

2. Blazhko, S.Y. (2010). "A new combined technology for cleaning of domestic sewage for small objects", *Water Treatment*, no 6, pp. 41–50.
3. Myshuryna, O.A., Mullyna, E.R. (2015). "Technology of electrochemical wastewater treatment", *International Journal of Applied and Fundamental Research*, no 4, pp. 29–31.
4. Kryschi, R. (2008). "Chemikalienfreie Trinkwasserdesinfektion", *Schiff und Hafen*, vol. 60, no 6. – pp. 59.
5. Kudriavtsev, S.V. (2010). "Perfection of technological parameters of plants for the production of electrolytic sodium hypochlorite for water disinfection", *Water Treatment*, no 4, pp. 44–51.
6. Fesenko, L.N. (2010). "Comparative analysis of electrochemical methods for obtaining chlorine-containing reagents for water disinfection", *Water Treatment*, no 8, pp. 17–22.
7. Pat. EP20070703453 Germany. MPK (2006) C 02 F 1/46. Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels durch elektrochemische Aktivierung (ECA) von Wasser und Verfahren zur Desinfektion von Wasser mittels eines solchen Desinfektionsmittels, Salathe Peter, Fischer Christian, Jost Bernd, GroSS Steven – appl. 14.02.2007, publ. 15.11.2008.
8. Pat. 2361819, Russia. MPK (2006). C 02 F 1/42, C 02 F 1/46. Method of water desalination, Y.Kh. Bykbulatov, N.A. Bykovskiy, E.A., Kantor, N.N. Fanakova – appl. 12.03.2008, publ. 20.07.2009.
9. Pat. 2315132, Russia. MPK (2006). C 25 B 1/46. A method for producing chlorine and chlorine-containing oxidants and equipment for its implementation, N.M. Nemkov, V.Y. Tytarenko, E.V. Matylioiva, V.M. Nyzkovskyykh, E.V. Nyzkovskyykh, P.M. Postnykov, H.N. Shumakov – appl. 10.10.2005, publ. 20.01.2008.
10. Kobayashi, T. Hirose, K. Sano, N. Hiro, Ijiri, Y. Takiuchi, H. Tamai, H. Takenaka, H. Tanaka, K. Nakano, T. (2008). "Evaluation of an electrolysis apparatus for inactivating antineoplastics in clinical wastewater", *Chemosphere*, vol. 72, no 4, pp. 659–665.
11. Yong, L., Shi-lin, Z. Dan, L., Zeng, D. The study of the conversion of chloride ion during the purification by electrochemical oxidation of landfill filtrate, *Sichuan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban*, vol. 31, no 2, pp. 229–233.
12. Kucheryk, H.V., Omelchuk, Y.A., Gomelya, N.D. (2012). "The use of electrolysis for the separation of chlorides and sulfates from alkaline regeneration solutions", *Ecological safety*, no 1, pp. 68–72.
13. Lure, Y.Y. (1984). *Analytycheskaia khymia promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater], Chemistry, Moscow, USSR.
14. Nabyvanets, B.Y., Sukhan, V.V., Kalabina, L.V. (1996). *Analytychna khimiia pryrodnoho seredovyshcha* [Analytical chemistry of the natural medium], Kiev, Lybid, Ukraine.
15. Lebedeva, Y.D., Nahybyna, T.E., Monhait, Y.L. (1960). *Proyzvodstvennye stochnye vody. Stochnye vody neftepererabativaiushchykh zavodov y neftepromyslov* [Production wastewater. Sewage of oil refineries and oil fields], Medhyz, Moskow, USSR.

УДК 504.062.2

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф., ШАБЛІЙ Т. О., д.т.н., проф., ІВАНЕНКО О. І., к.т.н., доц.,  
КРИСЕНКО Т. В., к.т.н., доц. Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

## ВИЛУЧЕННЯ РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ МОДИФІКОВАНИХ ІОНІТІВ

Вивчено та оцінено вплив способу модифікування катіонітів сполуками заліза (II) на відновлювальну здатність при вилученні кисню з води. Вперше досліджено процес десорбції заліза з катіоніту, його залежність від способу модифікування іонообмінного матеріалу та складу води. Показано, що на вимивання заліза сильно впливають іони жорсткості.

**Ключові слова:** редоксит, катіоніт, знекиснення води, корозія.

© Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Іваненко О. І., Крисенко Т. В., 2017.

**Постановка проблеми.** Вода, в якій не відбувається корозія поверхні металу і не спостерігається випадання осадів солей твердості, називається стабільною водою.

Додавання у воду інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення, а також застосування глибокого очищення води іонним обміном та іншими методами є шляхом вирішення проблеми ефективної стабіліза-

ційної обробки води. Слід відмітити, що процеси кисневої корозії суттєво впливають на утворення корозійних відкладень в трубопроводах. Відсутність деаерації живильної води котлів і підживлюючої води тепломереж веде до інтенсивної корозії котлів, трубопроводів і теплообмінників [1]. Суттєві економічні втрати пов'язані з недостатньою деаерацією води та з повною відсутністю деаерації води для підживлення теплових мереж. Киснева корозія призводить до швидкого виходу з ладу центральних трубопроводів. Особливо агресивна очищена на водень-катіонних фільтрах вода при наявності слідів повітря, так як у воді присутня вуглекислота, яка в присутності кисню більш агресивна. Тому одним з найважливіших питань при підготовці води для енергетичних систем є зниження її корозійної активності.

