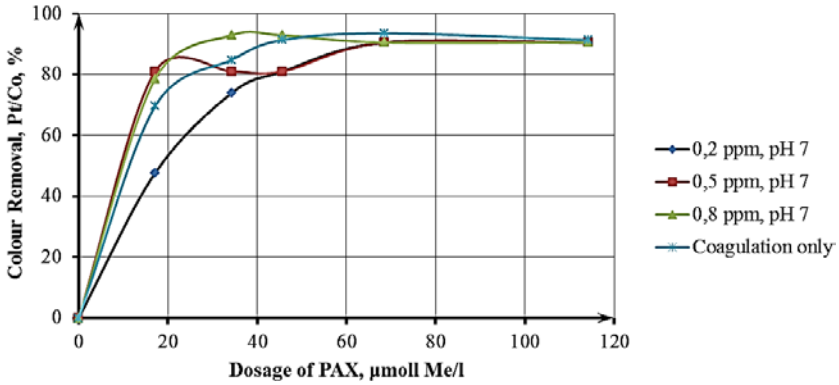


Figure 4 The dependence between removal of color (%) and dosage of coagulant PAX 18 for different ozone concentrations (ppm) at pH 7.

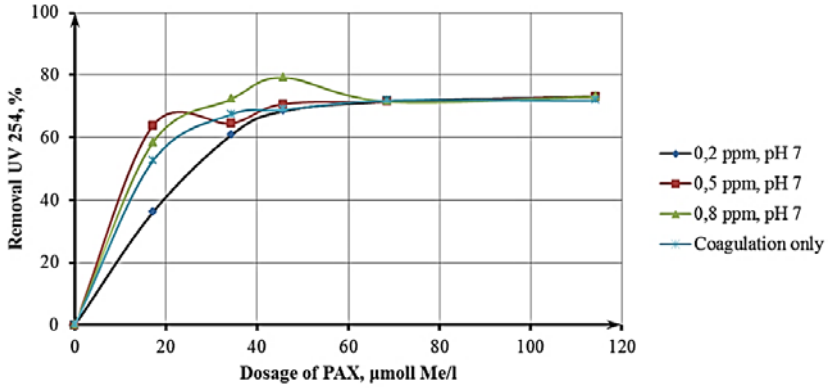


Figure 5 The dependence between removal of UV 254 and dosage of coagulant PAX 18 for different ozone concentrations (ppm) at pH 7.

From Graphs we can conclude that a low dose of ozone showed an improvement for coagulation. Using only 20 µmol Al/l dosage PAX coagulant showed the color removal ~80% and ~70% with and without pre-ozonation, respectively. Ozonation reduce the amount of PAX coagulant to achieve a satisfactory color removal (color removal after coagulation using pre-ozonation (0.8 ppm pH 7) even at 35 µmol Al/l is 93%, while to achieve similar results without ozonation required twice as much coagulant).

Next step was to research the same coagulant and dosage of coagulant, but different pH for ozonation– pH 9. Were conducted appropriate tests, the results of which are shown in Fig. 6, 7.

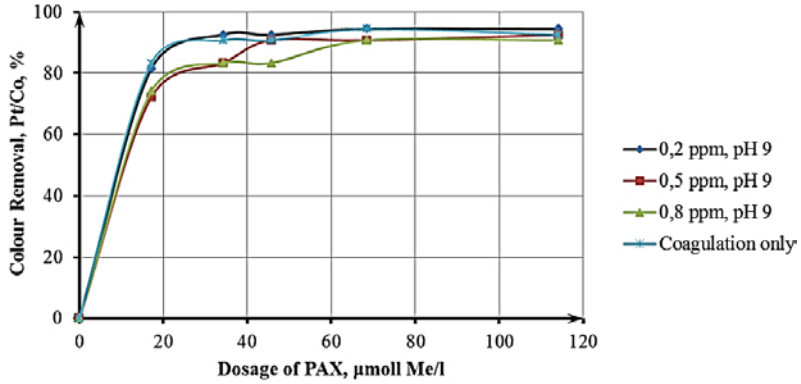


Figure 6 The dependence between removal of color (%) and dosage of coagulant PAX 18 for different ozone concentrations (ppm) at pH 9.

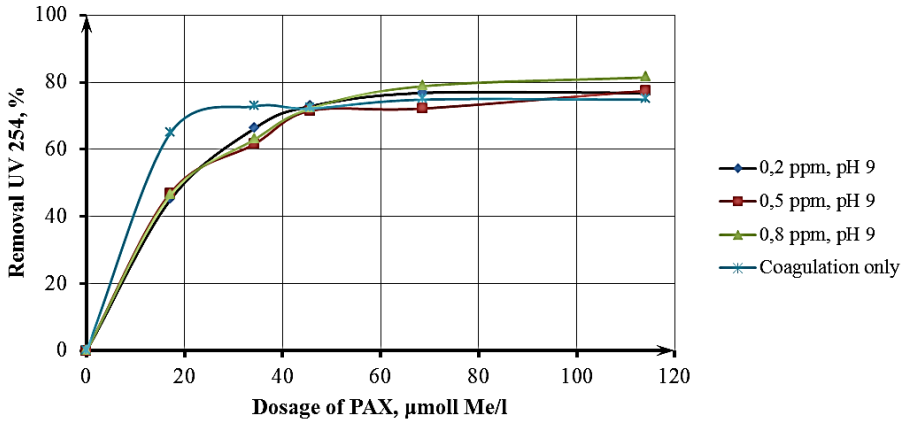


Figure 7 The dependence between removal of UV 254 (%) and dosage of coagulant PAX 18 for different ozone concentrations (ppm) at pH 9.

If we looking to Graphs from Fig. 6 – there is no so benign result that is why it can be concluded that pH 9 was not the appropriate pH for ozonation with coagulation for this type of water.

Next test were performed for iron-based coagulant – PIX 318.Were conducted appropriate tests, the results of which are shown in Fig. 8

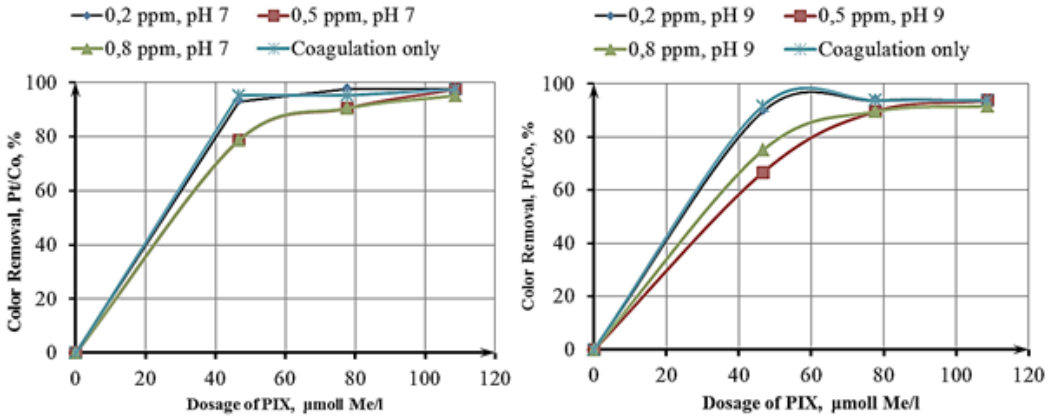


Figure 8 The dependence between removal of colour (%) and dosage of coagulant PIX 318for different ozone concentrations (ppm) at pH 7 and pH 9.

From the Graphs we can observe that ozonation combined with coagulation using Iron coagulant like PIX 318 did not give any improvement to coagulation process. In that way there is no point to use ozonation with coagulation with iron-based coagulant.

Conclusions

Results of studies show that pre-ozonation with coagulation positively influences on the removal of color, which is caused by presence of natural organic matter and DOC, ozonation improve NOM removal through coagulation as well as reduce the required coagulant dose in two times.

Low doses of ozone allows a controlled break humus molecules, that will allow to avoid reduction of molecular weight, which can lead to deterioration of flocculation in particular and worsening NOM removal in general. This is meant that low ozone doses showed an improvement for coagulation. Using only 20 µmol Al /l dosage PAX coagulant displayed the

color removal ~80% and ~70% with and without pre-ozonation, respectively which is means that ozonation can reduce the amount of PAX coagulant to achieve a satisfactory color removal.

After analysing research data and background it can be concluded that: NOM with intermediate molecular weight increases at lower ozone dosage, favouring removal by coagulation because of possibilities of ozone to simultaneously aggregate fine particles and break down large ones, making them more favourable for coagulation and easier to remove.

But for Iron-based coagulant it is clear, that ozonation did not give any improvement to coagulation process. In further researches it is possible to get more defined results using lowest dose of ozone as well as lowest dose of coagulant.

Acknowledgments

This work has been supported by the Norwegian University of Life Sciences Project «Water Harmony» CPEA 2011/10002.

References

Becker, W.C., O'Melia, C.R. (2001) Ozone: its effect on coagulation and filtration. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(4), 81-88

Bose, P. and Reckhow, D.A. (2006) The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research (in review).*

Chandrakantha, M. S, Honeymanb B. D., Amy G.L. (1996) Modeling the interactions between ozone, natural organic matter, and particles in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107(20): 321-342

Edwards. M., and Benjamin MM (1992) Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions Jour. AWWA 84(8), 63-72.

EikebrokkB., JuhnaT., MelinE., Østerhus S. (2007).Water treatment by enhanced coagulation – Operational status and optimization issues . Norway: TECHNEAU.

Hiltebrand, D.J., A.F. Hess, P.B. Galant, and C.R. O'Melia.1986 Impact of Chlorine Dioxide and Ozone Preoxidation on Conventional Treatment and Direct Filtration Treatment Processes. Conference proceedings, AWWA Seminar on Ozonation: Recent Advances and Research Needs, Denver, CO.

Mingquan Y., Dongsheng W., Baoyou S., Min Wang, You Yan (2007). Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. USA*: Chemosphere*.1695-1702.

Pin-Cheng Chang, Chin-Pao Huang (2009).Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation.USA: *Science of the Total Environment*. 5735-5742.

Purnendu B., David A. Reckhowb (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. USA: *Water Research*. 1516-1524.

Rebhun M and Lurie M (1993). Control of organic matter by coagulation and floc separation. Wat. Sci. Tech. 27 (110), 1-20

Schneider O.D. and Tobiason J.E., (2000). Preozonation effect on coagulation. Jour. AWWA, 92, (10), 74-87

Tobiason, J.E., J.K. Edzwald, O.D. Schneider, M.B. Fox, and H.J. Dunn.(1992) Pilot Study of the Effects of Ozone and Peroxone on In-Line Direct Filtration."Journ.AWWA.84 (12), 72-84

Wei, L. and Yong-Mei, L. (2004) Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(4), 121-128

Влияние озонирования на коагуляционный процес при обработке питьевой воды

Наталия Верещук[1]*, Ларш Хем[2], Харша Ратнавира[2], Ирина Косогина[1], Игорь Астрелин[1]

[1] Кафедра неорганических веществ и общей химической технологии, Национальный Технический Университет Украины «Киевский Политехнический Институт», Киев, Украина
[2] Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway
*Автор-корреспондент: E-mail: vereshchuk.n.v@mail.ru; tel.: +380967653520

Аннотация

Наличие природных органических веществ (NOM) вызывает много проблем для процесса очистки питьевой воды. Наличие NOM приводит к высокой цветности из-за природных условий. Во время процессов коагуляции и флокуляции, NOM стабилизуют дисперсные и коллоидные частицы. В настоящее время существует множество методов удаления природных органических веществ. В Норвегии для обработки большинства вод обычно используют коагуляцию, чем довольно хорошо удаляется цветность и NOM. Известно, что эффективность озонирования, а также коагуляции, выше при использовании в комбинации. Влияние озонирования на свойства коагуляции является ценным для изучения так как коагуляция наиболее широко используемый процесс обработки питьевой воды. Было предложено использовать озонирование в сочетании с коагуляцией в качестве улучшенного метода снижения цветности и удаления ПАВ. Исследования проводились в Норвежском университете естественных наук, где была разработана лабораторная система жидкофазного озонирования. Целью научной работы было доказать положительное влияние комбинирования коагуляции с озонированием для удаления цвета и ПАВ в поверхностных водах. Проведены исследования на модельных водах с различным содержанием гуминовых соединений. Были получены положительные результаты при малых концентрациях озона (0,2…0,8 мг/л) и небольшой дозы коагулянта. Низкая доза озона показали улучшение для коагуляции. Результаты исследований показывают, что озонирование с коагуляции положительно влияет на устранение цветности, озонирование в комбинации с коагуляцией улучшает удаление NOM, а также уменьшает необходимую дозу коагулянта.

Ключевые слова: Оптимизация коагуляции, растворенный органический углерод, гумусовые вещества, природные органические вещества, озонирование

Введение

Природные органические вещества состоят из сложных органических веществ, который синтезируется или произведенные в литосфере. До недавнего времени, считались, что гуминовые вещества включают NOM. Тем не менее, эволюция исследований гуминовых веществ привела к нескольким запутанным определениям, используемых различными исследователями и которые должны считаться устаревшим. В течение последнего десятилетия, научным сообществом, включая экологов, химиков и биологов постепенно принято, что растворенные органические вещества участвует практически во всех реакциях в водных системах. NOM является чрезвычайно сложной смесью продуктов распада из растений и микроорганизмов.

Органические вещества имеют большое влияние на судьбу неорганических коллоидов в воде. Химическая природа и структура ПАВ будет важным фактором в определении стабильности или нестабильности коллоидов NOM. Фульвокислоты могут

нести ответственность за покрытие и придания отрицательного заряда коллоидам. Коллоид органического углерода, особенно цепочечных структур может агрегировать неорганические коллоиды через образование мостиков. Значение каждого процесса зависит от природы и концентрации органических веществ, а также от других факторов (например, происхождения NOM, температуры, процесс очистки воды).

Это стало обычной практикой для многих водоочистные включить, предварительное хлорирование или операции предварительного озонирования воды в гидротехнических сооружениях. Предполагалось, что окисление может повысить удаление NOM и мутности при коагуляции. В 1980-х, этим эффектам коагуляции дали имя микрофлокуляция или озониндуцированной дестабилизация частиц. Однако механизмы озонового влияние на коагуляцию полностью не понятен. Некоторые ученые и инженер до сих пор спорят, есть ли какой-то эффект или это редкость.

Два возможных механизма влияние озона на коагуляцию предлагается (в Ребун и Лурье, 1993):

- Окисление адсорбированных органических веществ, их гидрофилизации и в конечном итоге десорбции приводит к дестабилизации частиц

- Каталитическая полимеризации DOC и последующей адсорбции моста.

Эффект предварительного озонирования зависит от многих факторов, в том числе свойств органического вещества, pH, типа коагулянта и концентрации кальция в воде. Шнайдер и Тобисон (2000) обнаружили, что, когда квасцы использовали в качестве коагулянта, предварительно озонирование затрудняло удаление мутности и DOC. Тем не менее, применение катионных полимеров и предварительно озонирования привести к небольшим, но статистически значимое увеличение удаления обоих компонентов. Авторы предполагают, что предварительно озонирование уменьшает поверхностный заряд частиц, что приводит к лучшей коагуляции по нейтрализации заряда.

Чаедрахатха и др (1996), также связаны предварительно озонирования эффекты DOC, который охватывает частицы, они обнаружили, что озониндуцированная дестабилизация частиц происходит только в присутствии кальция. Озон как сообщают некоторые улучшения коагуляцию и эффективность фильтрации.

Прендивиль (1986) собирали данные с большой водоочистной и показали, что предварительно озонирование было более эффективным, чем предварительно хлорирования фильтра для уменьшения мутности. Беккер и Омели (2001) представил обзор воздействия озона на коагуляцию и фильтрацию процессов. Хотя озон имеет много преимуществ, его расход является значительным и его размещение в здание очистки должна быть выбрана с четким пониманием его влияние на другие процессы на единицу продукции. Они заявили, что действие озона на коагуляции показано, что в зависимости от типа коагулянта и от качества воды, можно выбирать оптимальную дозу коагулянта. Для вод умеренным и высоким уровнем DOC, доза коагулянта устанавливается количество DOC. Озонирование преобразует DOC на меньшие, более насыщенные кислородом соединений, которые оказывают большое воздействие на металл коагулянта, чем у исходных соединений. В этом случае, озонирование может привести к увеличению в оптимальных дозах коагулянта (Эдвардс и Вениамина, 1992). Озон может реагировать с адсорбированным DOC и изменять количество и конформацию адсорбированных органических частиц, что может привести к снижению дозы коагулянта.

Вэй и Ен-Mei (2004) заявил, что NOM имеют очень сильное влияние на стабильность неорганических частиц через адсорбцию, покрытия и т.д., в результате чего поверхность

воды с высокой концентрацией NOM сложны для эффективной обработки коагуляцией. Ранее Чандрахам и Эми (1996) также изучали воздействие озона на коллоидную стабильность и агрегацию частиц, покрытых NOM. Они обнаружили, что озониндуцированная дестабилизация частиц происходит только в присутствии кальция и было предложено, что дестабилизирующее воздействие обусловлено снижением стабильности частиц за счет снижения поверхностного заряда.

Эдвардс и Бенджамин (1992) исследовали влияние озона на нескольких параметрах качества воды, которые влияют на поведение частиц в системах очистки воды. Они обнаружили, что озон не уменьшает критическую концентрацию коагулянта $AlCl_3$, $FeCl_3$, для дестабилизации частиц; или улучшить процессы удаления частиц, если pH поддерживается постоянным. Там не было никаких доказательств нарушения или десорбции органических покрытий частиц, расширенных частиц дестабилизации. В общем, все вызванные разрушением озонового слоя дестабилизации частиц явления, были в основном обусловлено снижением pH, увеличение pH, или осаждения $CaCO_3$.

