

УДК 628.3-66.081.6

Т.Ю. Дульнева

МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВІД ІОНІВ Fe^{3+} ПРОМИВНИХ ВОД СТАНЦІЙ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ

Currently, baromembrans methods based on polymeric membranes are used for water treatment from Fe^{3+} ions. However, such membranes are destroyed under the impact of hydroxo-complexes of Fe^{3+} ions contained in water. Therefore, we do the research into basic regularities of model scourages cleaning from Fe^{3+} ions using microfiltrations titanitic tubular membranes that are more persistent and have more long-term operating life than polymeric ones. As a result, we define technological parameters providing effluents cleaning from Fe^{3+} ions of ceiling standards concentrations for discharge into the sewer: working pressure of 0,05–0,5 МПа, the concentration of Fe^{3+} ions in the initial water 4,0–56,0 mg/dm³, pH of the water – 2,85–6,2. At the same time the following results were obtained: the coefficient of Fe^{3+} ions delay – 99,0–99,9 %, the specific productivity of membrane – 0,03–0,17 м³/(м²·h) and residual concentration of these ions in a filtrate 0,01–1,75 mg/dm³. These results are obtained due to formation of titanitic tubes of dynamic membranes on the surface from hydroxo-complexes of Fe^{3+} ions regarding which these membranes demonstrate a greater delay than to the ions. Thus, we propose to use modified titanium membranes for cleaning scourages of deferrization underwater stations from iron ions.

Вступ

Досвід експлуатації більшості станцій знезалізнення підземних вод свідчить, що залишкова концентрація іонів Fe^{3+} у промивних водах після чотирьох годин відстоювання становить 20–50 мг/дм³ [1, 2]. Для очищення таких вод в основному використовують методи відстоювання з додаванням реагентів [3], коагулювання [4], вакуум-фільтрування [5, 6], а також фільтрування із плаваючим завантаженням, з попередньою реагентною обробкою води [7]. Однак ці методи не завжди забезпечують очищення стічних вод, що містять підвищений вміст іонів заліза, до норми гранично допустимої концентрації (ГДК) за загальним залізом у стічних водах підприємств на скидання в систему каналізації, зокрема, м. Києва, яка становить 2,0 мг/дм³ [8]. Крім того, ці методи потребують дозування дорогих реагентів, зокрема, лугу. Повернення такої води для подальшого очищення разом з підземними водами ускладнює цей процес. Тому розроблення нових, ефективніших методів очищення промивних вод станцій знезалізнення є вкрай важливим і актуальним.

Останнім часом у технології очищення води від іонів Fe^{3+} використовують баромембранні методи на основі полімерних мембран [9]. Результати попередніх досліджень, які проведені в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, засвідчують перспективність застосування методу мік-

рофільтрації для очищення природних і стічних вод за допомогою металевих мембран [10–12]. Такі мембрани є стійкішими, мають триваліший термін експлуатації, ніж полімерні, а також легко регенеруються, зокрема, зворотним потоком фільтрату.

Постановка задачі

Мета роботи полягає в дослідженні процесу очищення модельних промивних вод, що містять іони Fe^{3+} , методом мікрофільтрації з використанням титанової мембрани.

Методика експерименту

У роботі використовували модельні розчини солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що містили 4,0–56,0 мг/дм³ іонів Fe^{3+} . Вибір вихідної концентрації іонів Fe^{3+} обумовлений складом, який близький до вмісту цих іонів у промивних водах станцій знезалізнення підземних вод [1]. Аналіз на вміст іонів заліза у вихідній воді та фільтраті проводили за методикою [13].

Процес очищення здійснювали на дослідній баромембранній установці (рис. 1), яка працювала в проточно-рециркуляційному режимі. Вона складалася з ємності для вихідного розчину (1), насоса (3), манометра (4), регулювальних вентилів, комірки з органічного скла (5), в якій розміщений фільтруючий елемент – трубка зі спеченого пористого титану із середнім діаметром пор 15–25 мкм.