**Аналіз попередніх досліджень.** Для зниження корозійної активності води шляхом вилучення з неї кисню досить часто використовують фізичні методи [2]. До альтернативних методів з видалення розчиненого кисню з води відносяться методи з використанням полімерних мембран або іонообмінних смол з нанесенням на їх поверхню металічного паладію, який служить катализатором при відновленні кисню воднем [3–4]. Хімічні методи дегазації води базуються на використанні реагентів, які зв'язують газ, розчинені у воді. Частіш за все в даних методах використовують гідразин, сульфід натрію, сірчистий газ [5]. Використання редокситів (іонообмінних смол, модифікованих сполуками заліза (II) та міді (I)) для знекиснення води є одним з перспективних напрямків стабілізаційної обробки води для потреб промисловості та енергетики [6].

При порівнянні вище описаних методів знекиснення води більш перспективними та досконалішими є фізичні методи та методи із застосуванням редокситів. В разі використання хімічних методів із додаванням у воду реагентів відбувається її первинне забруднення високотоксичними речовинами (гідразин) або вторинне забруднення (сульфіти переходять у сульфати). Недоліком методу каталітичного відновлення кисню воднем є висока вартість процесу знекиснення.

**Метою роботи** була розробка методів вилучення кисню з води за допомогою редокситів на основі іонообмінних матеріалів, оброблених сполуками заліза (II), яке має відновні властивості; визначення його ефективності при знекисненні технічної води.

**Об'єкти та методи дослідження.** Об'єкти дослідження – редоксити на основі сильнокислотного катіоніту КУ–2–8, макропористих катіонітів Amberlite 252 Н, Purolite С 150, а також слабкокислотного катіоніту DOWEX MAC–3, водні середовища, що використовуються в енергетичних системах та системах охолодження. Для дослідження використовували водопровідну, дистильовану, пом'якшену та Na<sup>+</sup>-катіоновану воду.

Повну динамічну обмінну ємність (мг-екв/дм<sup>3</sup>) іоніту по іонах заліза розраховували за формулою:

$$ПДОС = \frac{\sum(C_{поч} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (1)$$

де  $C_{поч}$  – початкова концентрація іонів заліза (II) у розчині, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $C_i$  – концентрація іонів заліза (II) в і-й пробі після сорбції, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_n$  – об'єм проби, дм<sup>3</sup>;  $V_i$  – об'єм іонообмінного матеріалу, дм<sup>3</sup>;

Знекиснення води та водних розчинів на модифікованих іонітах проводили наступним чином. Через модифікований іоніт ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup> або 50 см<sup>3</sup>), розміщений у колонці, пропускали воду або водні розчини.

Оброблену воду пропускали через колбу Вінклера, аналізуючи на вміст кисню кожен дм<sup>3</sup> пропущеної води. Витрату фіксували по рівню води в ємності з водою. Крім того, в окремих випадках визначали вміст заліза у фільтраті та реакцію середовища.

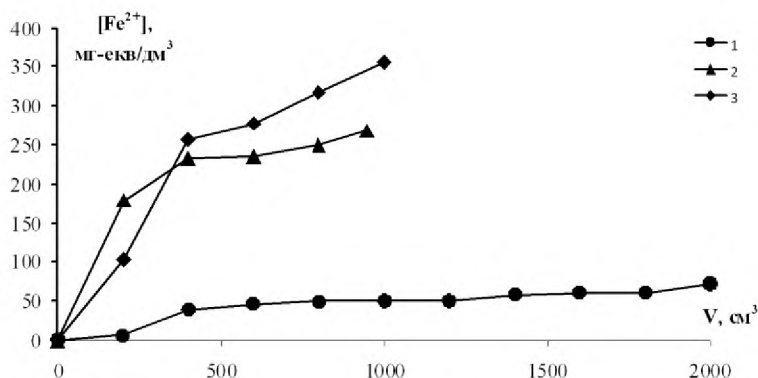
Відновлювальну здатність по кисню (мг-екв/дм<sup>3</sup> іоніту) розраховували за формулою:

$$ВЗ_{O_2} = \frac{\sum(C_{почO_2} - C_{iO_2}) \cdot V_n}{V_i} \quad (2)$$

де  $C_{почO_2}$  – початкова концентрація O<sub>2</sub> у воді, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $C_{iO_2}$  – концентрація O<sub>2</sub> в і-й пробі, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_n$  – об'єм проби, дм<sup>3</sup>;  $V_i$  – об'єм іоніту, дм<sup>3</sup>;

**Викладення основного матеріалу.** Не дивлячись на складність регенерації редокситів, отриманих при модифікуванні катіонітів сполуками заліза, вони є досить ефективними при знекисненні вод із значним вмістом хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів та інших аніонів [7]. В роботі використовували сильнокислотний катіоніт КУ–2–8, макропористі катіоніти Amberlite 252 Н, Purolite С 150, а також слабкокислий катіоніт DOWEX MAC – 3.

Для переводу катіоніту в Fe<sup>2+</sup>-форму використовували розчин сульфату заліза (II) з концентрацією по залізу 71,4–2250 мг-екв/дм<sup>3</sup> (рис. 1).



1 – початкова концентрація заліза (II) 71,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>  
2 – початкова концентрація заліза (II) 321,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>  
3 – початкова концентрація заліза (II) 357,1 мг-екв/дм<sup>3</sup>

**Рис. 1 – Вихідні криві сорбції заліза (II) на катіоніті DOWEX MAC – 3 ( $V_1=20 \text{ см}^3$ ) у  $\text{Na}^+$ -формі із розчинів сульфату заліза різної концентрації (ПДОС<sub>1</sub>=2250 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПДОС<sub>2</sub>=4428,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПДОС<sub>3</sub>=4815 мг-екв/дм<sup>3</sup>)**

екв/дм<sup>3</sup>) через катіоніт, модифікований сполуками заліза, пропускали водопровідну воду або розчин хлорату натрію в дистильованій воді.