Несмотря на все положительные моменты, влияние озонирования на коагуляцию, этот процесс дальше нужно изучать более подробно, особенно воздействия низких доз озона на разрушение природных органических веществ, а также растворенного органического углерода (DOC). Также существует необходимость изучить влияние озонирования при различных pH процесса и в сочетании с различными коагулянтами.

Таким образом, целями этого исследования было доказать положительное влияние озонирования на коагуляцию для удаления природных органических веществ, а также определить оптимальную дозу и pH озонирования, а также оптимальную дозу коагулянта, вводимую для обработки природных поверхностных вод. Показать эффективность озонирования для коагуляции для удаления цвета, на длинах волн УФ 410 нм и УФ 254 нм и изменения NOM до и после озонирования с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Методология

Для исследований была разработана лабораторная установка жидкофазного озонирования. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 1.

Воздух с высоким содержанием кислорода (70%) проходит от блока кислорода с внутренней сушки воздуха к генератору озона. Озон воздушная смесь после генератора с помощью регулятора подачи поступает в реактор с магнитной мешалкой и сенсором мониторинга растворенного озона. Мониторинг растворённого озона состоит из измерительного блока и управляющего устройства DOSA Control DCW 120 MF и сенсора озона OZ7H. Датчик анализирует концентрацию озона в воде, и передает сигнал к измеряющему и контролируемому устройству.

В этих исследованиях используются жидкофазное озонирование. Сначала озон воздушная смеси, пропускают через модели воды при различных pH и дозахозона, а затем проводится коагуляция с различными коагулянтами и дозами коагулянта.

Исследования проводились на моделях воды, которые состоят из солей гуминовых кислот натрия (для цветности – 50...60), бентонит (для мутности – 1…2) и $NaHCO_3$ – 0,5 ммоль/л (буферная емкость)

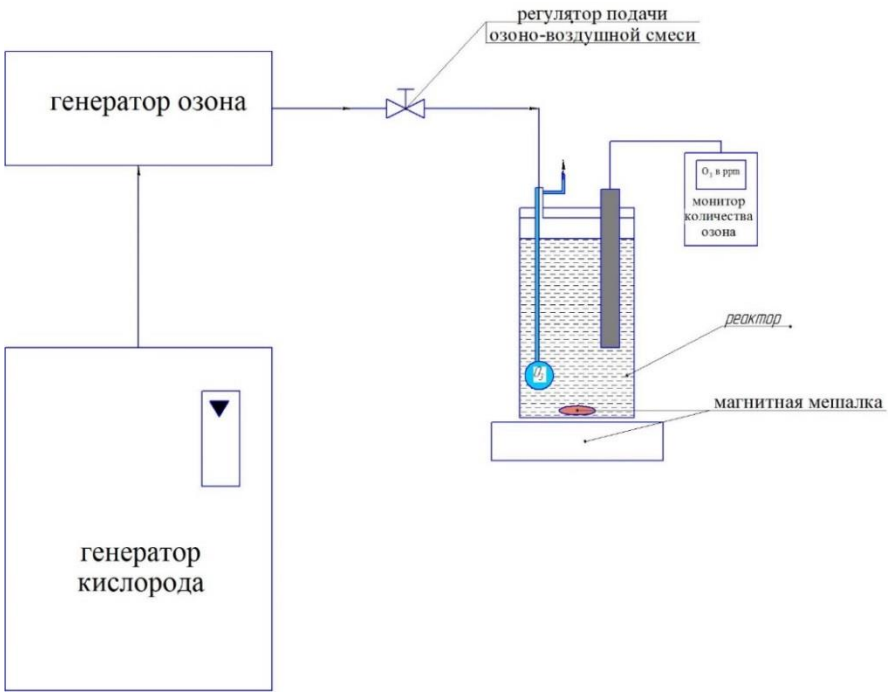


Рисунок 1 Базовая схема лабораторной установки для озонирования.

Для исследования было решено использовать концентрацию озона 0,2 мг/л; 0,5 мг/л; 0,8 мг/л; и pH для озонирования 7 и 9. При испытании были проанализированы два типа коагулянта: PIX 318 и PAX 18 и три различные дозы каждого из них. План эксперимента показан на рисунке 2.

В каждой серии эксперимента были проанализированы 50 пробы воды: модельная вода без каких-либо химических веществ, модельная вода после коррекции pH (добавлено HCl или NaOH), модельная вода после озонирования, вода только после коагуляции и вода после коагуляции и после озонирования;

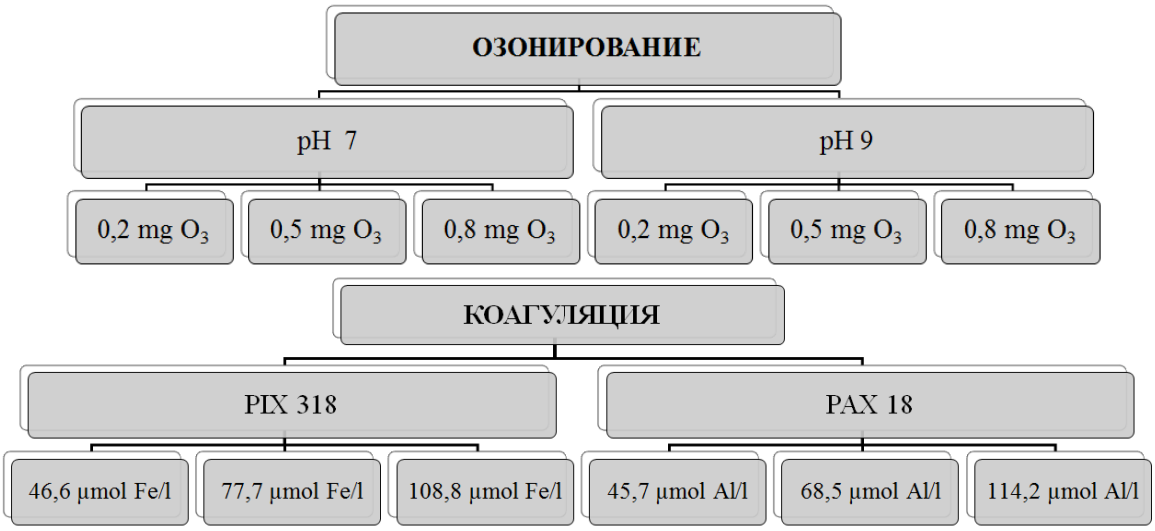


Рисунок 2 Базовый план эксперимента

Все образцы были проанализированы на цветность по Pt/Co шкале при длине волны УФ 410 нм с помощью спектрофотометра Hach Lange DR-3900, а также в УФ 254 и УФ410 с помощью UV-5800PC VIS Spectrophotometer.

Также проводились измерения мутности с помощью 2100Q Portable Turbidimeter для контроля осаждения при проведении коагуляции.

Кроме того, для определения изменения размера частиц в модельной воде до и после озонирования был проведен анализ Mastersizer, где применяется лазерной анализатор размера частиц Mastersizer 3000 – это универсальный инструмент для быстрого и точного анализа размеров частиц (измерения распределения частиц по размерам) суспензии, эмульсии и сухой порошок. Метод основан на измерении угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец.

Результаты и обсуждения

Для оценки действия озона на модельную воду анализировали 9 пробы воды в MasterSizer, но из-за высокой чувствительности метода и малой концентрации частиц в воде только несколько образцов показали положительный результат. Результаты показаны на рисунке 3:

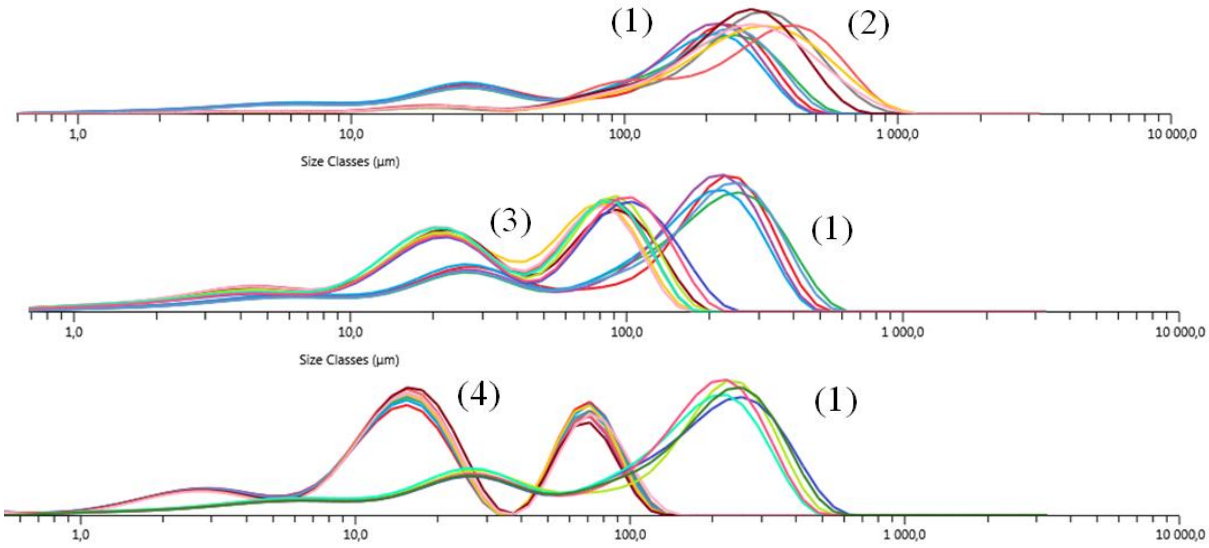


Рисунок 3 Изменение размера частиц в модельной воде до и после озонирования: (1) Модельная вода, (2) Модельная вода после озонирования дозой 0.2 ppm (pH 9), (3) Модельная вода после озонирования дозой 0.5 ppm (pH 9), (4) Модельная вода после озонирования дозой 0.8 ppm (pH 9)

Из графиков данных можно проанализировать состав модельной воды и изменения массы частиц после озонирования для различных доз озона (pH 9). Незначительные дозы озона оказывают положительное влияние на эффективность дальнейшей коагуляции путем изменения размера частиц и разделения их на более простые для флокуляции.

Анализируя данные исследований и литературные данные можно сделать вывод, что озон может одновременно соединять мелкие частицы и разрушать крупные, делая их более минерализованными и легче удаляемыми.

Первый тест озонирования-коагуляции проводили для коагулянта на основе алюминия – PAX 18. Были проведены соответствующие тесты, результаты которых приведены на рисунках 4, 5.

Из графиков можно сделать вывод, что низкая доза озона показали улучшение для коагуляции. Используя только 20 мкмоль Al /л PAX коагулянта показало удаления цвета, приблизительно 80% и ~ 70% с и без предварительного озонирования,

соответственно. Поэтому озонирование может уменьшить количество PAX коагулянта для достижения удовлетворительного удаления цвета

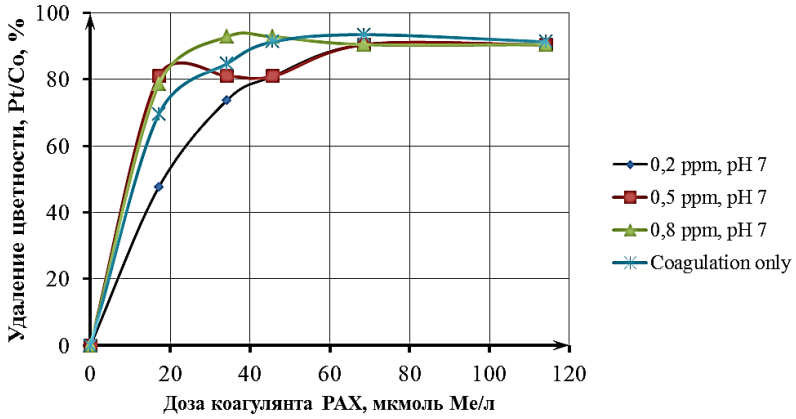


Рисунок 4 Зависимость между удаления цветности (%) и дозой коагулянта PAX 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7.

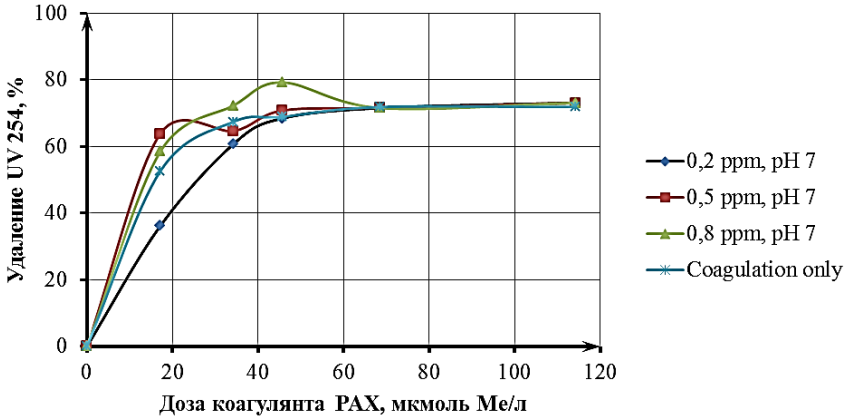


Рисунок 5 Зависимость между удалением УФ 254 и дозой коагулянта PAX 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7.

Следующим шагом было исследовать тот же коагулянта и дозы коагулянта, но разные pH процесса озонирования – pH 9. Было проведено соответствующие тесты, результаты которых приведены на рисунках 6, 7

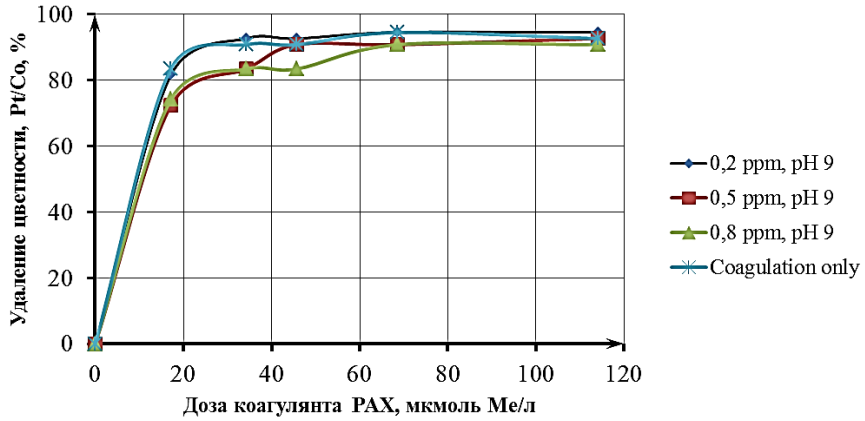


Рисунок 6 Зависимость между удаления цветности (%) и дозой коагулянта PAX 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 9.

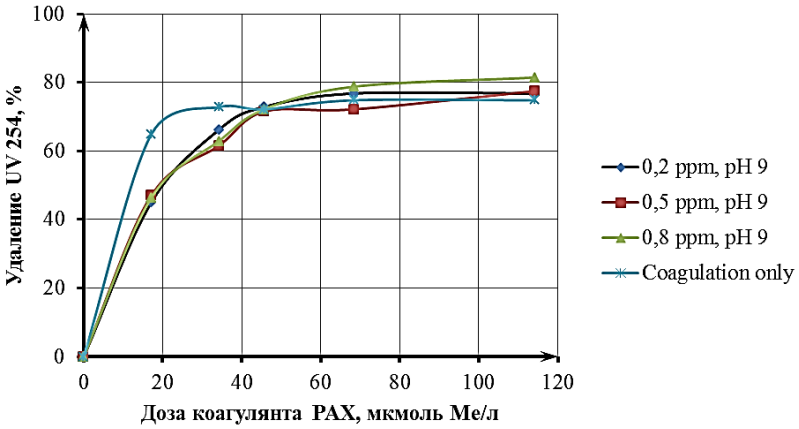


Рисунок 7 Зависимость между удалением УФ 254 (%) и дозой коагулянта PAX 18 для различных концентраций озона (ppm) при pH 9.

Если проанализировать графики с рисунка 6, то можно сказать, что результат от озонирования не такой доброкачественный, поэтому можно сделать вывод, что pH 9 не соответствующее значение pH для озонирования с коагуляцией для этого типа воды.

Следующий тест проводили для коагулянта на основе железа – PIX 318. Были проведены соответствующие тесты, результаты которых показаны на рисунке 8.

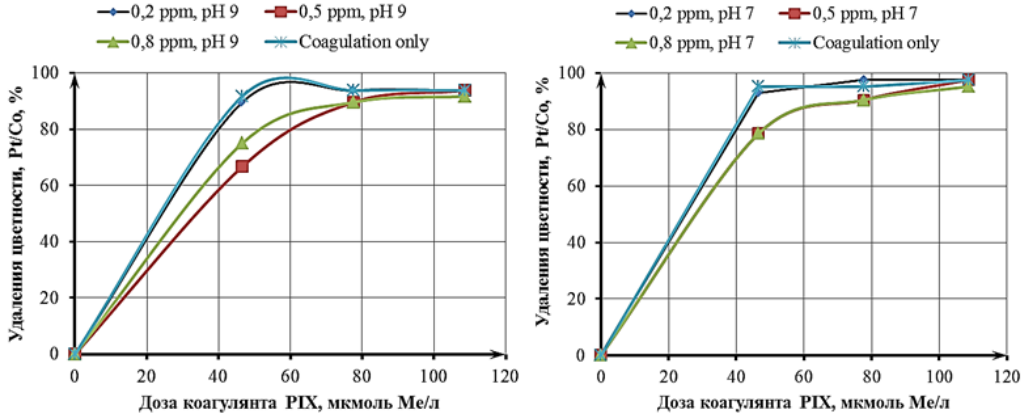


Рисунок 8 – Зависимость между удалением цветности (%) и дозой коагулянта PIX 318 для различных концентраций озона (ppm) при pH 7 и pH 9.