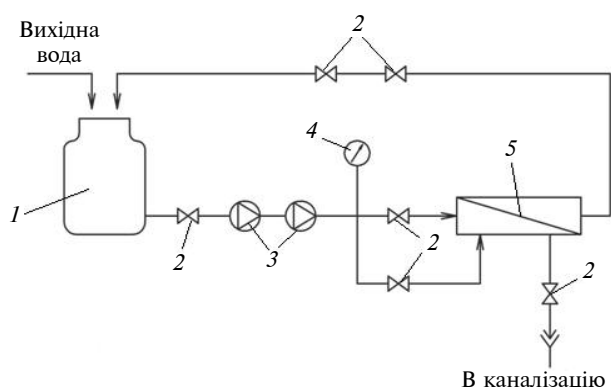


Рис. 1. Схема лабораторної баромембранної установки на основі титанової мембрани: 1 – ємність; 2 – регулювальні вентилі; 3 – насос діафрагмовий; 4 – манометр; 5 – комірка з органічного скла із титановим фільтром всередині

Робоча зовнішня поверхня трубки становила $0,656 \text{ дм}^2$, довжина – 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри, відповідно, 12 і 8 мм. Вихідну воду подавали під тиском ззовні трубки в один кінець корпуса комірки, а виводили – із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Установка працювала при робочому тиску $0,05\text{--}0,5 \text{ МПа}$ протягом 2,5 год до досягнення стаціонарної питомої продуктивності мембрани.

За експериментальними даними були визначені розділові характеристики титанової мембрани: коефіцієнт затримки R (%) іонів і питома продуктивність J_v ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) мембрани [14].

Результати та їх обговорення

Як видно із рис. 2 (крива I), значення R іонів Fe^{3+} зменшувалося від 99,9 до 77,7% зі збільшенням їх концентрації у вихідній воді від 4,0 до $115,0 \text{ мг/дм}^3$ (природне значення рН розчинів зменшувалося від 6,2 до 2,65) при тривалості експерименту 2 год і робочому тиску $0,05 \text{ МПа}$. На рис. 2 (крива I) біля крапок, що визначають значення R , представлені величини залишкових концентрацій іонів Fe^{3+} (в мг/дм^3) у фільтратах, які отримані в цих експериментах. Показано, що при концентрації іонів Fe^{3+} у вихідній воді до $56,0 \text{ мг/дм}^3$ (рН = 3,02) їх вміст у фільтраті відповідає нормі ГДК за загальним залізом. Це можна пояснити утворенням гідроксисполук Fe^{3+} [15], які мембрана затримувала краще, ніж самі іони Fe^{3+} , та фор-

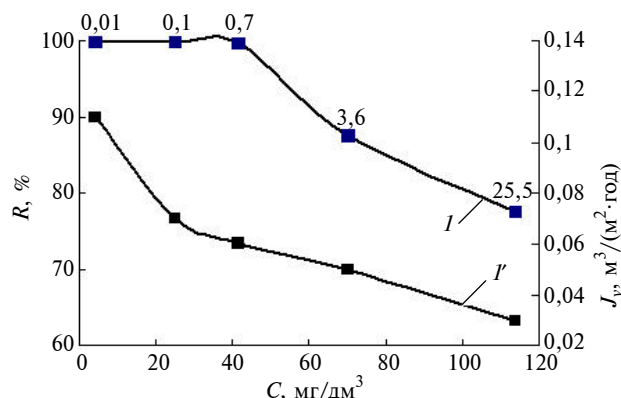


Рис. 2. Залежність коефіцієнта затримки R (I) та питомої продуктивності мембрани J_v (I') від концентрації C іонів Fe^{3+} у вихідному розчині

муванням із них на поверхні титанової трубки динамічної мембрани. Така мембрана має менший середній діаметр пор, ніж сама титанова трубка. Це можна пояснити зменшенням питомої продуктивності J_v динамічної мембрани, що відображено на рис. 3 (крива I'). При збільшенні концентрації іонів Fe^{3+} у вихідній воді та, відповідно, меншому значенні її рН, концентрація гідроксисполук Fe^{3+} у ній знижувалася, що призводило до погіршення якості фільтрату і його невідповідності нормі ГДК за загальним залізом.