З графіка можна зробити висновок, що на початковій стадії катіоніт у залізній формі краще зв'язує кисень, на відміну від катіоніту, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . При його використанні кисень присутній вже у перших пробах. Іоніт у залізній формі забезпечує повне видалення кисню. Але головним недоліком використання катіоніту в  $\text{Fe}^{2+}$ -формі є значне вимивання іонів заліза при пропусканні водопровідної води (рис. 3 крива 1).

Подібні досліді проводили і для інших катіонітів. Дані про сорбційну ємність катіонітів по іонах заліза (II) в залежності від форми іоніту та складу розчину приведені в таблиці 1. Як видно з таблиці, сильнокислотні катіоніти краще сорбують іони заліза в кислій формі. В разі їх застосування в  $\text{Na}^+$ -формі обмінна ємність по іонах заліза зростає лише при підкисленні розчинів сірчаною кислотою. Слабокислотний катіоніт сорбує залізо лише в  $\text{Na}^+$ -формі, тому що в кислому середовищі втрачає здатність до іонного обміну.

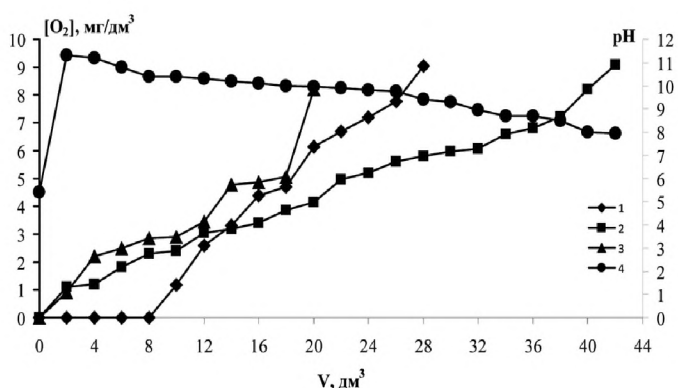
**Таблиця 1 – Залежність ємності катіонітів по іонах  $\text{Fe}^{2+}$  від їх форми та складу розчину**

Катіоніт	Форма катіоніту	Склад розчину, мг-екв/дм <sup>3</sup>		ОЄ, мг-екв/дм <sup>3</sup>
		$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
КУ 2 – 8	$\text{H}^+$	719,42	-	2460
	$\text{H}^+$	1079,14	-	2840
	$\text{Na}^+$	719,42	-	1660
	$\text{Na}^+$	719,42	5,0	2930
	$\text{Na}^+$	719,42	10,0	3287
	$\text{Na}^+$	719,42	20,0	3420
DOWEX MAC – 3	$\text{Na}^+$	71,4	-	2250
	$\text{Na}^+$	321,4	-	4428
	$\text{Na}^+$	357,1	-	4815
Amberlit 252H	$\text{H}^+$	719,42	-	2340
	$\text{Na}^+$	719,42	-	2179
Purolit C150	$\text{H}^+$	719,42	-	1540
	$\text{Na}^+$	719,42	-	1440

При переведенні іоніту в  $\text{Fe}^{2+}$ -форму через шар іоніту, об'ємом 20 см<sup>3</sup>, фільтрували розчин сульфату заліза з витратою 1–5 см<sup>3</sup>/хв. Іоніт використовували в  $\text{Na}^+$ - і  $\text{H}^+$ -формі. Іоніт в  $\text{H}^+$ -форму переводили 5 %-вим розчином соляної кислоти, в  $\text{Na}^+$ -форму – 2 %-вим розчином  $\text{NaOH}$ . При переведенні іоніту в  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ -форму використовували 10 %-і розчини  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

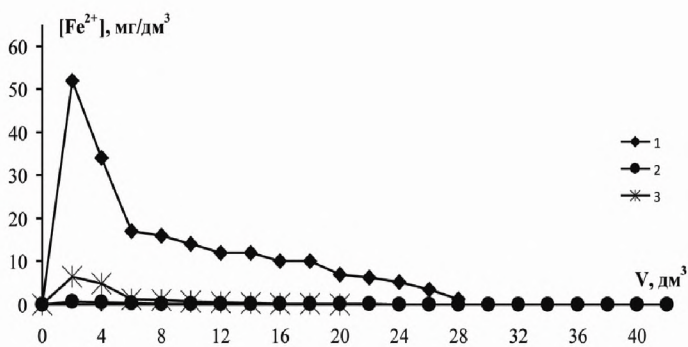
При обробці іоніту в  $\text{Fe}^{2+}$ -формі 2 %-м розчином луку іоніт переходив в  $\text{Na}^+$ -форму з утворенням гідроксиду заліза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , який знаходився в порах іоніту. При сорбції іонів заліза на сильнокислотному катіоніті також використовували розчин сульфату заліза ( $C_{\text{Fe}^{2+}}=719 \text{ мг-екв/дм}^3$ ), що містить сірчану кислоту в концентрації 0,5–2,0 %.

Для оцінки відновлювальної здатності (ємність по кисню чи іншому окиснику, наприклад,  $\text{NaClO}_2$ , мг-



1 –  $[O_2]$  у водопровідній воді, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 2 –  $[O_2]$  в дистильованій воді, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$ ; 3 –  $[O_2]$  в пом'якшеній воді, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$ ;

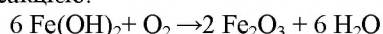
Рис. 2 – Залежність концентрації кисню та pH середовища у водопровідній, дистильованій та пом'якшеній воді від пропущеного об'єму через катіоніт Dowex mac – 3 ( $V_i = 20 \text{ cm}^3$ ) в різних формах (B31 = 1250 мг-екв/дм<sup>3</sup>; B32 = 1587 мг-екв/дм<sup>3</sup>; B33 = 951 мг-екв/дм<sup>3</sup>)