Из графиков можно видеть, что озонирование в сочетании с коагуляции с использованием железного коагулянта, как PIX 318 не дает каких-либо улучшений в процессе коагуляции воды. Таким образом, нет смысла использовать озонирование с коагуляцией, используя коагулянт на основе железа.

Выводы

Результаты исследований показывают, что озонирования перед коагуляцией положительно влияет на устранение цветности, что обусловлено наличием природных органических веществ и DOC, озонирование улучшает удаление NOM коагуляцией, а также уменьшить требуемую дозу коагулянта в два раза.

Низкие дозы озона позволяет контролировать разрыв молекулы гумуса, что позволит избежать снижения молекулярной массы, что может привести к ухудшению флокуляции в частности, и ухудшение удаления NOM в целом. Это означает, что низкие дозы озона показали улучшение для коагуляции. Использование дозы PAX коагулянта около

20 мкмоль Al/л позволяет снижать цветность до ~ 80% и ~ 70% с и без предварительного озонирования, соответственно, что означает, что озонирование уменьшает количество PAX коагулянта для достижения удовлетворительного удаления цвета.

После анализа данных исследований и литературных источников можно сделать вывод, что количество NOM со средними молекулярными массами возрастает при малых дозах озона, чем становиться более привлекательными для удаления коагуляцией из-за возможности озона одновременно соединять мелкие частицы и разрушать крупные, делая их более благоприятны и легче удаляемыми для коагуляции.

Но для коагулянта на основе железа понятно, что озонирование не дает каких-либо улучшений в процессе коагуляции воды. В дальнейших исследованиях можно получить более определенные результаты с использованием низкие дозы озона, а также более низких доз коагулянта.

Благодарность

Эта работа выполнена при поддержке Норвежского университета естественных наук проекта «Водная Гармонии» CPEA 2011/10002.

Использованная литература

Becker, W.C., O'Melia, C.R. (2001) Ozone: its effect on coagulation and filtration. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(4), 81-88

Bose, P. and Reckhow, D.A. (2006) The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research (in review).*

Chandrakantha, M. S, Honeymanb B. D., Amy G.L. (1996) Modeling the interactions between ozone, natural organic matter, and particles in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107(20): 321-342

Edwards. M., and Benjamin MM (1992) Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions Jour. AWWA 84(8), 63-72.

EikebrokkB., JuhnaT., MelinE., Østerhus S. (2007).Water treatment by enhanced coagulation – Operational status and optimization issues . Norway: TECHNEAU.

Hiltebrand, D.J., A.F. Hess, P.B. Galant, and C.R. O'Melia.1986 Impact of Chlorine Dioxide and Ozone Preoxidation on Conventional Treatment and Direct Filtration Treatment Processes. Conference proceedings, AWWA Seminar on Ozonation: Recent Advances and Research Needs, Denver, CO.

Mingquan Y., Dongsheng W., Baoyou S., Min Wang, You Yan (2007). Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. USA*: Chemosphere*.1695-1702.

Pin-Cheng Chang, Chin-Pao Huang (2009).Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation.USA: *Science of the Total Environment*. 5735-5742.

Purnendu B., David A. Reckhowb (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. USA: *Water Research*. 1516-1524.

Rebhun M and Lurie M (1993). Control of organic matter by coagulation and floc separation. Wat. Sci. Tech. 27 (110), 1-20

Schneider O.D. and Tobiason J.E., (2000). Preozonation effect on coagulation. Jour. AWWA, 92, (10), 74-87

Tobiason, J.E., J.K. Edzwald, O.D. Schneider, M.B. Fox, and H.J. Dunn.(1992) Pilot Study of the Effects of Ozone and Peroxone on In-Line Direct Filtration."Journ.AWWA.84 (12), 72-84

Wei, L. and Yong-Mei, L. (2004) Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(4), 121-128

Оценка эффективности ингибиторов осадкообразования в условиях моделирования охлаждающего водооборотного цикла

А. Д. Воробьев*, О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, Минск, Свердлова 13а, 220005
* e-mail: avorobiov@belstu.by; tel.: +375 29 551 37 22

Реферат

Проведены исследования стабильности водной системы в динамических условиях при различных коэффициентах упаривания (КУ) с использованием модельной лабораторной установки. Обосновано оптимальное значение КУ для исследуемой системы. Осуществлена оценка эффективности действия ингибиторов различных классов. Установлен синергизм ингибирующего действия композиций органофосфата с двухосновными карбоновыми кислотами.

Ключевые слова: Водооборотный цикл; осадкообразование; стабилизационная обработка воды; ингибитор; водоподготовка.

Введение

Технологический процесс стабилизационной обработки воды предусматривает введение реагентов для ингибирования осаждения солей жесткости и коррозии. В качестве реагентов-ингибиторов осадкообразования (далее – ингибиторов) широко используются органические фосфаты (органофосфаты – organophosphates): фосфоновые кислоты, фосфонокарбоксильные кислоты, аминоалкиленовыефосфоновые кислоты, эфиры фосфоновых кислот и органические поликислоты (Hosokawa, 1999; Cowan, 1976).

Классическая модель роста кристаллов (Гиббс, 1950; Вульф, 1952) включает несколько стадий: образование субмикроскопических зародышей твердой фазы (нуклеация), рост кристаллов и их агломерация. Ингибиторы препятствуют образованию зародышей и повышают «порог» пересыщения системы, замедляют рост кристаллов, воздействуют на их форму и размер, препятствуют агрегации.

Ингибитор адсорбируется на поверхности зародышей и блокирует их рост. Наблюдается пороговый, или субстехиометрический эффект, когда раствор находится в пересыщенном состоянии без образования осадка. Зародыши кристаллов, не достигшие критического размера, растворяются, а растущие кристаллы имеют искаженную кристаллическую структуру. Кристаллический осадок состоит из мелких частиц неправильной формы, который легко удаляется в виде мелкодисперсной взвеси. Наиболее высокую эффективность действия имеют ингибиторы, способные воздействовать на все стадии кристаллизации.

Влияние ингибиторов на кристаллизацию солей жесткости можно оценить различными методами (рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, электронная микроскопия и др.). Вопросам фундаментальных исследований кристаллизации и влияния на них химических соединений различной природы посвящено значительное количество научных публикаций (Tomson et al. 2003; Gunasekaran et al. 1997). Методы количественной оценки и сравнения эффективности ингибиторов практически не описаны в литературе и их выполнение является сложной задачей. Это обусловлено циркуляцией воды в замкнутом цикле с подпиткой и частичным удалением воды из цикла (продувка). В водооборотном цикле при

попеременном нагревании и охлаждении воды кристаллизация проходит в динамическом режиме, постоянно меняется концентрация солей жесткости.

Для оценки эффективности ингибиторов обычно используют метод определения остаточной концентрации накипеобразующих ионов в надосадочной жидкости через определенные промежутки времени, позволяющий косвенно оценить интенсивность процессов кристаллизации (Чаусов, 2008). Низкая точность метода обусловлена сложностью техники разделения раствора и осадка и возможным образованием комплексов между ингибитором и ионами кальция и магния.

Методы изучения кристаллизации карбонатов измерением pH, светопропускания, электропроводности системы или массы осадка (Lopez-Macipe et al., 1996; Gomez-Morales et al., 1996; Tantayakom, 2005; Chen et al. 2005) ограничены жесткими требованиями к условиям проведения эксперимента. Общим недостатком перечисленных методов является то, что они не моделируют условия водооборотных циклов.

В настоящей статье описан метод оценки эффективности ингибиторов, моделирующий динамические условия осадкообразования, учитывающий показатели водооборотного цикла: коэффициент упаривания, индекс Ланжелье, температуру, pH и др. Метод описан на примере использования ингибиторов органофосфатов.

Описание эксперимента

Для оценки эффективности ингибиторов в динамических условиях использована модельная лабораторная установка PMAC SCL-30P-2A (Великобритания) (рисунок 1). Методика эксперимента основана на определении давления в капиллярах теплообменника в результате образования накипи.

Рисунок 1 Модельная установка «PMAC SCL-30P-2A»

В капилляры установки (материал капилляра – нержавеющая сталь, диаметр 1.1 мм, длина 1 м, скорость подачи растворов 10 мл/мин) при постоянном объеме и расходе подаются растворы хлорида кальция, магния и гидрокарбоната натрия. После смешивания и нагревания растворов до 90 °C на внутренних стенках капилляра происходит образование карбоната кальция, что приводит к повышению давления в капилляре. На цифровом табло фиксируются сведения о дифференциальном давлении в капиллярах.

Программа автоматически записывает данные в созданный файл через установленные промежутки времени, которые выбираются и устанавливаются до начала процесса записи.

Интервал времени (τ), в течение которого образуется накипь в капилляре и увеличивается дифференциальное давление от нуля до определенной величины, использован в качестве показателя эффективности ингибирования осадкообразования. Данный показатель является относительной величиной и характеризует снижение скорости образования осадка в капилляре. Эффективность ингибитора и оптимальное значение его концентрации может быть оценено п о величине приращения давления в капилляре за определенный промежуток времени.

В качестве ингибиторов осадкообразования использовали следующие кислоты: оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ) аминотриметилфосфоновую (АТМФ) и адипиновую (АК) (Sigma-Aldrich). Параметры воды, используемой в экспериментах, при различных значениях коэффициента упаривания приведены в таблице 1.

Таблица 1 Параметры воды при различных значениях коэффициента упаривания

Коэффициент упаривания	**Щелочность, ммоль/л**	**Концентрация ионов, мг/л**		**pH**	**Индекс Ланжелье**
		Ca^{2+}	Mg^{2+}		
1.0	5.0	49.9	12.7	7.5	0.7
1.1	5.0	55.3	14.1	8.4	1.7
1.5	6.8	75.3	19.4	8.6	2.2
2.0	9.0	100.1	25.7	8.8	2.5
2.5	11.3	125.3	32.3	8.9	2.9
3.0	13.5	150.2	38.6	9.0	3.1
3.5	15.7	175.4	45.2	9.1	3.3

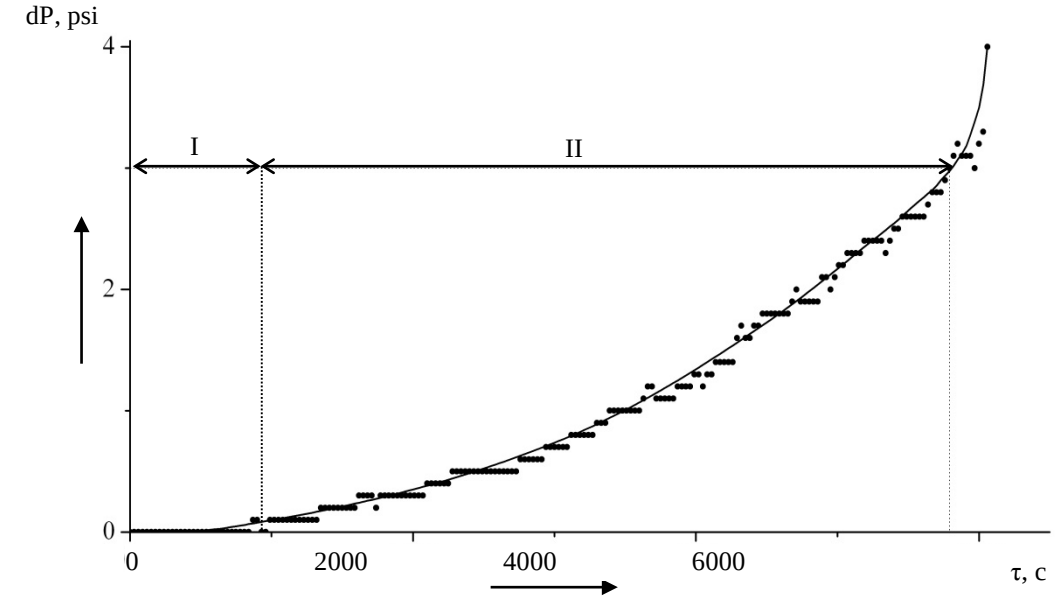
Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведены экспериментальные кривые зависимости изменения дифференциального давления (dP) во времени при непрерывной циркуляции модельной жидкости.

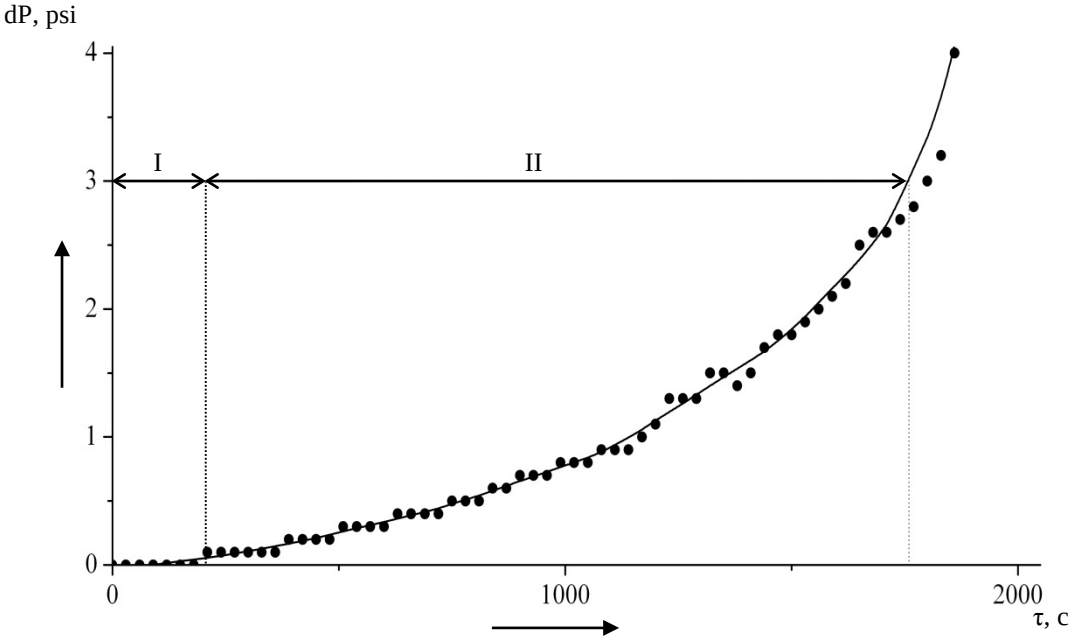
Можно выделить несколько участков: начальный (I стадия), на котором изменение давления не происходит, далее участок постепенного увеличения давления (II стадия) и, наконец, участок на котором наблюдается скачкообразный рост дифференциального давления.

Участок кривой без изменения давления характеризует стадию образования зародышей кристаллизации. Начало образования осадка на внутренних стенках капилляра сопровождается постепенным увеличением давления. Продолжительность данной стадии зависит от скорости роста кристаллов и степени диспергирования в системе. Последний участок резкого роста давления свидетельствует о полном зарастании капилляра осадком.

Как видно на рисунке 2, в модельной системе при коэффициенте упаривания 1.1 (LSI = 1.7) интервал времени до полного зарастания капилляра в 3 раза выше, чем в системе с КУ 3.0 (LSI = 3.1), причем характер этой зависимости при различных КУ не меняется, что свидетельствует о том, что механизм формирования и роста кристаллов остается неизменным, изменяется лишь скорость кристаллизации.



а



б

Рисунок 2 Зависимость давления от продолжительности осадкообразования при КУ = 1.1 (а) и 3.0 (б)

Повышение КУ от 3 до 3.5 приводит к интенсивному осадкообразованию практически с начального этапа циркуляции. Продолжительность безосадочного функционирования системы при росте коэффициента упаривания до значения 3.5 резко снижается – почти в 20 раз. В системе с высоким значением КУ практически исчезает участок без изменения давления, что свидетельствует о высокой скорости зародышеобразования и росте кристаллов. Характер зависимости продолжительности осадкообразования (τ) от значений индекса Ланжелье подтверждает полученные данные о состоянии системы и позволяет установить оптимальное значение коэффициента упаривания, равное трем (рисунок 3).