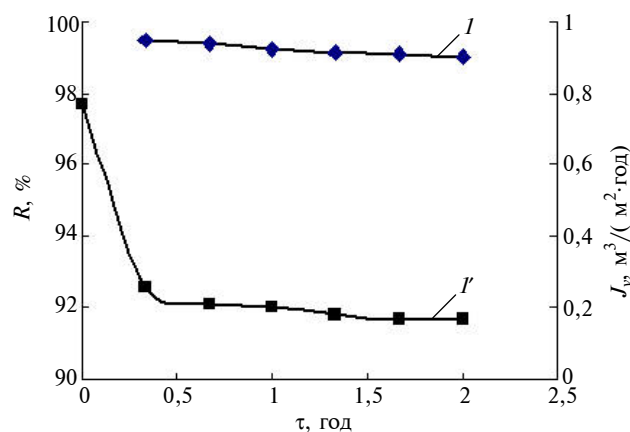


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки R (I) та питомої продуктивності мембрани J_v (I') від часу τ

Значення J_v мембрани за цих умов також знижувалося (див. рис. 2, крива I'), що пов'язано із закупорюванням пор титанової трубки гідроксисполуками Fe^{3+} і формуванням на ній динамічної мембрани з підвищеним гідралічним опором.

Отже, максимальні значення R іонів Fe^{3+} і J_v мембрани спостерігалися в інтервалах величин рН, які відповідали утворенню найбільшої кількості гідроксокомплексів Fe^{3+} .

На рис. 3 наведено залежність коефіцієнта затримки R (крива I) іонів Fe^{3+} і питомої продуктивності J_v (крива I') титанової мембрани від часу τ експерименту при тиску 0,5 МПа і температурі 24–25 °С. Концентрація іонів Fe^{3+} у вихідному розчині становила 56,0 мг/дм³ при рН = 3,02.

Із рис. 3 видно, що титанова мембрана проявляла високу затримуючу здатність до гідроксосопок заліза (крива I). Це пов'язано з утворенням на поверхні титанової трубки динамічної мембрани із гідроксосопок Fe^{3+} . Незначне зниження значення R з 99,46 до 99,02 % (крива I) пов'язане із накопиченням іонів Fe^{3+} на поверхні титанової трубки, яке поступово призводило до зниження рівня рН, що сприяло деякому розчиненню динамічної мембрани та перешкоджало подальшому утворенню гідроксосопок заліза. Як відомо [15], при збільшенні концентрації іонів Fe^{3+} відбувалося посилення гідролізу із виділенням іонів H^+ . При цьому іони Fe^{3+} проходили крізь пори мембрани.

Значення J_v мембрани (див. рис. 3, крива I') спочатку різко знижувалося. Такий характер кривої, очевидно, пов'язаний із тим, що за цей час відбувалося закупорювання пор титанової трубки, а потім на її поверхні формувалася динамічна мембрана із нерозчинних гідроксосопок заліза. Подальші стабільні значення J_v мембрани можна пояснити виходом динамічної мембрани на стаціонарний режим.

Проведення досліджень при концентрації іонів Fe^{3+} 40,0 мг/дм³ (рН = 3,53) у вихідному розчині та тривалості експерименту 2 год виявило, що зі зростанням робочого тиску від 0,05 до 0,25 МПа затримуюча здатність за іонами Fe^{3+} змінювалася від 98,3 до 99,75 % (рис. 4, крива I). Із подальшим підвищенням тиску значення R дещо знижувалося. Такий хід кривої можна пояснити тим, що при збільшенні тиску від 0,3 до 0,5 МПа динамічна мембрана із гідроксосопок Fe^{3+} ущільнювалася та відбувалося продавлювання крізь неї іонів Fe^{3+} .

Питома продуктивність титанової мембрани (див. рис. 4, крива I') за цих умов зі збіль-

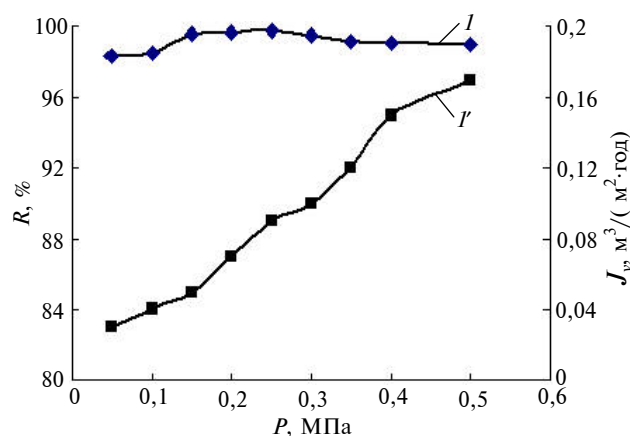


Рис. 4. Залежність коефіцієнта затримки R (I) та питомої продуктивності мембрани J_v (I') від тиску P

шенням тиску майже лінійно зростала, що пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу.