1 – водопровідна вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 2 – дистильована вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$ ; 3 – пом'якшена вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$

Рис. 3 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту DOWEX MAC – 3 ( $V_i=20 \text{ cm}^3$ ) в різних формах при пропусканні водопровідної, дистильованої та пом'якшеної води

значень pH (pH=8,5–9,6). Проте, в даному випадку ємність по кисню менша, ніж при обробці водопровідної води. Обумовлено це тим, що при pH 6,5–8,5 гідроксид заліза (II) при окисленні переходить в гідроксид заліза (III). Тому на окислення 1 мг-екв кисню йде 2 мг-екв заліза (II). При pH>9 проходить утворення фериту. І тоді процес окислення проходить за реакцією:



В цьому випадку на окислення 1 мг-екв кисню витрачається 3 мг-екв заліза (II). Відповідно, відновлювальна здатність редоксита, що містить  $Fe(OH)_2$ , вища в нейтральному і слабкокислому середовищі, ніж в

При вилученні кисню з водопровідної води на катіоніті DOWEX MAC – 3 у  $Fe^{2+}$ -формі (рис. 2), відновлювальна здатність становить 1250 мг-екв/дм<sup>3</sup> (крива 1). Для іоніту, модифікованого  $Fe(OH)_2$ , при використанні дистильованої води відновлювальна здатність досягає 1587 мг-екв/дм<sup>3</sup> (крива 2), а для пом'якшеної води – 951 мг-екв/дм<sup>3</sup> (крива 3).

Високу відновлювальну здатність іоніту в залізній формі можна пояснити переходом іонів  $Fe^{2+}$  у воду і зв'язування його з киснем. При використанні катіоніту, модифікованого  $Fe(OH)_2$ , відновлення кисню відбувається на осадженому гідроксиді заліза.

При вилученні кисню з дистильованої води катіонітом DOWEX MAC – 3, модифікованим  $Fe(OH)_2$ , десорбція заліза майже не відбувається (рис. 3, крива 2). А відновлювана здатність по кисню становить 1587 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

В цілому, при використанні сорбенту в об'ємі 20 см<sup>3</sup> ефективність знекиснення води була низькою через малий час контакту води із сорбентом.

Відновлювальна здатність редокситу залежить від кількості сорбованого заліза, форми, об'єму іоніту і характеристик води. Як видно з таблиці 2, відновлювальна здатність росте при переході від катіоніту в  $Fe^{2+}$ -формі до іоніту, модифікованого  $Fe(OH)_2$ .

В цьому випадку при пропусканні водопровідної води з жорсткістю 4,2 мг-екв/дм<sup>3</sup> відбувається значне вимивання іонів заліза з іоніту внаслідок їх витискання іонами жорсткості, що призводить до певного зниження ємності іоніту по кисню.

З гідроксиду заліза іони заліза внаслідок його малої розчинності вимиваються менше, хоча їх концентрація у воді досягає 2–8 мг/дм<sup>3</sup>. При пропусканні  $Na^+$ -катіонованої води через іоніт, модифікований  $Fe(OH)_2$ , залізо практично не вимивається внаслідок більш високих

лужному. Хоча в лужному середовищі розчинність заліза нижча, і процес відновлення кисню іде швидше, так як відновлювальні властивості заліза підвищуються з підвищенням рН. Крім механізму окислення заліза і його десорбції на ємність редокситу по кисню впливає його ємність по залізу.

**Таблиця 2 – Залежність відновлюваної здатності редокситів на основі КУ–2–8 від форми іоніту та його ємності по іонах Fe<sup>2+</sup> при обробці водопровідної води (I) та Na-катионованої води (II)**

ОЄ/ВЗ, мг-екв/дм <sup>3</sup>			
Fe <sup>2+</sup> -форма		Na <sup>+</sup> -форма, модифікований Fe(OH) <sub>2</sub>	
I	II	I	II
2700/1082	2850/1152	2870/1352	2900/1205

Цікаво відмітити, що при використанні іоніту з гідролізованим залізом іони заліза не вимиваються лише у випадку пропускання дистильованої води. При пропусканні пом'якшеної води із жорсткістю 2,3 ммоль-екв/дм<sup>3</sup> (рис.3, крива 3), в окремих пробах концентрація загального заліза досягає 5 мг/дм<sup>3</sup>, що пов'язано, очевидно, із вимиванням його з маси гідроксиду. При цьому відновлювальна здатність по кисню незначна – 951 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що, головним чином, пов'язано із малим об'ємом редокситу.

Значне підвищення рН дистильованої води (рис. 2, крива 4) пов'язано з гідролізом слабкокислотного катионіту у Na<sup>+</sup>-формі. При цьому гідроксид заліза був малорозчинним, і його відновлювальна здатність зростала.

Крім інших проблем, що виникають при застосуванні редокситів, модифікованих залізом, важливою є проблема вторинного забруднення води залізом за рахунок його вимивання з катионіту. Тому були проведені дослідження по визначенню ступеню десорбції заліза з катионіту в залежності від форми модифікованого сорбенту і складу води.

Для дослідження процесу десорбції використовували 20 см<sup>3</sup> катионіту DOWEX MAC-3 в Fe<sup>2+</sup>-формі та 20 см<sup>3</sup> іоніту, модифікованого Fe(OH)<sub>2</sub>. Дослідження проводили при пропусканні дистильованої, водопровідної та Na<sup>+</sup>-катионованої води, кожного разу готуючи новий редоксит.

Катионіт в залізній формі без гідролізу та модифікований Fe(OH)<sub>2</sub>, отримували тим самим шляхом, що і для дослідження процесу знекиснення.