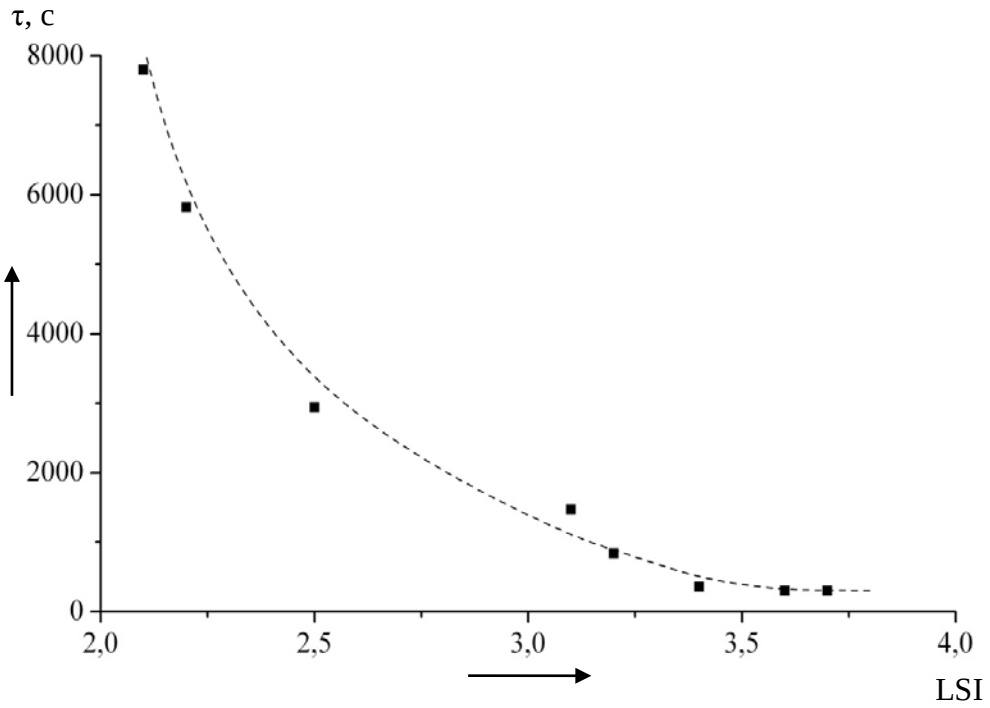


Рисунок 3 Зависимость продолжительности осадкообразования (τ) от значения индекса Ланжелье (LSI)

Эксперименты, проведенные на модельной установке, показали высокую эффективность ингибиторов накипеобразования на основе органических фосфатов в ограниченном диапазоне значений индекса Ланжелье (таблица 2). В системах с КУ 3.0 АТМФ и ОЭДФ увеличивают продолжительность осадкообразования в среднем в 2.8 раза по сравнению с контрольным опытом.

При равных концентрациях ОЭДФ, имеющей в составе две фосфонатные группы, менее эффективна, по сравнению с АТМФ, которая содержит три фосфонатные группы. В системе с pH 8–9 (pH водооборотных циклов) фосфонатные группы АТМФ и ОЭДФ диссоциируют и лишь одна фосфонатная группа остается частично недиссоциированной (Browning and Fogler, 1996; Wen et al., 2004). В связи с этим, несмотря на равную концентрацию, как по сухому веществу, так и по массе органического фосфора, АТМФ обладает большей эффективностью.

Адипиновая кислота практически не влияет на продолжительность осадкообразования. В связи с тем, что на поверхности кристаллов карбонатов находится слой поляризованных молекул воды, молекулы ингибиторов должны иметь сильно отрицательно заряженные функциональные группы, способные разрушить гидратную оболочку (Geffroy et al., 1999). Отсутствие ингибирующего действия в системе с АК объясняется тем, что энергия адсорбции карбоновой кислоты значительно ниже по сравнению с органофосфатами и для взаимодействия с поверхностью необходимо наличие 15 и более карбоксильных групп в молекуле (Weijnen and Van Rosmalen, 1985).

Как видно из таблицы 2, смеси АТМФ с адипиновой кислотой имеют одинаковую эффективность, как и АТМФ с концентрацией в 4 раза больше. Синергизм ингибирующего действия можно объяснить их взаимодействием со стабильными комплексами ионов кальция на поверхности зародышей. При этом двухосновные карбоновые кислоты способствуют растворению зародышей карбоната кальция с фосфонатом, и молекулы последнего высвобождаются для блокировки последующих активных центров роста поверхности.

Таблица 2 Влияние композиций органических фосфатов и карбоновых кислот на продолжительность стадий осадкообразования

Наименование и концентрация (мг/л) добавки	Продолжительность осадкообразования, мин					
	КУ = 1.1 LSI = 1.7 RI = 5.8			КУ = 3.0 LSI = 3.1 RI = 3.4		
	I ст.	II ст.	Общая	I ст.	II ст.	Общая
Контроль (без добавок)	16.5	83.5	100.0	3.5	26.5	30.0
АК (1 мг/л)	17.0	87.0	104.0	3.5	28.0	31.5
ОЭДФ (0.05 мг/л)	32.0	128.0	160.0	4.0	30.0	34.0
АТМФ (0.05 мг/л)	44.0	145.0	189.0	12.0	40.0	52.0
АТМФ (0.2 мг/л)	–	–	–	33.0	106.0	139.0
АТМФ (0.05 мг/л) + АК (0.5 мг/л)	109.0	261.0	370.0	33.0	86.0	119.0
АТМФ (0.05 мг/л) + АК (1.0 мг/л)	–	–	–	60.0	114.0	174.0

Этим объясняется увеличение продолжительности стадии зародышеобразования (I участок кривой), а также в некоторой степени стадии роста кристаллов (II участок кривой), поскольку двухосновные карбоновые кислоты способны также разрыхлять и растворять образовавшиеся отложения карбонатов.

Как показали наши исследования, синергизм ингибирующего действия наблюдается и для других дикарбоновых кислот: щавелевой, янтарной и глутаровой, однако является менее выраженным.

Таким образом, с использованием установки PMAC SCL-30P-2A была выполнена оценка стабильности модельной системы при различных значениях коэффициента упаривания. Доказано, что при увеличении коэффициента упаривания продолжительность осадкообразования уменьшается в равной степени, как для стадии зародышеобразования, так и для стадии роста и агломерации кристаллов. Установлено оптимальное значение коэффициента упаривания для выбранной модельной системы, равное 3.0. Результаты экспериментов показали высокую эффективность ингибиторов накипеобразования на основе органических фосфатов в пределах ограниченного диапазона значений индекса Ланжелье. При оптимальном значении коэффициента упаривания (3,0) органофосфаты (в частности, АТМФ и ОЭДФ) увеличивают продолжительность осадкообразования в среднем в 2,8 раза по сравнению с контролем; дикарбоновые кислоты (адипиновая) практически не влияют на продолжительность осадкообразования. Установлено, что для композиции органофосфата (АТМФ) с дикарбоновой кислотой (АК) при их соотношении 1 : 20 обладает характерно наличие эффекта синергизма, что обеспевает для указанной системы такую же эффективность ингибирующего действия, как АТМФ с концентрацией в 4 раза больше, чем в композиции.

Литература

Hosokawa T. *Kurita Handbook of Water Treatment.* 1999 Tokyo, Kurita Water Industries Ltd.

Cowan J.C. *Water-formed scale deposits*. 1976 Houston, Tex., Gulf Publishing Company.

Гиббс Дж.В. *Термодинамические работы.* 1950 Москва, Гостехиздат.

Вульф Ю.В., Млодзеевский А.Б *Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии* 1952 Москва, Гостехиздат.

Tomson M. B. et al. *Mechanisms of mineral scale inhibition* 2003 SPE production & facilities. Vol. 18, № 3. P. 192-199.

G. Gunasekaran et al. *Inhibition by phosphonic acids – an overview* 1997 Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 44, № 4. P. 248-259.

Чаусов, Ф.Ф. *Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильнопересыщенных растворов.* 2012 Химия и химическая технология. Т. 55, № 1. С. 32–37.

López-Macipe A., Gómez-Morales J., Rodriguez-Clemente *R. Calcium carbonate precipitation from aqueous solutions containing Aerosol OT*. 1996 J. of crystal growth. Vol. 166, № 1. – P. 1015-1019.

Gomez-Morales J. Torrent-Burgues J., Rodriguez-Clemente R., *Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions,* 1996 J. of crystal growth. Vol. 169, № 2. P. 331-338.

Tantayakom V. et al. *Scale inhibition study by turbidity measurement* 2005 J. of colloid and interface science. Vol. 284, № 1. P. 57-65.

Chen T., Neville A., Yuan M., *Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation–bulk precipitation and surface deposition* 2005 J. of Crystal Growth. Vol. 275, № 1, P. 1341-1347.

Browning, F. H., Fogler H. S., *Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates* 1996 Langmuir. Vol. 12, № 21. P. 5231–5238.

Wen R. et al. *Studies on Complexation of ATMP, PBTCA, PAA and PMAA with Ca^{2+} in Aqueous Solutions* 2004 Chemical Research in Chinese Universities. Vol. 20, № 1. P. 36-39.

Geffroy C. et al. *Surface complexation of calcite by carboxylates in water* 1999 J. of Colloid and Interface science. Vol. 211, № 1. P. 45–53.

Weijnen M.P.C., Van Rosmalen G.M. *Adsorption of phosphonates on gypsum crystals* J. of Crystal Growth. 1986. Vol. 79, № 1. P. 157–168.

Исследование качества поверхностных вод реки Сырдарья (в пределах Согдийской области Республики Таджикистан)

Разыков З. А, Шерматов Дж. Н., Ходжибаев Д. Д., Назаров Х.М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarrazykov@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, daler_8788@mail.ru

Тезисы

При развитии техносферы возрастает воздействие человека на гидросферу, в том числе за счет увеличения объема сброса промышленных сточных вод. Данная работа посвящена методам анализа качества поверхностных вод реки Сырдарья тяжелыми металлами на территории Республики Таджикистан.

В зоне формирования стока, качество поверхностной воды реки Сырдарья относиться к 1 и 2 классам чистоты (чистые воды), но по пути движения русловой и под русловой поток насыщается частицами горных пород, которые, растворяясь повышают минеральный состав чистой природной воды. Кроме того, орошение вносит существенное изменении в минеральный состав речной воды, но и в этом случае за пределами республики поверхностные воды протекают с минерализацией (среднемноголетные данные) доходящей до 0.6-0.85 г/л. Причем, большая минерализация относится к бассейнам реки Сырдарья (до 0.85 г/л) [1].

Изучая химико-биологические показатели качества воды Кайраккумского водохранилища М. М. Алибаевой [2] отмечается, что в первые годы образования водохранилища при его общем фоне олигосапробного водоема в большом количестве (до 400 экз/м^2) были представлены виды рода Tanypus (T.punctipennis. T.villipennis). Однако после 80-х годов прошлого века, в связи изменением статуса водохранилища от олиготрофии к эвтрофному, эти виды исчезли из состава макрозообентоса. Исходя из индексов сапробности индикаторных видов, дали эколого-биологическую оценку зон сапробности виды по участкам водохранилища. Река Сырдарья на место впадения в водохранилище относится к альфа-мезосапробной зоне (качество воды чистым), центральная часть водохранилища, относится к бета-мезосапробной (качество воды слабо загрязненной) и наиболее загрязненными водохранилища являются центральные и приплотинные участки.

Вода водохранилища по классификации О.А. Алексина [3] относится к сульфатному классу, так как имеет большую степень минерализации (720-1250мг/л).

На левом берегу к водохранилищу примыкаются притоки реки Исфаринка и другие «сезонные» ручьи. Все их привносные материалы оседают на дно Кайраккумского водохранилища.

В реку Сырдарья текут сбросные воды орошаемых территорий его бассейна: густонаселенные районы Ферганской долины (Узбекистан, Кыргызстан, Таджикистан), начиная от ниже течения реки Нарына до плотины Кайраккума. Поэтому в водохранилище попадают продукты химии, использованные в сельском хозяйстве, отходы крупнейших промышленных предприятий Ферганской долины [4].

Общая жесткость воды Кайраккумского водохранилища в течении сезона (с апреля по декабрь) колебались от 5.78 до 9.6 мг-экв/л. Её наибольшее показатели приходились на весенний период. Сумма ионов в среднем за год составляла 791.2 мг-

экв/л. Общая жёсткость воды в приплотинные участки Кайраккумского водохранилища на 30 % больше от ПДК (табл.2).

По мнению авторов работ [5], значительное содержание магния связано с его привносом из верховьев реки, а также накоплением его в водах Кайраккума. Значительное количество хлора в пробах может быть связано с застойными процессами, характерными для речных водохранилищ, то есть снижение уровня воды в период поливного сезона, развитием флоры и её загниванием при заполнении водохранилища в зимний период. Резкое увеличение содержания сульфата в воде может быть связано с процессами миграции подземными водами и привноса донного загрязнителя с территории сельскохозяйственных объектов Ферганской и Согдийской областей. Сухой остаток превышают ПДК.

Среди тяжелых элементов в реке Сырдарья присутствуют железо марганец, никель, хром и молибден.

Изучив, имеющие материалы, нами был выбран объектом исследования вода бассейна реки Сырдарья в пределах Согдийской области Таджикистана. Отбор проб воды для анализа осуществляли с помощью пробоотборника в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб» в емкости из полиэтилена объемом 0.5 куб.дм. Для определения растворенных металлов, пробы воды фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм, либо бумажным фильтром «белая лента» и подкисляли азотной кислотой до pH≤2.

Отобранные пробы переносили в кулер с замороженными охладителями и транспортировали пробы в лабораторию для проведения анализов. В случаях когда не было возможности проведения анализов сразу, пробы хранили в холодильнике при t=3-4^{0}C. Анализ проб в полевых условиях проводили с использованием прибора CyberScanPSD 650, а в лабораториях исследования проводились с использованием спектрометра AAnalyst 800. Результаты анализов обобщены в табл.1.

Таблица 1 Некоторые физические параметры проб воды бассейна реки Сырдарья в пределах Согдийской области Таджикистана

Пункты отбора	**Параметр**								
	pH	t, ^{0}C	ORP, mV	EC, mS	TDS, г/л	NaCl, г/л	R, кΩ	DO, %	DO, mg/l
Узб.-Тадж. Граница (TAJ-1)	8.0	26	-75.7	1.346	1.350	1.316	0.369	88	6.72
Кайраккум-начало вдхр. (TAJ-2)	8.1	26	-79.6	1.571	1.609	1.534	0.310	110	8.50
Кайраккум-плотина вдхр. (TAJ-3)	8.4	28	-100	1.363	1.418	1.334	0.352	85	6.84
Мост «Амон» (TAJ-4)	8.3	28	-88.9	1.440	1.465	1.395	0.340	130	10.15
Мост «Чумчук-Арал» (TAJ-5)	8.3	28	-91.3	1.377	1.450	1.350	0.346	99	7.66
Мост «Юбилейный»	8.2	28	-88.6	1.371	1.435	1.342	0.349	98	7.63

(TAJ-6)									
Мост «Ёва» (TAJ-7)	8.1	28	-81	1.385	1.471	1.342	0.344	86	6.67
Тадж. Узб. Граница (TAJ-8)	8.1	28	-82.8	1.391	1.553	1.360	0.327	90	6.67

Результаты анализов полученные нами показывают, что содержание тяжелых металлов таких, как мышьяк, свинец, кадмий и хром в исследуемой зоне находятся в пределах норм.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать выводы:

- общая жесткость воды реки Сырдарья (в пределах Согдийской области) на 30-300% выше от ПДК;

- сухой остаток и магний превышают ПДК в пробах № 1, 3, 4,8;

- в воде наблюдается значительное количество хлоридов, сульфатов, кальция;

- в составе воды нет превышения тяжелых элементов от санитарных норм.

-для более глубокого изучения, необходимо проведение комплексного анализа воды реки в привязке к её расходу и сезонного колебания, а также с учетом донного осаждения.

Таблица 2 Физико-химический состав воды в приплотинном участке Кайраккумского водохранилища [5]

№ п/п	**Наименование определений**	**Результаты определения**		**ПДК**
		мг-экв/л	Мг/л	
1	2	3	4	5
1.	Жесткость общая	9.6	-	
2.	Жесткость карбонатная	2.7	-	
3.	Жесткость некарбонатная	6.9	-	
4.	Запах	органики		Не более 2 баллов
5.	pH	7.0		6.0-9.0
6.	Хлориды	2.34	82.78	Не более 350 мг/л
7.	Сульфаты	8.25	396.0	Не более 500 мг/л
8.	Кальций	5.2	104.0	
9.	Магний	4.44	54.0	
10.	Окисляемость	-	0.48	
11.	Нитриты	-	Следы	
12.	Нитраты	-	10.0	Не более 45.0 мг/л
13.	Аммиак	-	Следы	
14.	Железо	-	0.04	Не более 0.3 мг/л
15.	Сухой остаток	-	1005.0	Не более 1000 мг/л
16.	CO_3^{2-}	0.1	3.0	
17.	HCO_3^-	2.7	164.7	
18.	Свинец	-	не обн.	Не более 0.03 мг/л
19.	Цинк	-	0.001	Не более 1.0 мг/л
20.	Медь	-	0.001	Не более 5.0 мг/л
21.	Мышьяк	-	Не обн.	Не более 0.05 мг/л
22.	Марганец	-	0.005	Не более 0.1 мг/л

23.	Калий	0.14	5.6	
24.	Натрий	3.08	71.0	
25.	Уран	-	0.082	
26.	Никель	-	0.01	
27.	Стронций	-	1.0	
28.	Хром	-	0.01	
29.	Молибден	-	0.003	Не более 0.25 мг/л
30.	Бериллий	-	Не обн.	Не более 0.0002 мг/л

Ключевые слова: Сырдарья; тяжелые элементы; ПДК; физико-химические показатели

Литература

Пачаджанов Д.Н., Патина Д.Л. Гидрохимия поверхностных вод Таджикистана. Часть 1. Реки и водохранилища. — Душанбе, НПИЦентра. 1999. - С.35-39

Алибаева М.М. Химико-биологические показатели качества **воды** Кайраккумского водохранилища. // Доклады АН Республики Таджикистан. 2003. Т.46. №11-12. - С.62-66

Алексин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоиздат. 1970. С.443

Муртазаев Х. Радиационно-экологические особенности природных сред Северного Таджикистана. - Худжанд: Нуримаърифат. 2011, С.65-66.