Варто зазначити, що величини залишкових концентрацій іонів Fe^{3+} у фільтратах, які отримані у діапазоні значень тиску 0,1–0,5 МПа, відповідали нормі ГДК.

Висновки

Таким чином, показано високу ефективність процесу очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} методом мікрофільтрації за допомогою титанової трубчастої мембрани. На основі дослідження фізико-хімічних закономірностей цього процесу визначено його основні робочі параметри, що забезпечують очищення води від іонів Fe^{3+} до норм ГДК: робочий тиск 0,1 МПа, концентрація іонів Fe^{3+} у вихідному розчині до 60,0 мг/дм³. При цьому досягнуто таких результатів: коефіцієнт затримки іонів Fe^{3+} – 99,0–99,9 %, залишкова концентрація цих іонів у фільтраті 0,01–0,7 мг/дм³, питома продуктивність мембрани – 0,03–0,17 м³/(м²·год).

Запропоновано використовувати цей метод для очищення від іонів заліза промивних вод станцій знезалізнення підземних вод.

Подальші дослідження спрямовані на очищення модельних промивних вод травильних виробництв від іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} із концентрацією 50–100 мг/дм³ до норм ГДК безреагентним електробаромембранним методом з використанням титанової трубчастої мембрани як катода.

1. *Житенев Б.Н., Науменко Л.Е.* Энергоэффективная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания подземных вод // Конгресс "Вода – 2010": Тез. докл. – Минск, 28 апреля 2010 г. – С. 26–28.
2. *Житенев Б.Н., Шеина Л.Е.* Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды // Вест. БГТУ. Водохоз. строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2 (14). – С. 31–32.
3. *Романовский В.И., Андреева Н.А.* Очистка промывных вод станций обезжелезивания // Тр. БГТУ. Хим. и технол. неорган. веществ. – 2012. – № 3. – С. 66–69.
4. *Николадзе Г.Н.* Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
5. *Алферова Л.И., Курочкин Е.Ю., Дзубо В.В.* Повторное использование промывных вод и утилизация осадка на станциях очистки подземных вод // Сантехника. – 2006. – № 1. – С. 4–9.
6. *Курочкин Е.Ю.* Очистка загрязненных промывных вод станций обезжелезивания вакуум-фильтрованием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 200 с.
7. *Гироль Н.Н., Гироль А.Н., Якимчук Б.Н. и др.* Обработка технологических стоков и утилизация осадков станций очистки питьевых вод // Сантехника, опалення, кондиціонування. – 2006. – № 12. – С. 22–27.
8. *Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва: затв. розпорядженням Київ. міськ. держ. адм. 18.06.03, № 1073.* – К.: КМДА, 2003. – 20 с.
9. *Скільська М.Д.* Удосконалення ультрафільтрації підземних вод для підвищення екологічної безпеки споживання питної води: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К.: 2011. – 20 с.
10. *Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю.* Очистка воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией при помощи неорганических мембран // Хим. и технол. воды. – 2010. – 32, № 2. – С. 173–182.
11. *Патент 82300* Україна, МПК C02F 1/46 B01D 39/20. Спосіб очищення води від важких металів / Гончарук В.В., Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д. – № a200701011; Заявл. 31.01.07; Опубл. 25.03.08, Бюл. № 6.
12. *Патент на корисну модель № 80088* Україна, МПК 8C02 F 1/46 (2006.01), B01D 39/20 (2006.01). Пристрій для очищення води від важких металів / Гончарук В.В., Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д., Редькович В.І. – № U2012 13958; Заявл. 07.12.2012; Опубл. 13.05.2013, Бюл. № 9.
13. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
14. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 514 с.
15. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
5 червня 2013 року