У першому досліді через катионіт в залізній формі пропускали дистильовану воду, у другому – водопровідну воду, у третьому – Na<sup>+</sup>-катионовану воду. Через катионіт модифікований Fe(OH)<sub>2</sub> пропускали водопровідну та Na<sup>+</sup>-катионовану воду. У пробах, об'ємом 500 см<sup>3</sup>, контролювали концентрацію заліза та рН. Криві вимивання заліза та зміни реакції середовища наведено на рисунках 4 та 5.

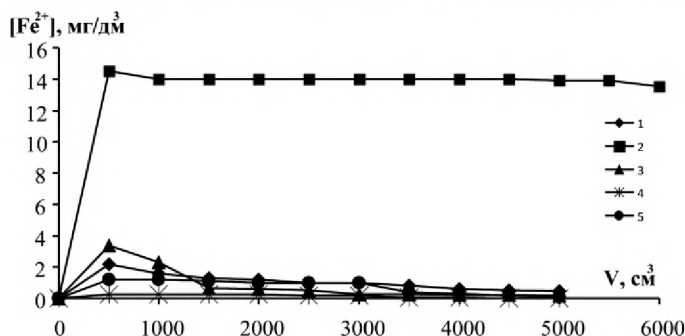
Як видно з рисунку 4, найбільше вимивання заліза відбувається при пропусканні водопровідної води через катионіт у залізній формі (крива 2). Концентрація у пробах коливається від 14 до 14,5 мг/дм<sup>3</sup>. Це можна пояснити тим, що іони жорсткості, які наявні у водопровідній воді, витісняють залізо з поверхні катионіту. При пропусканні дистильованої та Na<sup>+</sup>-катионованої води через катионіт у Fe<sup>2+</sup>-формі (крива 1; 3), вимивання заліза значно менше. Концентрації у пробах коливаються від 0,2 до 3,4 мг/дм<sup>3</sup>. При використанні катионіту, модифікованого Fe(OH)<sub>2</sub>, при пропусканні водопровідної (крива 4) та Na<sup>+</sup>-катионованої (крива 5) води концентрація заліза у пробах незначна (0–1 мг/дм<sup>3</sup>). Тому для уникнення вторинного забруднення води залізом краще використовувати редоксит у гідролізованій формі. При цьому вода не потребує додаткової обробки, так як іони жорсткості не впливають на процес десорбції заліза з катионіту.

Спираючись на результати, представлені на рисунку 5, можна сказати, що значна зміна рН відбулася у водопровідній (крива 4) та Na<sup>+</sup>-катионованій воді (крива 5) при пропусканні через катионіт, модифікований Fe(OH)<sub>2</sub>. При початковій рН водопровідної води 7,9 та Na<sup>+</sup>-катионованої води 7,19 у перших пробах збільшення відбулося до 10,3 одиниць. В ході дослідження рН зменшилося до 9,7–9,9 одиниць. Це можна пояснити вимиванням OH<sup>-</sup>-іонів з поверхні редокситу на початковій стадії процесу та утворенням гідрокарбонату натрію при сорбції іонів жорсткості на катионіті. Для іоніту в залізній формі рН коливається в межах 6–7 одиниць (крива 1; 2; 3).

Значним недоліком при застосуванні редокситів, модифікованих залізом, є складність їх регенерації після втрати відновлювальної здатності та обмеженість кількості циклів сорбції/регенерації. Це пов'язано з переходом молекул гідроксиду заліза (II) при їх гідролізі з поверхні гідроксиду заліза в пори сорбенту. При цьому в процесі накопичення Fe(OH)<sub>2</sub>, який із слабкорозчинного гідроксиду заліза (II) при окисненні переходить у нерозчинну Fe(OH)<sub>3</sub> форму або магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) відбувається зашлаковування пор сорбенту. Тому після кількох циклів регенерації іоніту суттєво змінюється його ємність по іонах заліза і, відповідно, відновлювальна здатність.

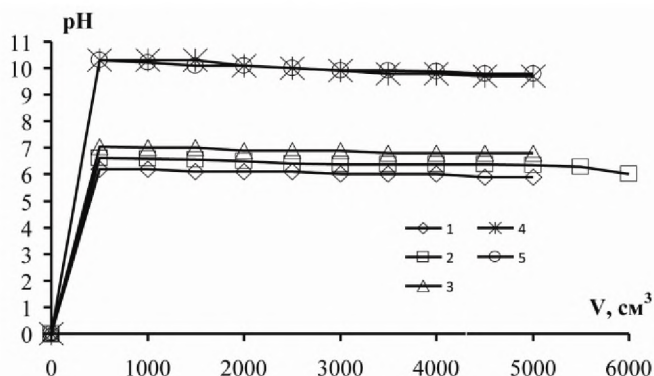


Із приведених на рисунку 6 результатів видно, що при трьох циклах сорбції іонів заліза та двох циклах його гідролізу ємність іоніту по іонам  $Fe^{2+}$  впала з 3538 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 820 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що говорить про суттєву втрату відновлювальної здатності іоніту та обмеженість фільтроциклів при його застосуванні [8].



1 – дистильована вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 2 – водопровідна вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 3 –  $Na^+$ -катіонована вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 4 – водопровідна вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$ ; 5 –  $Na^+$ -катіонована вода, DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$

Рис. 4 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту DOWEX MAC-3 в різних формах при фільтруванні вод різного складу



1 – дистильована вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 2 – водопровідна вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 3 –  $Na^+$ -катіонована вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Fe^{2+}$ -формі; 4 – водопровідна вода, катіоніт DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$ ; 5 –  $Na^+$ -катіонована вода, DOWEX MAC – 3 в  $Na^+$ -формі, модифікований  $Fe(OH)_2$

Рис. 5 – Зміна рН в залежності від форми з катіоніту DOWEX MAC-3 та складу води

DOWEX MAC-3 характеризувався найбільш високою ємністю при сорбції заліза на 1-му і 2-му фільтроциклах. На 3-му фільтроциклі його ємність значно упала, однак при кавітаційній обробці на 4-му фільтроциклі вона зросла майже в 2,5 рази.