Хакимов Н., Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Муртазаев Х. Источники загрязнения реки Сырдарьи естественными и искусственными радионуклидами. // Доклады АН Республики Таджикистан 2005. Т.48. №9-10. -С. 18-23

Нормы радиационной безопасности (НРБ-2006) СП 2.6.1.001.06. Душанбе: Дониш. - 172 с.

Правильный отбор проб и пробоподготовка – гарантия получения достоверных результатов анализа воды

Разыков З. А, Шерматов Дж. Н., Ходжибаев Д. Д., Назаров Х.М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarrazykov@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, daler_8788@mail.ru

Тезисы

В последнее время охрана окружающей среды стала одной из актуальных задач общества. Для принятия эффективных мер в этом направлении необходимо иметь достоверный анализ среды. Данная работа посвящена методам отбора проб воды из реки Сырдарья и их подготовки для анализа в лабораторных условиях.

В системе охраны природы и здоровья населения, проблема контроля качества воды занимает особое место, определяющее место. Это обусловлено, в первую очередь, многочисленными фактами интенсивного загрязнения природных водоемов и источников водозаборов производственными стоками, содержащими опасные для здоровья людей соединения. Поэтому пробоотбор воды – важная стадия анализа, от которой зависит правильность аналитической оценки загрязнения воды, причем получаемые результаты ложатся в основу практических выводов. Приемы взятия проб воды должны обеспечить возможно более полное сохранение первоначального состава и предохранить пробу от возможных загрязнений. Погрешности, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя [1].

В нормативных документах (ГОСТ 24481, ГОСТ 17.1.5.05, ИСО 5667-2 и др.) определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения репрезентативных проб. Различные виды водоемов обуславливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае. Рассмотрим основные из них для нашего случая. Для определения влияния места сброса сточных вод и притоков, пробы отбирают выше по течению и в точке, где произошло полное смешение вод (рис.1).

Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, располагая на нужной глубине. Необходимо отметить, что качество воды в водоемах (как озерах, так и реках) носит циклический характер, причем наблюдается суточная и сезонная цикличность.

По этой причине ежедневные пробы следует отбирать в одно и то же время суток, а продолжительность сезонных исследований должна быть не менее 1 года, включая исследования серий проб, отобранных в течение каждого времени года. Это особенно важно для определения качества воды в реках, имеющих резко отличающиеся режимы - межень и паводок.

В воде протекают процессы окисления-восстановления, сорбции, седиментации, биохимические процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов и др. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться: нитраты – до нитритов или ионов аммония, сульфаты – до сульфитов; кислород может расходоваться на окисление органических веществ и т. п. соответственно могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус, цвет, мутность. Биохимические процессы можно замедлить, охладив воду до температуры 4-5^{0}С (в холодильнике). В наших случаях использовалось переносной холодильник (THERMOS).

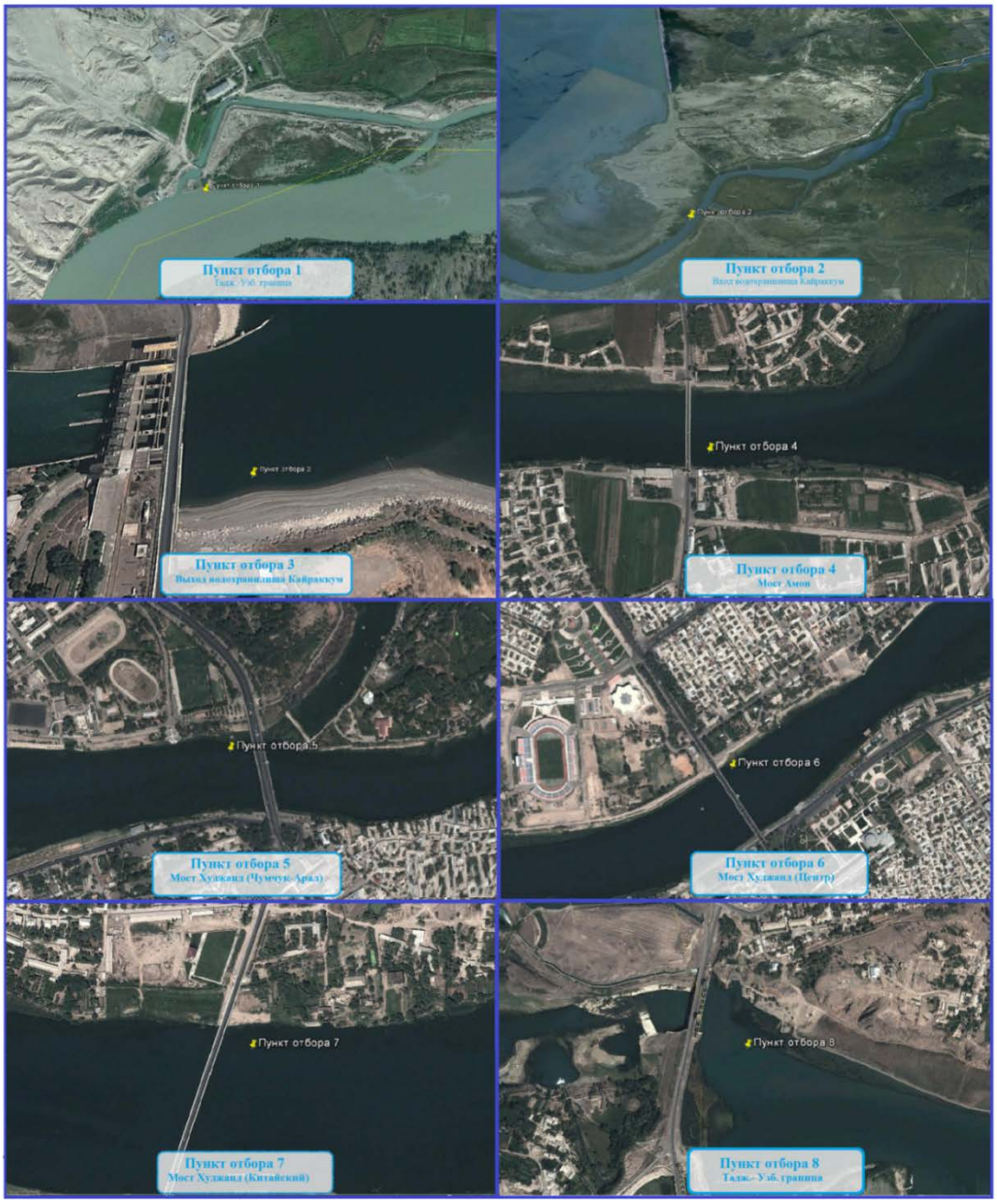


Рисунок 1 Пункты отбора проб

В зависимости от предполагаемой продолжительности хранения отобранных проб может возникнуть необходимость в из консервации. Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них воду консервируют, добавляя соответствующие химикаты в зависимости от определяемых компонентов. Следует иметь в виду, что ни консервация, ни фиксация не обеспечивает постоянства состава воды неограниченно долго.

Оно лишь сохраняют на определенное время соответствующий компонент в воде, что позволяет доставить пробы к месту анализа - например, в полевой лагерь, а при необходимости – и в специализированную лабораторию. В протоколах отбора и анализа проб обязательно указываются даты отбора и анализа проб.

Состав природных вод оценивается по физическим, химическим и санитарно-гигиеническим показателям. Для оценки качества отобранной нами пробы из природных вод в полевых условиях был использован прибор CyberScan PSD 650. Результаты полевых измерений проб обобщены в табл.1.

Таблица 1 – Некоторые физические параметры проб воды бассейна реки Сырдарья в пределах Согдийской области Таджикистана

Пункты отбора	Параметр								
	pH	t, ^{0}C	ORP, mV	EC, mS	TDS, г/л	NaCl, г/л	R, кΩ	DO, %	DO, mg/l
Узб.-Тадж. Граница (TAJ-1)	8.0	26	-75.7	1.346	1.350	1.316	0.369	88	6.72
Кайраккум-начало вдхр. (TAJ-2)	8.1	26	-79.6	1.571	1.609	1.534	0.310	110	8.50
Кайраккум-плотина вдхр. (TAJ-3)	8.4	28	-100	1.363	1.418	1.334	0.352	85	6.84
Мост «Амон» (TAJ-4)	8.3	28	-88.9	1.440	1.465	1.395	0.340	130	10.15
Мост «Чумчук-Арал» (TAJ-5)	8.3	28	-91.3	1.377	1.450	1.350	0.346	99	7.66
Мост «Юбилейный» (TAJ-6)	8.2	28	-88.6	1.371	1.435	1.342	0.349	98	7.63
Мост «Ёва» (TAJ-7)	8.1	28	-81	1.385	1.471	1.342	0.344	86	6.67
Тадж. Узб. Граница (TAJ-8)	8.1	28	-82.8	1.391	1.553	1.360	0.327	90	6.67

Физические показатели – температура, содержание взвешенных веществ, цветность, запах и привкус. Температура подземных вод относительно стабильна в течение года: 8-12 ^{0}C, а поверхностных вод колеблется по сезонам года в интервале 0.1 +30^{0}C. Прозрачность и мутность характеризуют наличие в воде взвешенных веществ. Цветность воды обусловлена присутствием органических веществ.

Далее качество воды нами были изучены с методом атомно-абсорбционного анализа с использованием спектрометра AAnalyst 800.

Атомно-абсорбционный анализ достаточно близок к методам традиционной мокрой химии, поскольку определение содержания элементов чаще всего ведется из растворов, что предусматривает во многих случаях предварительную химическую подготовку проб. Однако, в отличие от большинства химических методов, атомно-абсорбционная спектрометрия имеет очень высокую селективность. Поэтому практически редко требуется отделение сопутствующих элементов, так как их присутствие обычно не вызывает заметной систематической погрешности при определении. Это связано с тем, что число используемых абсорбционных спектральных линий невелико, и они обладают очень малой шириной, порядка 10^{-3} -10^{-2}нм. В результате этого возможность взаимного наложения спектральных линий различных элементов очень мала. Поэтому процедура подготовки образцов к анализу существенно

проще, чем для обычных методов «мокрой» химии, и редко требуют по времени аналитических операций.

Современная техника атомно-абсорбционного анализа, реализуя гибкость метода, позволяет устанавливать содержание элементов в широком интервале концентраций:

-в пламени - от десятитысячных долей процента до десятков массовых процентов;

- в электротермических атомизаторах нижняя граница определяемых массовых долей для многих элементов составляет 10^{-6} - 10^{-4}% масс., верхняя – до диапазона пламенных определений.

Метод успешно применяется для анализа как легко растворимых металлов и сплавов, так и для объектов, которые достаточно трудно перевести в раствор.

Использование электротермической атомизации позволяет понизить на 1-2 порядка пределы обнаружения элементов по сравнению с пламенем, сохраняя достаточно высокую воспроизводимость результатов анализа. Рещаюшим фактором, определяющим правильность и воспроизводимость результатов атомно-абсорбционного анализа, является стабильность свойств поглощающего слоя атомных паров. Результаты анализов проб на некоторые тяжелые металлы спектрометром AAnalyst 800 обобщены в табл.2.

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов в составе воды реки Сырдарья

Пункты отбора	**Элементы, мкг/л**			
	Cr	**As**	**Cd**	**Ni**
Узб.-Тадж. Граница (TAJ-1)	0.68	1.22	0.03	0.82
Кайраккум- начало вдхр. (TAJ-2)	0.96	1.65	0.01	0.26
Кайраккум- плотина вдхр. (TAJ-3)	0.40	1.75	0.07	0.93
Мост «Амон» (TAJ-4)	0.36	1.35	0.02	0.30
Мост «Чумчук-Арал» (TAJ-5)	0.39	1.98	0.02	0.08
Мост «Юбилейный» (TAJ-6)	0.44	1.8	0.008	0.08
Мост «Ёва» (TAJ-7)	0.49	1.49	0.01	0.19
Тадж. Узб. Граница (TAJ-8)	0.6	1.85	0.03	0.87

Ключевые слова: пробоотбор; методы; анализы; Сырдарья.

Литература

Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А.Карпов, А.П.Савостин.-М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.-243 с.

Пламенный и электротермический атомно-абсорбционный анализ с использованием спектрометра Aanalyst 800 /учебное электронное текстовое издание подготовлено кафедрой «Физико-химические методы анализа» - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГГУ –УПИ, 2006

Изучение окислительно-восстановительного потенциала воды реки Сырдарья

Разыков З. А, Юнусов М.М., Шерматов Дж. Н., Ходжибаев Д. Д.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarrazykov@mail.ru, yunusov2001@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, daler_8788@mail.ru

Тезисы

Окислительно -восстановительный потенциал (ОВП) является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. При измерениях в электрохимии величина этой разности обозначается как Eh и выражается в милливольтах-mV. Чем выше концентрация компонентов, способных к окислению, к концентрации компонентов, могущих восстанавливаться, тем выше показатель ред-окс потенциала. Такие вещества, как кислород и хлор, стремятся к принятию электронов и имеют высокий электрический потенциал, следовательно, окислителем может быть не только кислород, но и другие вещества (в частности, хлор), а вещества типа водород, наоборот, охотно отдают электроны и имеют низкий электрический потенциал. Наибольшей окислительной способностью обладает кислород, а восстановительной — водород, но между ними располагаются и другие вещества, присутствующие в воде и менее интенсивно выполняющие роль либо окислителей, либо восстановителей. Значение окислительно-восстановительного потенциала для каждой окислительно-восстановительной реакции может иметь как положительное, так и отрицательное значение.

В природной воде значение Eh колеблется от -400 до +700 мВ, что определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов. В условиях равновесия значение ОВП определенным образом характеризует водную среду, и его величина позволяет делать некоторые общие выводы о химическом составе воды. Окислительные процессы понижают показатель кислотно-щелочного равновесия (чем выше ОВП-rH, тем ниже pH), восстановительные – способствуют повышению pH. В свою очередь показатель pH влияет на величину ОВП. (рисунок 1).

В целях изучения ОВП нами были проведены анализы воды реки Сыр - дарья на участке Ашт-Бекабад (территория Согдийской области). Для получения достоверных результатов использовалось мультизмеритель CyberScan PCD 650.

Результаты анализов показали, что ОВП по месяцам имеют следующие значения: март: -89mV, апрель: -89mV, май: -92mV, июнь: -97mV, июль: -95mV, август: -100mV, сентябрь: -104mV, октябрь: - 96mV, ноябрь: -98mV. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры	TAJ 1	TAJ 2	TAJ 3	TAJ 4	TAJ 5	TAJ 6	TAJ 7	TAJ 8
pH	7.90	8.06	8.33	7.83	8.33	8.37	8.38	7.99
Окисл. Восст. Потен., mV	-94	-100	-114.9	-90.8	-113.7	-115	-116.2	-95.8

Ежемесячные изменения происходящие с марта по ноябрь месяц имеет цикличный характер: увеличение по март – сентябрь, уменьшение с октября по март. Сопоставление аналогичных исследований по годам даёт основание для вывода, что летние месяцы в период интенсивного использования воды для сельхоз нужд приводит

к увеличению ОВП и начиная с осенних месяцев до второй половины весны и летние месяцы величина ОВП уменьшается.

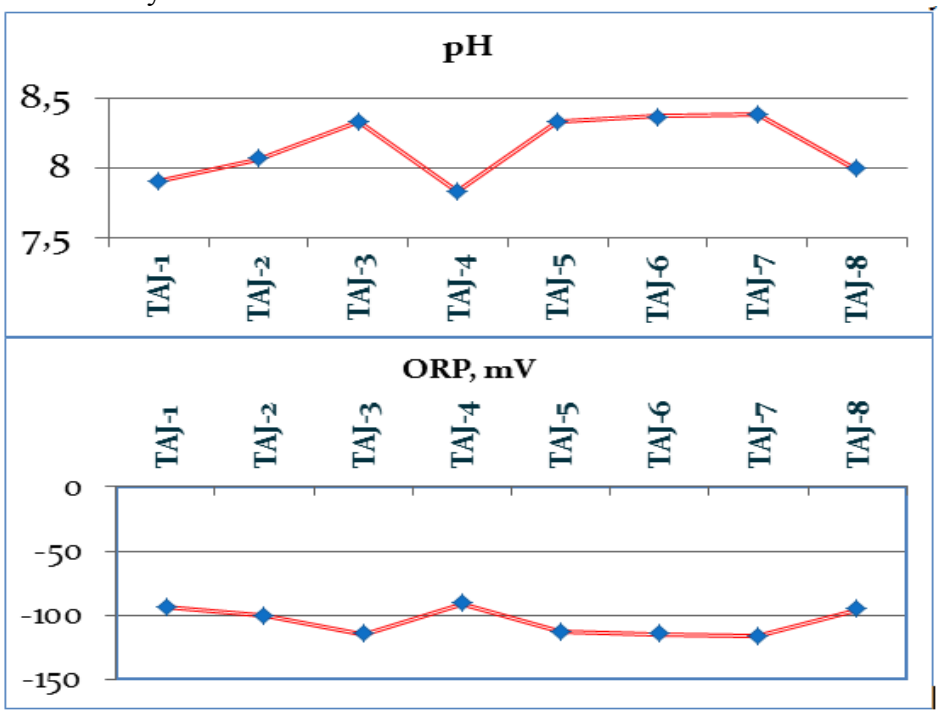


Рисунок 1 Значение mV по каждым пунктам

Ключевые слова: Сырдарья; окислительно-восстановительный потенциал; pH; анализ.

Литература

Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Теория и практика. — Л.: Химия. 1984

Эткинс П. Физическая химия. Т. 1 — М.: Мир, 1980

Шульц М. М., Белюстин А. А. Писаревский А. М., Никольский Б. П. Стеклянный электрод, чувствительный к изменению окислительного потенциала. // ДАН СССР. 1964. Т. 154. № 2. С. 404—406

Онлайн-справочник стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (http://www.chem-astu.ru/science/reference/potentials/)

Определение содержания молибдена и меди в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Разыков З. А, Ходжибаев Д. Д., Шерматов Дж. Н., Юнусов М. М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarrazykov@mail.ru, daler_8788@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, yunusov2001@mail.ru

Тезисы

В современной аналитической практике самым распространённым селективным методом определения элементов является атомно-абсорбционный анализ. Современные атомно-абсорбционные спектрометры оснащенные двумя методами, в сочетании пламенного и электротермического метода, позволяют определять содержание и следы элементов в образцах. [2]

Наиболее высокой чувствительностью отличается атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС), которая позволяет определять элементы на уровне (10^{-9} – 10^{-12}) г. Значительное улучшение пределов обнаружения в графитовой кювете по сравнению с пламенем обеспечивается совместным действием следующих основных факторов:

- Локализация атомных паров в ограниченном пространстве графитовой трубки;
- Весь дозируемый в электротермический атомизатор объем пробы участвует в формировании сигнала;
- Инертная атмосфера атомизатора, предотвращающая связывание аналита в трудноразложимые оксидные соединения; [1]

При разработке аналитического метода определения аналита в конкретной матрице необходимо прежде всего выбрать оптимальные аппаратурные параметры атомно-абсорбционного спектрометра. Электротермическая графитовая печь может генерировать температуру для атомизации свыше 2600 ^{0}C (AAnalyst 800). [3]

Современные графитовые электротермические атомизаторы имеют возможность программирования ряда параметров, включая температуру, время, скорость повышения температуры. В используемом нами приборе во время работы печи на дисплее можно видеть выбранные параметры, а также в графическом представлении изменение поглощения со временем в течении любого выбранного участка температурного цикла. [1].

В программном обеспечении атомно-абсорбционных приборов (в нашем примере прибор AAnalyst 800) обязательно заложена процедура проверки характеристической массы определяемого элемента.

Температура атомизации и скорость нагрева атомизатора от температуры озоления до температуры атомизации влияют на чувствительность анализа. Оптимальная температура обычно, для элементов в водной матрице должна быть минимальной температурой, дающей максимальную абсорбцию. Время и температура атомизации для некоторых труднолетучих элементов, таких как стронций, ванадий, титан и молибден являются важными параметрами для минимизации эффектов памяти. [2]. В случае, если определяемый элемент не полностью испаряется и удаляется в течении стадии атомизации, в результате возможно увеличение сигнала при последующей атомизации. Повышение температуры атомизации влияет на пик абсорбции но тем временем уменьшает жизнь графитовых кьювет.[4]

Было исследовано влияние температуры атомизации на абсорбцию элемента молибдена и меди электротермическим методом на приборе AAnalyst 800. В программном обеспечении прибора заложена процедура проверки характеристической массы и рекомендуемые параметры температур для молибдена, меди и других элементов.

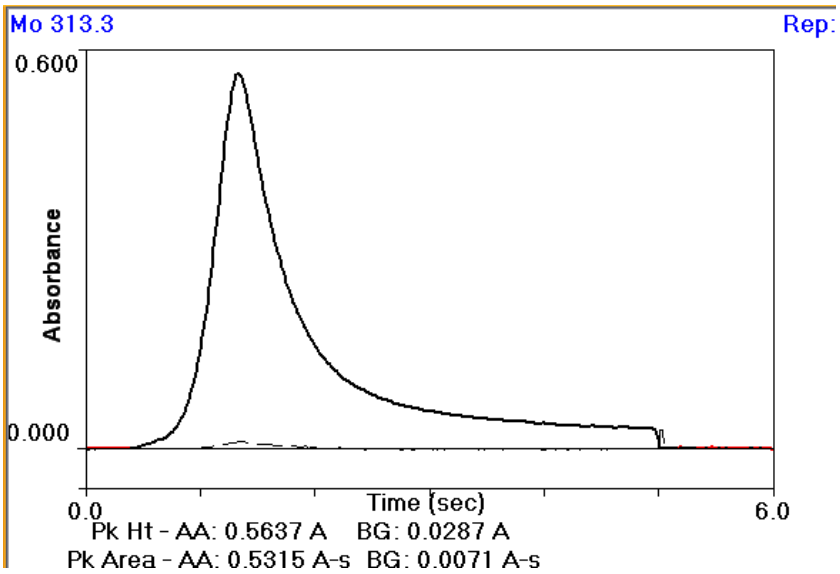
Таблица 1

Длина волны, ƛ нм	**Температуры ^{0}C**		**m_0 pg**	**Чувствительность**		**Rollover, Абс.**
	пиролиз	атомизация		мкг/л	А-с	
313.3	1500	2450	12	20	0.15	1.80

В таблице указано, что при рекомендуемых параметрах программы анализа на графитовой печи для концентрации 20 мкг/л должно получится 0,15 Абсорбции. Так как условия использования прибора не везде одинаковы абсорбция может отклониться на ± 20% от рекомендуемых значений. Это можно вычислить самому или воспользоваться калькулятором вложенной в меню ПО WinLab32 из программы: Analys > Characteristic mass и в появившемся окне указать концентрацию проверяемого раствора.

В результате проверки стандартного раствора концентрацией Mo 100 мкг/л с использованием рекомендованной программой печи (табл. 1) получена Абсорбция:

Рисунок 1 Пик на 100 мкг/л до изменения программы печи на методе



После этого с помощью вкладки Analys > Characteristic mass (программного обеспечения WinLab32 V7.0) была проверена характеристическая масса.

Видно, что отклонение от рекомендуемых значений не удовлетворяет вышесказанным условиям (Abs ± 20%); 16.6 pg-12pg=4.6; 4.6/12pg = 0,38 то есть отклонение составляет 38 %. Кроме того, как видно на рис. 1 график в конце атомизации не пересекает абциссу, это означает что не весь аналит атомизируется и

некоторое количество остается в графитовой печи создавая эффект памяти, что сказывается при следующих абсорбциях.

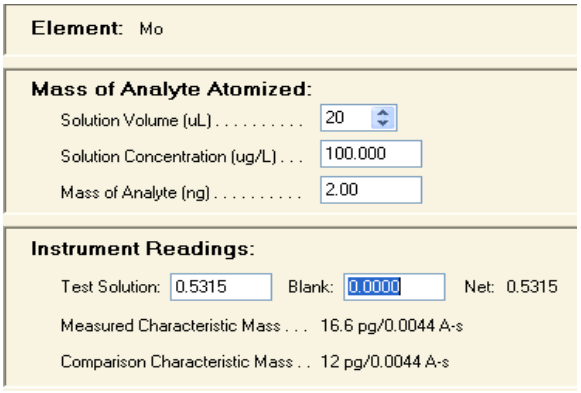


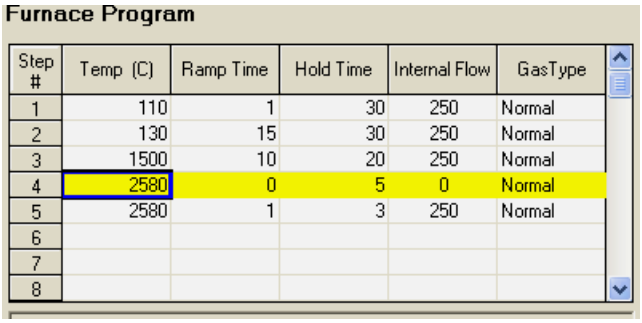
Рисунок 2 Проверка характеристической массы.

Исходя из этого был изменена программа печи на:

Таблица 2

Длина волны, ƛ нм	**Температуры ^{0}C**		**m_0 pg**	**Чувствительность**		**Rollover, Абс.**
	пиролиз	атомизация		мкг/л	А-с	
313.3	1500	2580	12	20	0.15	1.80

Она в мониторе выглядит таким образом:



Step #	Temp (C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	GasType
1	110	1	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	1500	10	20	250	Normal
4	2580	0	5	0	Normal
5	2580	1	3	250	Normal
6					
7					
8					

Рисунок 3 Программа графитовой печи

После был получен график:

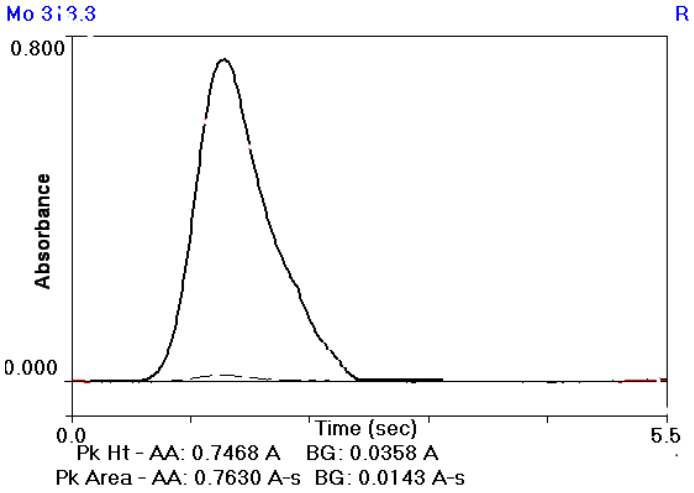


Рисунок 4 Пик на 100 мкг/л после изменения программы печи на проводимом методе

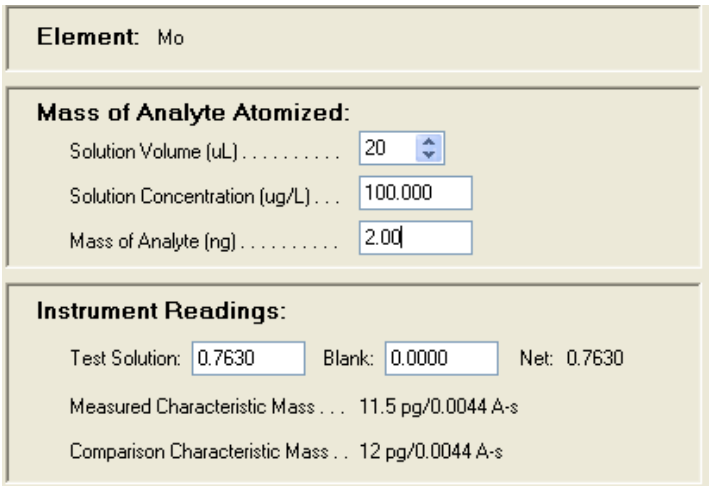


Рисунок 5 Проверка характеристической массы с помощью программы.

По расчетам характеристической массы удовлетворяет рекомендованным условиям: (Abs ± 20%).

11.5 pg-12pg= -0.5 pg

-0.5pg/12pg = - 0.042

То есть Abs = -4.2 %, что вполне соответствует рекомендованным условиям для проведения калибровки и в последующем выполнении анализов образцов проб для определяемого элемента Mo. В результате удалось получить абсорбцию при изменении программы печи из создаваемого метода. Таким образом, был получен метод определения Mo в пробах электротермическим способ на атомно-абсорбционном приборе AAnalyst 800.

При определении микроколичеств меди в различных объектах широко применяется метод ЭТААС, благодаря низкому пределу определения, точности и ускоренного анализа.

Однако, прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микрограммовых количеств элементов в природных водах затруднено из-за вмешающего влияния сопутствующих компонентов. Для устранения этого влияния

применяются различные подходы, такие как модификация матрицы с помощью нитрата палладия и нитрата магния (для определения содержания меди 5 мкг/л Pd(NO3)2+3мкг/л (Mg(NO3)2) в 10 мл деионизированной воды с проводимостью 18 мОм). Кроме того, эти модификаторы используются для повышения температуры озоления проб в графитовую печь атомизатора, перед введением в нее аликвотной части подготовленной пробы, добавляется модификатор, приготовленный в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя прибора. При этом данную процедуру проводят и при градуировке прибора.

Допускается добавлять модификатор матрицы непосредственно в анализируемые пробы, соответствующие градуировочные растворы и в холостую пробу. Нами изучено электротермическое атомно-абсорбционное определение меди в реке Сырдарья.

Основной раствор меди 25 мкг/л в 0.5 %-ном растворе азотной кислоты марки ОСЧ бы подготовлен из растворов стандартных образцов компании Fluka с концентрацией 1000 мг/л.

В качестве объектов исследования была выбрана вода реки Сыр - дарья. Измерения проводились на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-800 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором «графитовая печь THGA» с автодозатором AS-800. Были использованы графитовые кюветы с пиролитическим покрытием, спектральную лампу с полым катодом фирмы “Perkin Elmer”. В качестве защитного газа применялись высокочистый аргон. Атомное поглощение измерялись по резонансной линии меди 324.8нм при ширине щели 0.7 нм.

Анализируемые растворы в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводилась в графитовую печь и проводилась термическая обработка по заданной программе: высушивание 30 сек. при 110 ^{0}C, озоление 10 сек. при 700 ^{o}C, атомизация 5 сек. при 2000-2300 ^{o}C.

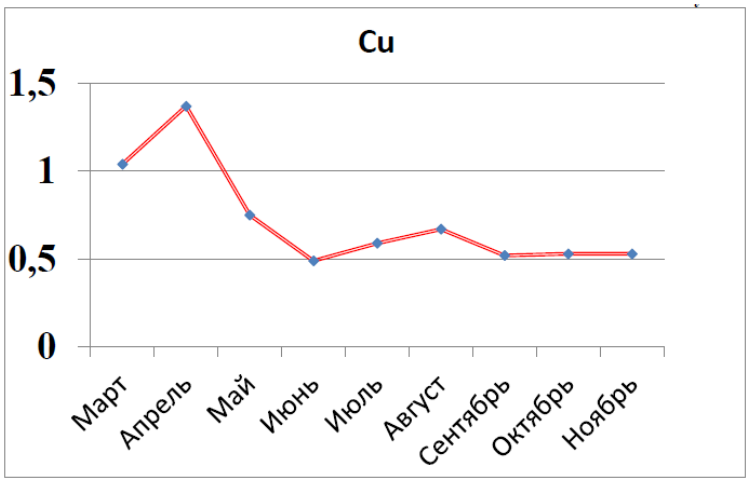


Рисунок 6 Средние значения результатов анализа на содержание меди.

Измеряемые образцы вод перед определением подкислялись путем добавления 0.5 %- азотной кислоты по объему образца.

Для проверки правильности результатов измерения содержания меди в воде реки Сырдарья использовались сертифицированные стандартные образцы EnviroMAT.

Средние значения результатов анализа на содержание катионов меди в пробах воды реки Сырдарья по месяцам приведены на рисунке 6 (значения в мкг/л)

Ключевые слова: ЭТААС; молибден; медь; метод; AAnalyst 800

Литература:

Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. -784с.

Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие/ Под ред. Л Г. Подуновой. М.: ПАИМС, 1999. -220 с

AAnalyst 800. Atomic Absorption Spectrometer/User's Guide. USA.: Perkin Elmer,

The THGA Graphite furnace: Techniques and recommended Conditions./ USA.: Perkin Elmer

Подготовка проб проточной воды для определения ее качества

Разыков З. А, Юнусов М. М., Шерматов Дж. Н., Ходжибаев Д. Д.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarrazykov@mail.ru, yunusov2001@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, daler_8788@mail.ru

Тезисы

Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше влияет на их обеспечения водой. В современных условиях вода является главным фактором, определяющим устойчивость экономики любого государства. Республика Таджикистан обладает богатейшими запасами водных и гидроэнергетических ресурсов регионального масштаба.
В системе охраны природы и здоровья населения, проблема контроля качества воды занимает определяющее место. Это обусловлено в первую очередь ухудшением состояния водных ресурсов, бесконтрольной хозяйственной деятельностью в водоохранных полосах и зонах поверхностных источников и подземных вод.
Для получения достоверных данных показателей химического состава поверхностных, природных и сточных вод имеет важное значение место и методы отбора проб.

Следует отметить, что для определения химического состава чаще всего начинают с отбора и подготовки проб к анализу. Даже тщательно измеренные аналитические сигналы прецизионных приборов не дают правильную информацию о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или пробоподготовка анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу лимитирует надежность и, в целом, качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.

Погрешность при отборе проб и пробоподготовке часто определяет общую ошибку определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов. В свою очередь отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализируемого объекта, но и от способа измерения сигнала аналитического прибора. Приемы и порядок отбора проб настолько важны при проведении химических анализов, что обычно предписываются Государственным стандартом.

Объектом нашего исследования является вода реки Сырдарья на территории Согдийской области начиная от входа с территории Республики Узбекистан в Аштский район до выхода с территории Республики Таджикистан в г. Бекабад.

Необходимо отметить, что различные виды водных объектов требуют некоторые особенности при отборе проб. Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притоков, пробы следует отбирать выше по течению и точке, где произошло полное смешивание воды. С учетом того, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, 3÷5 м от края берега, располагая на нужной глубине.

Образцы проб воды следует отбирать в чистой емкости, приготовленные из нейтральных материалов которые не должны входить в реакцию с пробой, чтобы не изменить ее состав.

Пробоотбор проводился ежемесячно в течение двух лет с восьми точек реки Сырдарья. Для экспресс определения pH, температуры, окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности, сопротивления, растворенного кислорода и TDS (общая солоноватость) был применен полевой прокалиброванный мультизмеритель CyberscanPCD-650.

Перед отбором проб сосуды предназначенные для этой цели, ополаскивались не менее трех раз отбираемой водой, отобранная проба фильтровалась через мембранный фильтр, для консервации в пробу добавлялись 5 мл HNO_3 на литр, тщательно перемешивались для равномерного распределения консерванта по всему объему, закрывались пробкой, так же ополоснув не менее трех раз отбираемой водой. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляли воздух в объеме 5-10 мл.