**Висновки.** Досліджено вплив способу модифікації катіоніту DOWEX MAC-3 сполуками заліза (II) на їх відновлювальну здатність при знекисненні. Катіоніт у залізній формі при використанні в малих об'ємах

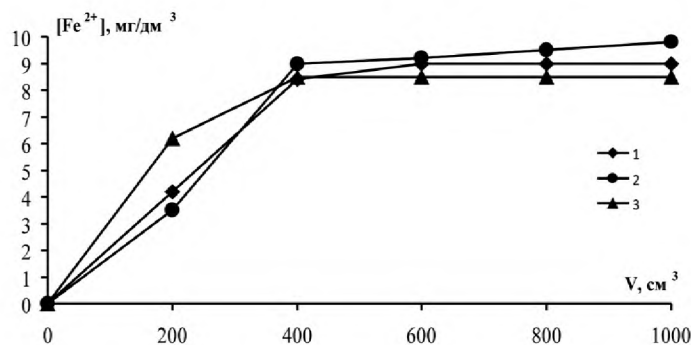
В цілому, якщо враховувати, що при модифікації катіоніту використовувати концентровані розчини сульфату заліза (II), лужні розчини, які складно утилізувати, застосування даних сорбентів можливе лише при доочищенні води від кисню за невеликих його концентрацій, що значно підвищує термін використання іоніту.

В цілому, при використанні редокситів на основі катіонітів, модифікованих  $Fe(OH)_2$ , головною проблемою є регенерація редокситів. Використання іоніту в  $Fe^{2+}$ -формі неможливо через забруднення води залізом. Відновити  $Fe(OH)_2$  складно. Простими реагентами такими, як бісульфіт та сульфід натрію, в слабкокислому середовищі залізо майже не відновлюється. Використання більш дорогих реагентів нецільне. Тому кращим рішенням є повторна сорбція заліза на катіоніті з послідовним його гідролізом. Оскільки в порах накопичуються гідроксиди і оксиди заліза, що призводить до блокування гелевих ділянок, повторення циклів регенерації не може бути великим.

Дані по ємності іонітів в залежності від числа фільтроциклів наведено на рисунку 7. Окрім найбільш доступного на Україні катіоніту КУ-2-8 були використанні крупнопористі катіоніти Amberlite 252H, Purolite C150 та слабкокислотний катіоніт Dowex mac-3.

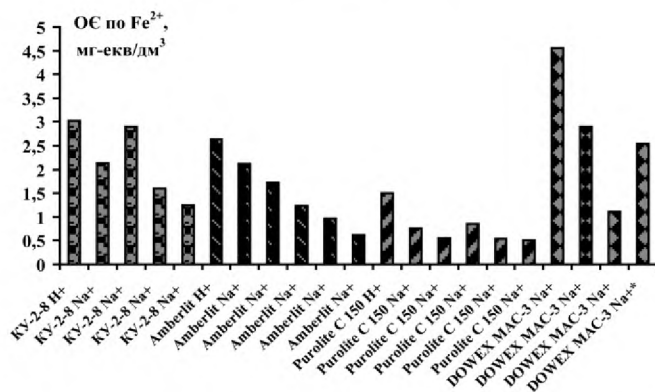
Передбачалось, що при використанні крупно пористих катіонітів накопичення гідроксидів і оксидів заліза в порах буде менше блокувати гелеві ділянки іоніту і буде менше залежати від числа фільтроциклів. Однак, практично в усіх випадках відмічено зниження відновлювальної здатності катіонітів з числом фільтроциклів. При цьому катіоніт КУ-2-8 в ряду сильнокислотних катіонітів характеризується більш високою ємністю на всіх фільтроциклах, а слабкокислотний катіоніт

краще зв'язує кисень, на відміну від катіоніту, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , але при його використанні відбувається вторинне забруднення води іонами заліза.



1 – катіоніт без попередньої обробки (0 – й цикл),  $C(\text{Fe}^{2+}) = 9,9 \text{ г/дм}^3$ ; 2 – катіоніт після сорбції заліза та гідролізу (1 – й цикл),  $C(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ г/дм}^3$ ; 3 – після повторної сорбції заліза та гідролізу (2 – й цикл)  $C(\text{Fe}^{2+}) = 8,5 \text{ г/дм}^3$

**Рис. 6 – Вихідні криві сорбції заліза (II) на катіоніті DOWEX MAC-3 в  $\text{Na}^+$ -формі ( $V_i=20 \text{ см}^3$ ) в залежності від циклу (ПДОЄ<sub>1</sub>=3538 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПДОЄ<sub>2</sub>=3201 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПДОЄ<sub>3</sub>=820 мг-екв/дм<sup>3</sup>)**



**Рис. 7 – Вплив кількості фільтроциклів на сорбцію заліза із 10 %-го розчину  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (\*після кавітаційної обробки)**

из воды в каталитическом мембранном контакторе/реакторе / С. Г. Батдалова, И. В. Петрова, В. И. Лебедева // Научная сессия МИФИ – 2007, Москва, 2007. Сборник научных трудов. – 2007. – № 9. – С. 33–34.

5. Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : МГУ. – 1996. – 680 с.
6. Кравченко Т. А. Обескислороживание воды редокситами / Т. А. Кравченко, А. Я. Шаталов // Ионнообменные методы очистки веществ. Под ред. Г. А. Ликина и Н. Мягкого. – Воронеж: ВГУ. – 1984. – С. 167–183.
7. Кравченко Т. А. Кинетика и динамика процессов в редокситах / Т. А. Кравченко, Н. И. Николаев. – М. : Химия, 1982.
8. Гомеля М. Д. Оцінка відновлюваної здатності аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі / М. Д. Гомеля, А. Т. Тамазашвілі // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 3/6 (57). – С. 27–31

Показано, що катіоніт КУ-2-8, модифікований  $\text{Fe}^{2+}$  та сполукою  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ефективно вилучає кисень з води, забезпечуючи відновлювальну здатність щодо  $\text{O}_2$  на рівні 1100–1300 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Вивчено вплив складу води та способу модифікування катіоніту на десорбцію заліза. Найбільше вимивання заліза спостерігається при пропусканні водопровідної води через катіоніт у залізній формі. При пропусканні дистильованої та  $\text{Na}^+$ -катіонованої води залізо вимивається значно менше. При використанні катіоніту в  $\text{Na}^+$ -формі, модифікований  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , концентрація іону у пробах незначна. Тому для уникнення вторинного забруднення води краще використовувати редоксит у гідролізованій формі.

Визначено число фільтроциклів катіонітів, модифікованих сполуками заліза, при яких зберігається відновлювальна здатність редокситів.

#### Список використаної літератури

1. Bernstein Hans-Friedrich. Water degassing in the networks of hot water supply // Entgasur und Wasserbehandlung in Fernwärmesystement. Euroheat and power. – 2008. – 37, № 6. – Р.50–55.
2. Михайлов И. Д. Дегазация воды в системах тепло- и водоснабжения / И.Д. Михайлов – Аква-Мад. – 2008. – № 5. – С. 18–19.
3. Лебедева В. И. Pd-пористые полипропиленовые мембраны для каталитических процессов удаления растворенного кислорода / В. И. Лебедева, В. М. Грязнов, И. В. Петрова та інші // Кинетика і каталіз. – 2006. – 47, № 6. – С. 894–899.
4. Батдалова С. Г. Исследование процесса удаления растворенного кислорода

Надійшла до редакції 20.06.2016

Gomelya M., Shabliy T., Ivanenko O., Krysenko T.

## USING MODIFIED IONITES TO REMOVE OXYGEN DISSOLVED IN WATER

When an ionite in  $Fe^{2+}$ -form was treated with an alkaline solution, the ionite was transferred into a  $Na^+$ -form and a solution of iron hydroxide (II), which was in the ionite's pores. When ions of iron were absorbed on a strongly acidic cationite, we also use a solution of ferrous sulfate, which contained sulfuric acid.

To estimate regenerative capacity through a cationite modified with iron compounds, we treated tap water or a solution of sodium chlorate in distilled water.

Strongly acidic cationites absorbed ions of iron better in an acidic form. When they were used in a  $Na^+$ -form, exchange capacity in terms of iron ions increased only with acidified solution by sulfuric acid. A weakly acidic cationite absorbed iron only in a  $Na^+$ -form because it lost its exchange capacity in an acidic environment.

In the starting stage, an ionite in a ferrous form bound oxygen better than a cationite modified with  $Fe(OH)_2$ . With its presence, oxygen was already observed in first samples. An ionite in a ferrous form provided a complete removal of oxygen. The main drawback of using a cationite in a  $Fe^{2+}$ -form was a significant leaching of iron ions in the process of treating tap water.

A high regenerative capacity of ionite in a ferrous form can be explained by a transfer of  $Fe^{2+}$  ions into water and its binding with oxygen. When a cationite modified with  $Fe(OH)_2$  was used, regeneration of oxygen happened on a sedimented iron hydroxide.

When oxygen in distilled water was removed with cationite Dowex mac – 3 modified with  $Fe(OH)_2$ , desorption of iron was not observed and regenerative capacity in terms of oxygen was  $1587 \text{ mg-eqv/dm}^3$ .

Regenerative capacity of redoksyt depended on the quantity of absorbed iron, form, volume of ionite and characteristics of water. Regenerative capacity increased when cationites in a  $Fe^{2+}$ -form were transferred into ionites modified with  $Fe(OH)_2$ .

In this case, during the process of treating tap water, we observe a significant leaching of iron ions from the ionite because it was replaced with hardness ions which led to a certain decrease of ionite volume in terms of oxygen.

The leaching of iron ions was lower for iron hydroxide because of its low solubility. When  $Na^+$ -cationited water were passed through the ionite modified with  $Fe(OH)_2$ , iron was practically not leached because of high values of pH ( $pH=8,5-9,6$ ). However, in this case, capacity in terms of oxygen was lower than in the case of treating tap water.

In this case, oxidation of 1 mg-eqv of oxygen took 3 mg-eqv of iron (II). Consequently, regenerative capacity of redoksyt which contained  $Fe(OH)_2$  was higher in a neutral or weakly acidic environment than in an alkaline environment. However, solubility of iron was lower in a alkaline environment and the speed of regeneration of oxygen was higher because regenerative capacity of iron increases in pH. In addition to the mechanism of oxidizing iron and its absorption, the capacity of redoksyt with respect to oxygen was affected by its capacity in terms of iron.

When we use an ionite with hydrolyzed iron, ions of iron were not leached only in the case of treating distilled water. When softened water was treated, some samples had negligible quantities of iron. Furthermore, regenerative capacity in terms of oxygen was negligible.

In the paper, we studied the depth of iron desorption from cationite as a function of the form of modified sorbent and the composition of water.

The strongest leaching of iron happened when tap water is passed through a cationite in a ferrous form. This can be explained by the fact that hardness ions, which were present in tap water, replaced iron from the surface of a cationite. When distilled water and  $Na^+$ -cationited water were passed through cationite in a ferrous form, leaching was significantly lower. When we used a cationite modified with  $Fe(OH)_2$  to treat tap and  $Na^+$ -cationited water, concentration of iron was negligible in samples. As a result, it is better to use redoksyt in a hydrolyzed form to avoid secondary pollution. In this case, water does not require additional treatment because hardness ions do not affect the process of iron's sorption from the cationite.