Емкости для проб воды отмечались стандартным методом. Отобранные пробы размещается кулер с замороженными охладителями и транспортируется в лабораторию для анализа. В таблице 1 приведены данные по консервации проб неорганическими кислотами.

Таблица 1 Консервация проб

№	Объект исследования	Действия по консервации проб
1	Хром а) определение общего содержания хрома б) раздельное определение хрома (III) и хрома (VI)	а) Консервируется. Прибавляется 5 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 [1] на 1 л пробы б) Не консервируется. К анализу приступают как можно раньше в день отбора пробы
2	Никель	Консервируется. Прибавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 на 1 л пробы
3	Медь	Консервируется: а) прибавляется 5 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 на 1 л пробы; б) прибавляется 5 мл соляной кислоты (1:1) по ГОСТ 3118-77 [2] на 1 л пробы
4	Цинк	Консервируется. Прибавляется 1 мл концентрированной серной кислоты по ГОСТ 4204-77 [3] на 1 л пробы
5	Мышьяк	Консервируется. Прибавляется 5 мл концентрированной соляной кислоты по ГОСТ 3119-77 на 1 л пробы
6	Молибден	В соответствии с ГОСТ 18308-72 [4] пробы не консервируется, срок между отбором и анализом должен быть возможно более коротким
7	Кадмий	Консервируется. Прибавляется 5 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 на 1 л пробы
8	Свинец	Консервируется. В соответствии с ГОСТ 18293-72 прибавляется 3 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 или ледяной уксусной кислоты по ГОСТ 6175 на 1 л воды
9	Ртуть	Консервируется. Прибавляется 1 мл концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 4461-77 на 1 л пробы

На основании предложенной методики пробоподготовки проанализированы катионы металлов Cu, Zn, Pb, Cd, Mo, As, Ni, Cr, Hg Атомно-абсорбционным методом на приборе марки AAS-800 в лаборатории Горно-металлургического института

Таджикистана, а также в аналитической лаборатории НПЦ «Технология» ГП Востокредмет. Полученные данные в независимых лабораториях свидетельствуют о хорошей сходимости результатов. Результаты исследования показали, что концентрации этих тяжелых металлов в воде ниже ПДК. Речную воду можно использовать для сельскохозяйственных и технических нужд.

Ключевые слова: Пробоподготовка; ГОСТ; закрепление; консервация.

Литература

www.complexdoc.ru/pdf/ГОСТ%204461-77/gost_4461-77.pdf

www.gosthelp.ru/gost/gost32959.html

http://www.complexdoc.ru/lib/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%204204-77

www.gosthelp.ru/gost/gost42193.html

Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А.Карпов, А.П.Савостин.-М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.-243 с.

Применение новых технологий для очистки сточных вод от фосфора и азота

Мижгонаи С., Ходжибаев Д.Д.*, Саидов А. М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
*E-mail: daler_8788@mail.ru; тел: +992 92 778 23 78

Тезисы

Вода - ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Для многих живых существ она служит средой обитания.

Так как большая часть воды после ее использования для хозяйственно-бытовых нужд возвращается в реки в виде очищенных сточных вод, а дефицит пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой; появляется настоятельная необходимость в доочистке сточных вод от соединений азота и фосфора.
Все более возрастающие потребности промышленности и сельского хозяйства в воде заставляет искать разнообразные средства для решения этой проблемы.
На современном этапе определяются основные направления рационального использования водных ресурсов: более полное использование и расширенное воспроизводство ресурсов пресных вод; разработка новых технологических процессов, позволяющих предотвратить загрязнение водоемов и свести к минимуму потребление свежей воды.

Для очистки сточных вод от загрязнений, необходимо произвести комплекс мероприятий по удалению загрязнителей, содержащихся в бытовых и промышленных сточных водах.

В случае, превышения содержания загрязнителей при сбросе очищенных сточных вод в водоемы предельно допустимой концентрации требуется доочистка сточных вод от них. Предельно допустимая концентрация и лимитирующий показатель вредности соединений фосфора и азота приведены в СанПиН 4630–88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.

Среди существующих способов очистки сточных вод от соединений азота лидирует биологический способ, который как один из наиболее выгодных и эффективных методов очистки, рассмотрен в данной работе.

Степень загрязнения сточных вод оценивается концентрацией, т. е. массой примесей в единице объема в мг/л или г/м^3.Соединения азота и фосфора поступают на очистные сооружения преимущественно в виде аммонийного азота, азота нитратов, азота нитритов и азота, связанного в органических соединениях. В сточных водах рыбоперерабатывающих комплексов, концентрация общего азота составляет от 50 до 60 мг/дм^3 и может изменяться в зависимости от происхождения сточных вод. Соотношение массовых концентраций различных форм азота не является постоянным и зависит от стадии переработки сточных вод. В процессе транспортировки сточных вод на городские очистные сооружения уже начинается изменение состава. В частности, органическое соединение карбамид (мочевина), содержащийся в хозяйственно-бытовых сточных водах, в результате взаимодействия с бактериями распадается с образованием аммоний-иона (процесс аммонификации). Соответственно, чем протяженнее канализационная сеть, тем глубже протекает данный процесс.

Содержание аммоний-иона на входе в городские очистные сооружения может составлять от 20 до 50 мг/дм^3.

Содержание нитрат-ионов на входе в очистные сооружения невелико, большое количество нитратов (до 50 мг/дм^3 и выше) образуется за счет преобразования аммонийного азота в процессе нитрификации. В городских сточных водах содержание нитрит-ионов незначительно (в большинстве случаев менее 1 мг/дм^3), так как нитрит-ион обычно не образует стабильных азотных связей и появляется на канализационных очистных сооружениях в качестве «промежуточной фазы» при переходе к нитрат-иону..

Глубокая очистка сточных вод может исключить попадание N и P в водоемы, поскольку при механической очистке содержание этих элементов снижается на 8-10%, при биологической-на 35-50 % и при глубокой очистке на 98-99 %.

При концентрации фосфора в воде водоема менее 0,001 мг/л эвтрофикация не наблюдается. Величина допустимой концентрации фосфора в сточных водах зависит от разбавления сточных вод в водоеме, фоновой концентрации в нем фосфора, наличия прочих источников фосфатов в сточной воде и обычно принимается равной 0,01-0,1 мг/л.

Основным источником фосфора в производственных сточных водах являются синтетические ПАВ. Концентрация фосфора в таких сточных водах может быть различной в зависимости от назначения воды в промышленности. Большая часть фосфора находится в сточной воде в растворенном состоянии.

Лучшим реагентом для химико-биологического извлечения фосфора считается сернокислый алюминий. При использовании этого коагулянта помимо удаления фосфора достигается более полное удаление бактерий, чем при применении других коагулянтов. При этом величина pH остается в пределах нормы для биологической очистки сточных вод.

Опыты показали, что доза реагента зависит от начальной концентрации фосфора в сточных водах. При содержании фосфора до 10 мг/л необходимая доза реагента должна отвечать соотношению Al: P =1 : 1, при содержании фосфора в исходных сточных водах более 10 мг/л доза реагента должна быть увеличена в 1,5 раза.

С увеличением концентрации фосфора в поступающей сточной воде эффективность его химического осаждения понижается и стабилизируется при значении 10 мг/л - Стабильная величина составляет 70 % при добавлении реагента в соотношении Al : P = 1 : 1 и 80 % при увеличении его дозы в 1.5 раза. Процесс химического осаждения фосфора протекает в течение первых 4-6 ч контакта, что вполне согласуется с продолжительностью обработки сточных вод в окислителе и денитрификаторе.

Биологические методы давно и успешно используются как основной метод очистки хозяйственно-бытовых сточных вод и фекальных стоков. Основой конструкции биологической очистки сточных вод является биореактор, где происходит переработка или утилизация загрязнений. В зависимости от типов загрязнений сточной воды в биологической очистке сточных вод применяются аэробные способы, анаэробные или совмещенные.

Подбор технологии и конструкции биологической очистки производственных стоков требует индивидуального подхода к каждому проекту. В большинстве случаев

биологическая очистка является лишь одним из этапов в общей технологии очистки промышленных сточных вод.

В настоящее время с развитием мембранных технологий появилось новое поколение биологической очистки – мембранные биореакторы (MBR). Конструкция мембранного биореактора представляет собой совмещение стандартного биореактора ультрафильтрационной установкой. Для биологической очистки промышленных сточных вод мембранные биореакторы имеют значительные преимущества перед обычными биореакторами.

Основные преимущества внедрения технологии мембранных биореакторов:

- повышение эффективности и надежности очистных сооружений;

- создание компактных очистных сооружений, благодаря замене вторичного отстаивания и фильтрации на фильтрах различного типа на мембранную доочистку;

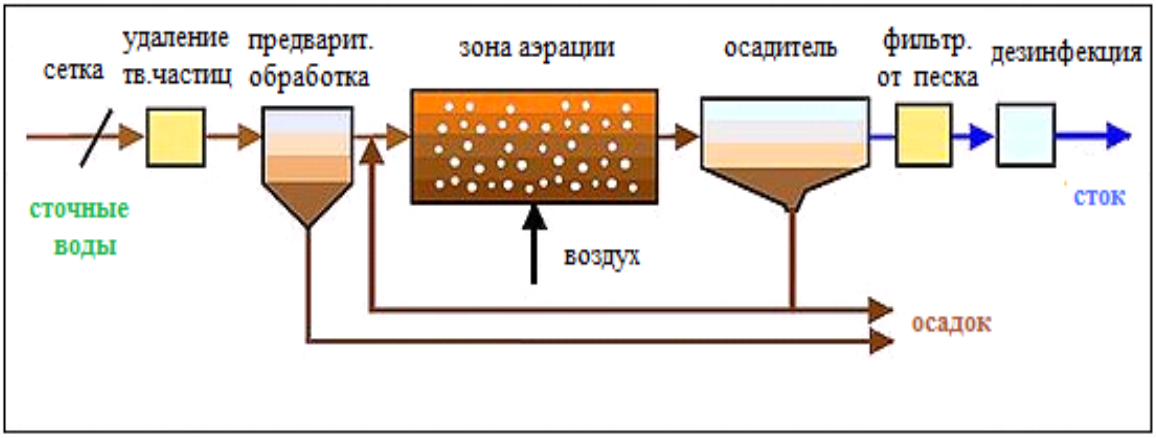


Рисунок 1 Схема обычной очистки с применением активного ила очистки

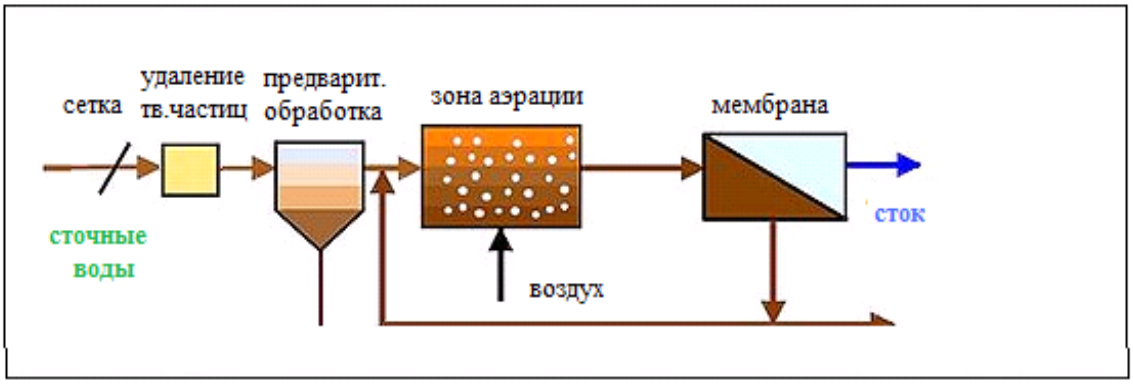


Рисунок 1.1 Схема с применением мембранного биореактора

Кроме перечисленных преимуществ в применении мембранного биореактора для очистки любых сточных вод необходимо отметить, что после классического биореактора очищенная вода требует дополнительной фильтрации и обеззараживания (рисунок 1 и рисунок 1.1.).

В настоящее время для обеззараживания очищенной сточной воды после классического биореактора используют добавление гипохлорита натрия или ультрафиолетовые лампы. Гипохлорит натрия вызывает необходимость использования сорбционных фильтров на конце технологии, а ультрафиолетовые лампы не дают

необходимой эффективности обеззараживания. Мембранный биореактор решает данные проблемы высокой степенью надежности.

Использование мембранных биореакторов является наиболее перспективным направлением для очистки промышленных сточных вод.

Технология MBR это комбинирование различных биохимических и мембранных процессов. Мембранный биореактор сочетает в себе процессы микрофильтрации и ультрафильтрации, а также процесс аэробной биологической очистки сточных вод.

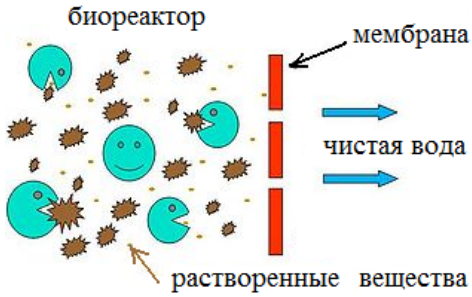


Рисунок 2 Схема, описывающая процессы в MBR

Мембраны (трубчатые, половолоконные и плоскорамные элементы) служат в MBR в качестве барьера, дающего возможность очищать воду от содержащихся в ней загрязнений с высокой селективностью (высокомолекулярные соединения, взвешенные вещества, микроорганизмы активного ила и пр.) (рисунок 2). В зависимости от технологических задач мембранный биореактор [3] может использоваться как на этапе финишной очистки (до стадии обеззараживания), так и для предочистки перед нанофильтрацией и обратным осмосом при необходимости обессоливания очищенной воды.

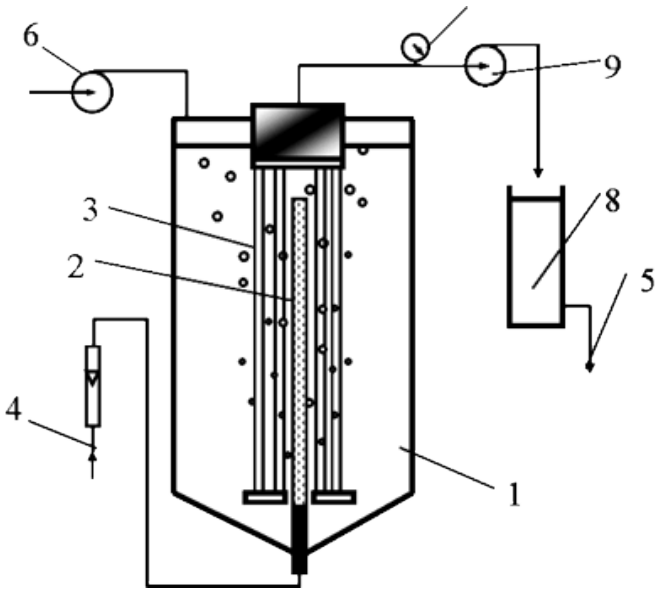


Рисунок 3 Схема мембранного биореактора по версии Технопарка РХТУ им Д.И. Менделеева:

1 - реактор, 2 - аэратор, 3 - половолоконные мембраны, 4 - воздух, 5 - очищенная вода, 6, 9 - насосы, 7 - манометр, 8 – фильтрат

Рисунок 4 Схема протекания процесса МБР

Альтернативой технологии биологической очистки с многоступенчатой доочисткой и постоянным вводом реагентов является современная мембранно-биологическая технология с использованием мембранного биореактора (MBR).

В основу действия биореактора положен синтез биотехнологии и технологии разделения водных суспензий на ультрафильтрационных полимерных мембранах.

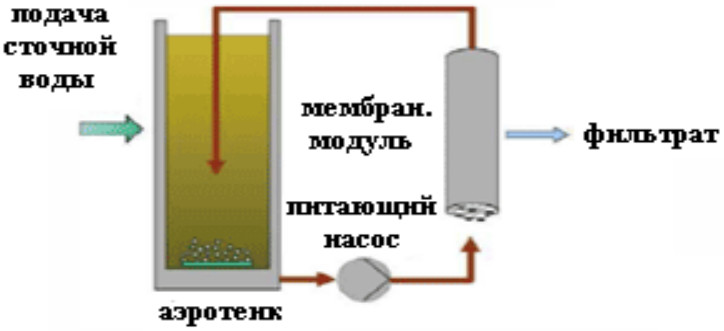


Рисунок 5 Схема мембранного биореактора

Система МБР состоит из аэротенка и мембранного модуля, оборудованного половолоконными ультрафильтрационными мембранами. Обрабатываемые сточные воды поступают в аэротенк. Находящаяся в аэротенке иловая смесь циркулирует через мембранный модуль. Ультрафильтрационные мембраны служат для повышения концентрации активного ила в аэротенке и глубокой очистки обрабатываемых сточных вод. Аэротенк в системе MBR работает с высокой концентрацией активного ила, поэтому его размеры в 2-3 раза меньше размеров классического проточного аэротенка.

Аэрирование осуществляется сжатым воздухом с помощью аэрационных систем (воздуходувок). В зависимости от требуемой производительности мембранные модули объединяются в мембранный блок, и их число может быть увеличено при возникновении необходимости повышения производительности системы.

Применяемое в системах MBR касательное фильтрование иловой смеси предотвращает ее забивание, т. е. накопление на ней отложений (бактерий). Такое движение иловой смеси обеспечивается циркуляционным насосом с производительностью, значительно выше расхода подлежащей обработке сточной воды. Возможность регулирования расхода и давления в циркуляционном контуре позволяет наладить полноценное управление процессом мембранного фильтрования при максимальной его эффективности. Постоянное омывание мембран диспергирует

очищающие бактерии, которые более не образуют плотные флоккулы, а потому возможность их прямого контакта с загрязнениями и кислородом значительно увеличивается. Из этого следует, что соотношение активных бактерий и окисляемых загрязнений оказывается большим в системе MBR, чем это обычно встречается в классической системе с активным илом.

Альтернативой технологии биологической очистки с многоступенчатой доочисткой и постоянным вводом реагентов является современная мембранно-биологическая технология с использованием мембранного биореактора (MBR).

Мембранные биореакторы - новое поколение биологической очистки сточной воды. Они сочетают в себе процессы микрофильтрации и ультрафильтрации, а также процесс аэробной биологической очистки сточных вод.

Внедрение технологии мембранных биореакторов обеспечивает:

- произвести, без включения в технологическую схему дополнительных блоков, глубокую очистку сточных вод от загрязняющих веществ до показателей, удовлетворяющих требованиям по сбросу очищенных стоков в природные водоемы всех категорий;

- повышение производительности очистных сооружений за счет увеличения концентрации активного ила в аэротенках;

- снизить на 20 - 40% массогабаритные характеристики емкостных сооружений, так как необходимое количество активного ила находится в меньшем объеме при более высокой концентрации;

- уменьшить на 30 - 70 % площади, занимаемые оборудованием (ввиду отсутствия вторичных отстойников, блоков доочистки, иловых площадок).

Главным преимуществом предлагаемой схемы очистки сточных вод является достижение высокой эффективности глубокой очистки: содержание взвешенных веществ в фильтрате 3 мг/л, снижение БПК5 до 60-80 % и ХПК до 40-60 %; остаточное содержание фосфора в очищенной воде в этом случае составляет 2-3 мг/л, а фосфатов – 0.2- 0.4 мг/л

Ключевые слова: сточные воды; загрязнители; фосфор, азот, биореактор.

Литература

Навчально-методичні матеріали Сумського Державного Університету
http://sumdu.telesweet.net/doc/lections/Osnovyi-ekologii-i-ekonomiki-prirodopolzovaniya/8332/index.html
Технопарк РХТУ им Д.И. Менделеева
http://enviropark.ru/course/view.php?id=8
НПП Медиана-Эко. Современные технологии очистки промышленных сточных вод и рекуперации отходов
http://www.mediana-eco.ru/information/stoki_biological/bioreactor/
Технопарк РХТУ им Д.И. Менделеева. Транснациональный экологический проект
http://www.hydropark.ru/equipment/membrane_bioreactor.htm
http://www.ecopolymer.com/2008-07-30-13-37-05/2008-07-30-13-58-56.html
BBS Research. Membrane Bioreactors: Global Markets. Susan Hanft. June 2008.
http://www.bccresearch.com/report/MST047B.html
Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН 4630-88.
www.complexdoc.ru/ntd/487990

Методы очистки сточных вод рыбоперерабатывающего предприятия

Ашуров А, Шерматов Дж.Н.*, Саидов А.М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
*Email: jamshed8808@mail.ru

Тезисы

Одним из основных направлений работы по охране водных ресурсов является внедрение прогрессивных технологических процессов очистки сточных вод и переход предприятий на замкнутые (бессточные) циклы водоснабжения, в которых обработанные воды не сбрасываются, а многократно используются. В таких циклах промышленного водоснабжения можно применять химические методы обработки сточных вод [1].

Сточные воды рыбоперерабатывающих предприятий относятся к высококонцентрированным стокам и содержат многочисленные и различные по природе загрязнения.

Промышленные сточные воды, сбрасываемые этими предприятиями, разделяются на четыре категории:

- загрязненные, содержащие жиры;

- загрязненные нежирные;

- незагрязненные — от барометрических конденсаторов и от освежения оборотной воды с температурой 25—40°С.

Сточные воды перед сбросом в сеть общего стока должны подвергаться дезинфекции хлором или хлорной известью. Из сети общего стока сточная вода предприятия направляется в городскую канализацию или на местные очистные канализационные сооружения.

При самостоятельных сооружениях биологической очистки сточных вод незагрязненные воды объединяются с грязными для снижения степени загрязнения последних, и сеть незагрязненных вод исключается. Такое объединение стоков допускается и при выпуске их в систему городской канализации. При всех условиях выпуска сточных вод на территории рыбозавода должны быть предусмотрены следующие местные очистные сооружения:

-решетки, песколовки и жироловки для производственных жирных вод;

-отстойник для зольных вод посолочного цеха.

Сточные воды, особенно богатые жирами, перед выпуском в общую жироловку предварительно обрабатываются в местных цеховых жироловках. Время пребывания сточных вод в общей жироловке принимается равным 0.25 ч.

Для малых рыбозаводов с количеством сточных вод до 500 м3 в сутки при биологической очистке в искусственно созданных условиях применяются капельные биофильтры или контактные биофильтры автоматического действия. При этом используют очищенную сточную воду для разбавления (рециркуляции) неочищенных стоков с доведением их БПК до 400 мг/л. Для рыбозаводов с расходом сточных вод от 500 до 1000 м3 в сутки применяются биофильтры любой конструкции (капельные двухступенчатые, аэрофильтры и башенные). В качестве первичных отстойников

независимо от количества сточных вод следует применять осветлители-перегниватели с естественной или искусственной аэрацией.

К проблемам, связанным с загрязняющими агентами, обычно относятся:

- Высокая концентрация твердых частиц и органических веществ в сточной воде;
- Повышенные концентрации солей (Хлорид натрия);
- Высокие значения ХПК (Масла, жиры и белки);
- Аммоний азот и фосфор;

В рыбной промышленности загрязненная вода, это сложная биохимическая система, образующаяся в процессе посола рыбы и состоящая из воды, хлорида натрия, солерастворимых белков, тканевых и бактериальных ферментов.

При промышленном производстве слабосоленой продукции из мелкой рыбы применяют посол в циркулирующих загрязненных водах. ,

Рыбоперерабатывающий комплекс ОУЛУ С НАСЕЛЕНИЕМ 150 000 ЧЕЛОВЕК оснащена системой механическо-биологической очистки сточных вод была сконструирована 50 лет назад и обслуживала 50 000 человек. В то время в городе не было другой промышленности кроме рыбной, и сточные воды вместе с отходами рыбной промышленности сбрасывались в море.

В соответствии с Директивой ЕС по очистке сточных вод в районах с повышенной чувствительностью, требования по удалению общих фосфатов более жесткие (<0.5 мг-Р/дм^3). Решение реконструировать очистные сооружения до химико-биологической системы очистки сточных вод для обслуживания населения в 200 000 человек в 2030 году. сопряжено тем, что очистные сооружения расположены на территории, которую невозможно расширить.

Обзор методов очистки загрязненных вод рыбоперерабатывающих предприятий в ограниченном территории в том числе на рассматриваемом объекте как наиболее приемлемым, на наш взгляд является «Метод регенерация и повторного использования загрязненных вод рыбоперерабатывающего комплекса» при котором выполняется условия современных требований и требования администрации города (таблица 1)

Таблица 1 Требования администрации города

	Настоящее время	**В будущем**
Производительность	150 000 чел.	200 000 чел. + 30 000 экв.чел.
Взвешенные вещества	50 мг/дм^3	Директива ЕС по очистке сточных вод в районах с повышенной чувствительностью
Общее количество Р	2 мг/дм^3	0.5 мг-Р/дм^3
Общее количество N	30 мг/дм^3	Директива ЕС по очистке сточных вод в районах с повышенной чувствительностью
ХПК	170 мг/дм^3	
pH	7.7	7.7

При разработке новых технологий очистки сточных вод рыбоперерабатывающих предприятий следует учитывать ряд обстоятельств: - ограниченные размеры площадок под очистные сооружения и их насыщенность инженерными коммуникациями; - уровень залегания грунтовых вод; -необходимость

строительства или реконструкции очистных сооружений в короткие сроки без каких-либо нарушений технологического цикла действующего предприятия.

Разработанные и прошедшие экспериментальную проверку новые компактные сооружения для глубокой очистки сточных вод в настоящее время внедрены на многих рыбоперерабатывающих предприятиях. Технология, положенная в основу работы сооружений, предусматривает:

— извлечение крупных отбросов на решетках, песка и других минеральных примесей в тангенциальных песколовках;

— удаление взвешенных веществ и жиров в отстойниках-флотаторах;

— двухступенчатую биологическую очистку воды в аэротенках-отстойниках со струйной аэрацией;

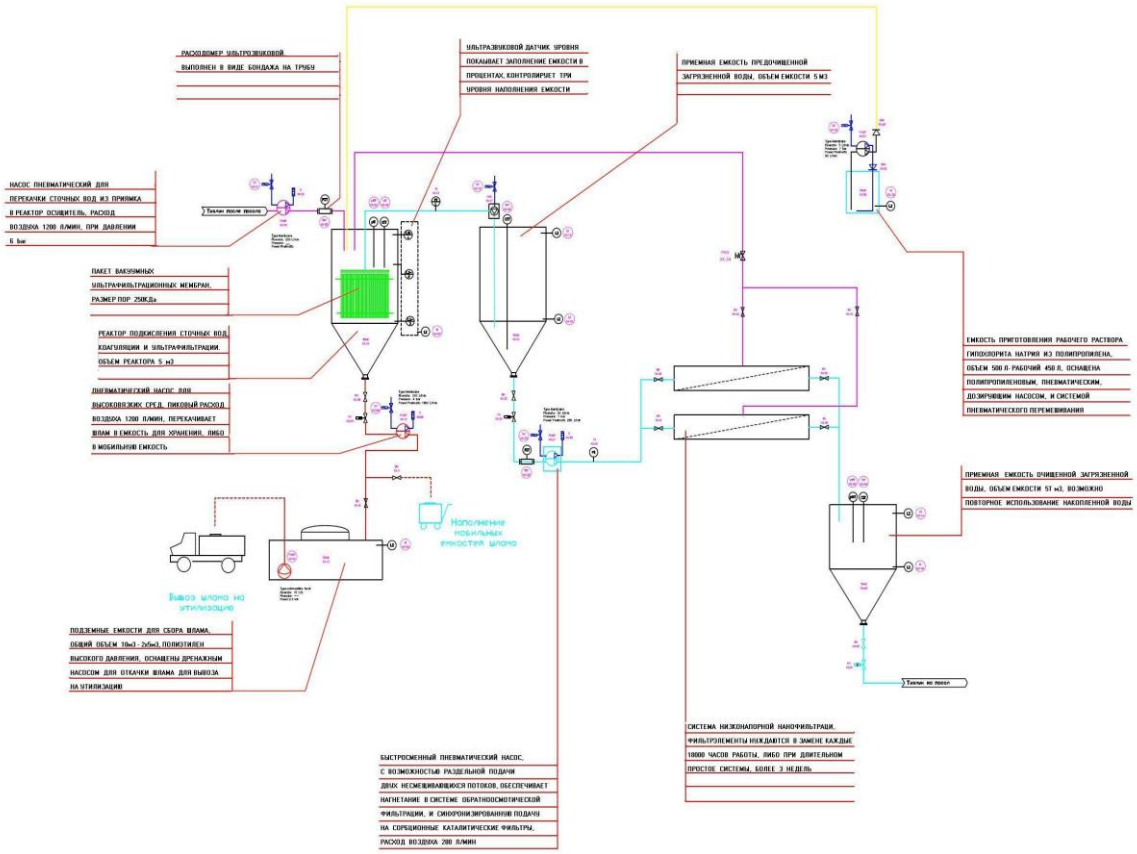
— доочистку на фильтрах с плавающей пенополистирольной загрузкой.

Предлагаемая принципиальная схема установки регенерации загрязненных вод для рыбоперерабатывающих предприятий до 1000 $м^3$ отвечает требованию администрации города с населением до 200000 + 30000 человек и при этом за счет технологического процесса повторного использования очищенной воды на 10-20 % экономит использование чистой воды и не требует дополнительных площадей.

Принцип работы предлагаемой технологической схемы для рыбоперерабатывающего комплекса города Оули состоит из того, что на первом этапе система механической фильтрации удаляет твердые частицы и крупные загрязнения, на второй стадии производится очистка загрязненной воды от органических загрязнений массой более 200 КДа методом ультрафильтрации под вакуумом на заряженных полимерных мембранах. В ходе процесса фильтрования под вакуумом, уровень сточных вод в емкости автоматически поддерживается на таком уровне, что плоскорамные мембранные модули всегда полностью покрыты жидкостью. Периодически, по мере концентрирования в емкости органических загрязнений до максимально возможной степени, производится сброс загрязнений в шламовый резервуар накопитель. Шлам после дальнейшего сгущения вывозится на утилизацию.

Фильтрат - высококонцентрированный раствор поваренной соли, очищенный от основной массы высокомолекулярных органических загрязнений (белков, жиров и т.п.), со сниженным в10-100 раз значением химического потребления кислорода (ХПК) подается на финишную стадию очистки. В качестве оборудования для финишной очистки мы применяем установки нанофильтрации со специально подобранными мембранами компании Filmtec, которые пропускают в фильтрат до 85% хлорида натрия, при этом задерживая сульфаты и органические загрязнения массой более 200 Дальтон. Концентрат с установки нанофильтрации возвращается в голову очистных сооружений с целью повторной очистки. Фильтрат представляет собой загрязненную воду со сниженной на 15-20% концентрацией поваренной соли и после корректировки солевого состава подается на повторное использование на участок посола рыбы. Локальная очистка сточных вод и загрязненная вода во многих случаях дешевле их полной очистки и сброса в водные объекты в соответствии с существующими требованиями ПДК, а создание систем повторного использования очищенного от органических примесей и взвешенных веществ рассола является важнейшей частью безотходного производства.

Принципиальная схема установки регенерации загрязненных вод для рыбоперерабатывающих предприятий



Предлагаемая схема предусматривает именно частично замкнутую систему очистки сточных вод рыбоперерабатывающих предприятий Локальная очистка сточных вод и загрязненная вода во многих случаях дешевле их полной очистки и сброса в водные объекты в соответствии с существующими требованиями ПДК, а создание систем повторного использования очищенного от органических примесей и взвешенных веществ рассола является важнейшей частью безотходного производства. Предлагаемая схема предусматривает именно частично замкнутую систему очистки сточных вод рыбоперерабатывающих предприятий и поэтому происходит экономия потребления чистой воды до 20% от первоначального.

Результаты очистки для повторного использование очищенной воды при работе предлагаемого варианта дают возможность выполнения Директивы ЕС по очистке сточных вод в районах с повышенной чувствительностью и показывает ХПК<30, взвешенные вещества- 50 мг/л, что отвечает требованиям администрации по части показателя взвешенных веществ, а по ХПК получен намного лучший результат <30 против 170 мг/дм^3 на выходе.

Таблица 2 Результаты очистки для повторного использование очищенной воды при работе предлагаемого варианта

Показатель	**Отработанный загрязненная вода**	**После фильтрации**	**После ультрафильтрации**	**После нанофильтрации**	ГОСТ Загрязненная вода
pH	7.3	7.3	7.3	-	-
Азот общий, %	0.46	0.46	-	-	-
Азот аммонийный, мг/л	500	500	-	-	<30
Жиры, мг/л	120-50000		10-150	-	<45
Фосфор, мг/л	400	400	120	10	<25
Хлориды, **г/л**	120-160	120-160	120-160	100-136	120-160
Сульфаты, мг/л	200	200	200	<10	<100
ХПК, мгО2/л	1000-600000	-	420	<30	<30
Взвешенные вещества, мг/л	500	50	0,1	-	-

Все эти данные показывают, что в ходе работы выполнена основная цель работы - создание условий, которые бы в минимальной степени оказывали негативное воздействие на окружающую среду с увеличением мощности предприятия до требований администрации города и выполнении Директивы ЕС по очистке сточных вод в районах с повышенной чувствительностью, требования по удалению общих фосфатов (<0.5 мг-Р/дм^3).

Ключевые слова: сточные воды; БПК; рыбозавод; биофильтр.

Литература

Основы химической технологии / Под ред. проф. И. П. Мухленова. М.: Высшая школа, 1991, с. 218, с. 246 – 261.

Справочные материалы по курсу “Водоотведение и очистка сточных вод”. – Омск: ОмГАУ, 2000. – 23 с.

Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В.Яковлев, Ю.В.Воронов. – М.: АСВ, 2002. – 704 с.

Поспелов Ю. В., Ким Г. Н. «Технологические процессы, оборудование и линии рыбопререрабатывающих производств». – Владивосток 2007.г. – 270

Text

Text

Text

Text

Проект «Водная Гармония»

www.waterh.net

Цель проекта: Гармонизация учебной подготовки специалистов по водной тематике.

Университеты, участвующие в проекте:

- Национальный технический университет Украины
  «Киевский Политехнический Институт»
  Киев, Украина
- Норвежский университет естественных наук
  Ос, Норвегия
- Белорусский государственный технологический университет
  Минск, Беларусь
- Горно-металлургический институт Таджикистана
  Чкаловск, Таджикистан
- Национальный университет водного хозяйства и природопользования
  Ровно, Украина
- Украинский государственный химико-технологический университет
  Днепропетровск, Украина
- Черкасский государственный технологический университет
  Черкассы, Украина
- Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова
  Шымкент, Казахстан