When we used redoksyt based on cationites modified with  $Fe(OH)_2$ , the main problem is the regeneration of redoksyt. Therefore, a better solution is a secondary sorption of iron on cationite with its subsequent hydrolysis.

Cationite KY-2-8 had a higher capacity for all filter cycles. Weakly acidic cationite Dowex mac-3 had the highest capacity with iron sorption on the first and second filter cycles. On the third filter cycle, its capacity declined, although with cavitation treatment on the fourth filter cycle, capacity increased by a factor of 2.5

**Keywords:** redoksyt, cationit, deoxygenation of water, corrosion.

### References

1. Bernstein Hans-Friedrich (2008). "Water degassing in the networks of hot water supply", *Degassing and water treatment in district heating systems. Euroheat and power*, vol. 37, no. 6, pp. 50-55.



2. Mihaylov, I.D. (2008). "Degassing the water in the heating and water supply systems", *Aqua-Mad*, vol. 5. pp. 18–19.
  3. Lebedeva, V.I., Gryaznov, V.M., Petrova, I.V. and other (2006). "Pd-porous polypropylene membrane processes for catalytic removal of dissolved oxygen from the water", *Kinetics and catalysis*, vol. 47, no. 6, pp. 894–899.
  4. Batdalova, S.G., Petrova, I.V., Lebedeva, V.I. (2007). "Study the process of removing the dissolved oxygen from the water in a catalytic membrane contactor / reactor", *Scientific session MEPhI – 2007, Moscow, 2007. The collection of scientific works*, vol. 9, pp. 33–34.
  5. Frog, B.N. and Levchenko, A.P. (1996). *Vodopodgotovka* [Water conditioning], MGU, Moscow, Russia.
  6. Kravchenko, N.A., Shatalov, A.Ya., Likin, G.A., Myagkiy, N. (1984). *Obeskslorogivanie vody redoksitami. Ionoobmennyemetody ochstki vody* [Deoxygenation water by redoksit. Ion exchange methods of cleaning agents], Voronege:VGU, Voronege, Russia.
  7. Kravchenko, N.A. and Nikolaev, N.I. (1982). *Kinetika i dinamika protsessov v redoksitah* [Kinetics and dynamics of the processes in redoksyt], Himiya, Moscow, Russia.
  8. Gomelya, M.D. and Tamazashvili, A.T. (2012). Otcinka vidnovlivanoj zdatnosti anionatu AV-17-8 v sulfitnij formi [Evaluation of renewable capacity anionite AV-17-8 in the form of sulphite], *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. no. 3/6 (57), pp. 27–31.
- 

УДК 658.567

**РАДОВЕНЧИК Я. В.**, к.т.н., ст. викл.; **ГОНЧАР В. В.**<sup>1</sup>, магістрант; **РАДОВЕНЧИК В. М.**, д.т.н., проф.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського,  
<sup>1</sup>Національний університет «Києво-Могилянська академія»

## **ПОВЕРХОВА СИСТЕМА РОЗДІЛЬНОГО ЗБИРАННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ**

*Розглянуто основні відмінності та переваги запропонованої поверхової системи роздільного збору твердих побутових відходів. Проаналізовано можливості її реалізації для різних серій будинків, підібрано типові обладнання для реалізації системи в сміттєвих камерах значної площі та запропоновано варіанти обладнання індивідуального виготовлення для прохідних сміттєвих камер чи камер з малою площею.*

**Ключові слова:** *тверді побутові відходи, побутове сміття, роздільний збір, контейнер, сміттєва камера.*

© Радовенчик Я. В., Гончар В. В., Радовенчик В. М., 2017.

Постановка проблеми. Сучасний стан поводження із твердими побутовими відходами (ТПВ) на території України з кожним роком викликає все більше занепокоєння. Масштабні катастрофічні явища на сховищах твердих побутових відходів, часто з трагічними наслідками, вимагають термінового вирішення проблеми шляхом влаштування сучасних полігонів для захоронення ТПВ, впровадження сучасних систем поводження із ними, кардинальної зміни відношення населення до проблем накопичення ТПВ. Сьогодні проблема ТПВ переростає в чергову глобальну екологічну проблему і перетворюється в яскраве підтвердження думки Бора про те, що «... людство не загине в ядерному кошмарі – воно задихнеться у власних відходах» [1]. Для України з її 6000 звалищ та полігонів, 16 % з яких перевантажені, а 19 % не відповідають нормам екологічної безпеки [2] ця проблема набуває сьогодні надзвичайної гостроти. І цілком очевидно, що трагедій, подібних трагедії на Грибовицькому звалищі у Львівській області, можна сьогодні чекати в будь-якій точці України. Одним із шляхів вирішення проблеми ТПВ є зниження їх об'ємів, котрі необхідно захоронювати. Традиційно такого результату можна досягнути шляхом впровадження системи роздільного збирання ТПВ або будівництва мережі екологічно безпечних сміттєспалювальних заводів. Оскільки останній напрямок сьогодні викликає все більше сумнівів у науковців та пересічних громадян через шкідливі викиди в довкілля та безповоротну втрату цінних вторинних ресурсів, то найбільш перспективним варто вважати роздільний збір ТПВ.

Аналіз попередніх досліджень. Традиційним сьогодні для України вважається валовий збір ТПВ [1]. Він передбачає збір всіх відходів в один контейнер та захоронення або спалювання та захоронення на спеціальних обладнаних звалищах і полігонах. В середньому в Україні безпосередньо захоронюється біля 98 % і спа-