



УДК 628.3-66.081.6:542.87

Академік НАН України В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук,  
Т. Ю. Дульнева

## Безреагентне очищення стічних вод від іонів заліза електробаромембранним методом

*Показано високу ефективність процесу очищення модельних промивних вод станцій знезалізнювання та травильних виробництв від іонів  $Fe^{2+}$  й  $Fe^{3+}$  (50–100 мг/дм<sup>3</sup>) до норм ГДК безреагентним електробаромембранним методом з використанням титанової трубчастої мембрани як катода. Титанова мембрана проявляла високу затримувальну здатність до гідроксидів заліза (до 99,9%) завдяки формуванню на ній додаткового бар'єру у вигляді динамічної мембрани із зазначених сполук, які утворювалися в лужному середовищі поблизу катода. На підставі дослідження фізико-хімічних закономірностей цих процесів визначено їх основні робочі параметри.*

Стічні води, що містять іони  $Fe^{2+}$  й  $Fe^{3+}$ , є одними з найпоширеніших антропогенних забруднювачів природних вод. Досвід експлуатації більшості станцій знезалізнювання підземних вод показує, що залишкова концентрація іонів заліза в промивних водах після 4-х год відстоювання становить 20–40 мг/дм<sup>3</sup>, а води, що утворюються в процесі регенерації зернистої загрузки фільтрів, містять 100–300 мг/дм<sup>3</sup> цих іонів [1, 2]. Промивні води від травлення чорних металів сірчаною кислотою містять  $Fe^{2+}$  з концентрацією 100–200 мг/дм<sup>3</sup> [3].

Методи, які на сьогодні використовують для очищення стічних вод, що містять підвищену концентрацію іонів заліза [4–8], не завжди забезпечують очищення стічних вод 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/дм<sup>3</sup> [9]. Крім того, ці методи потребують дозування дорогих реагентів. Тому розробка нових, ефективніших безреагентних методів очищення промивних вод станцій знезалізнювання та промивних вод травильних виробництв є вкрай важливою й актуальною.

Результати попередніх досліджень, які проведено в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України [10–12], засвідчують перспективність використання електробаромембранного методу для очищення стічних вод гальванічного виробництва за допомогою неорганічних мембран із пористого спеченого титану. Такі мембрани є стійкими до механічного, біологічного та термічного впливів, а також мають тривалий термін експлуатації завдяки можливості їх регенерування, зокрема зворотним потоком фільтрату.

© В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева, 2013

Мета нашої роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних закономірностей безреагентного процесу очищення стічних вод від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Fe}^{2+}$  до норм ГДК електробаромембранним методом з використанням як катода вітчизняної трубчастої титанової мембрани.

Очищенню піддавали модельні розчини солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , що містили відповідно 4,0–100,0 мг/дм<sup>3</sup> іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та 50,0–100,0 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Fe}^{2+}$ . Вибір вихідної концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  обумовлений складом, близьким до вмісту цих іонів у промивних водах станцій знезалізнювання підземних вод, а  $\text{Fe}^{2+}$  — у промивних водах при сірчаноокислому травленні металевих виробів [2, 3].

Процес очищення води здійснювали на дослідній електробаромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі і складалася з ємності для вихідного розчину, насоса, манометра, регулювальних вентилів, водопровідних полімерних трубок, комірки з органічного скла з мікрофільтраційною титановою мембраною, яка слугувала катодом, і джерела постійного електричного струму. Спіралеподібний анод із платини розміщений всередині комірки зовні трубки-катода і відділений від неї капроною сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпусу комірки, а виводили — із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася всередину трубки та виводилася з неї із торцевого боку фільтра. Робоча зовнішня поверхня титанової трубки становила 0,656 дм<sup>2</sup>, довжина — 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри — 12 і 8 мм відповідно.

За експериментальними даними було визначено розділові характеристики титанової мембрани: коефіцієнт затримки  $R$  (%) іонів і питома продуктивність  $J_v$  (м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год)) мембрани [13]. Аналіз на вміст іонів заліза у вихідній воді та фільтраті проводили аналогічно методики, описаної в роботі [14].

У табл. 1 наведено залежності концентрацій іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у фільтраті від їх вмісту у вихідній воді при очищенні титановою мембраною без накладання електричного струму. Як видно з таблиці, із збільшенням концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідній воді до 56 мг/дм<sup>3</sup> (рН 3,02) вміст цих іонів у фільтраті відповідає нормі ГДК, що можна пояснити утворенням гідроксисполук  $\text{Fe}^{3+}$  [10], які мембрана затримувала краще, ніж самі іони  $\text{Fe}^{3+}$ . При більшій концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідній воді й відповідно меншому значенні її рН концентрація гідроксисполук  $\text{Fe}^{3+}$  у ній знижувалася, що призводило до погіршення якості фільтрату та його невідповідності до норми ГДК.

Значення  $J_v$  мембрани також знижувалось, що пов'язано із закупорюванням пор титанової трубки гідроксисполуками  $\text{Fe}^{3+}$  і формуванням на ній динамічної мембрани з підвищеним гідравлічним опором.

Таблиця 1. Результати очищення модельних розчинів від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  титановою мембраною при тиску 0,05 МПа

Концентрація іонів $\text{Fe}^{3+}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Питома продуктивність мембрани, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)	рН вихідної води
у вихідній воді	у фільтраті		
4,0	<0,01	0,11	6,20
25,0	<0,01	0,07	4,83
41,5	0,70	0,07	3,70
45,0	0,85	0,06	3,53
56,0	1,75	0,06	3,02
70,0	8,64	0,05	2,85
114,4	25,50	0,03	2,65

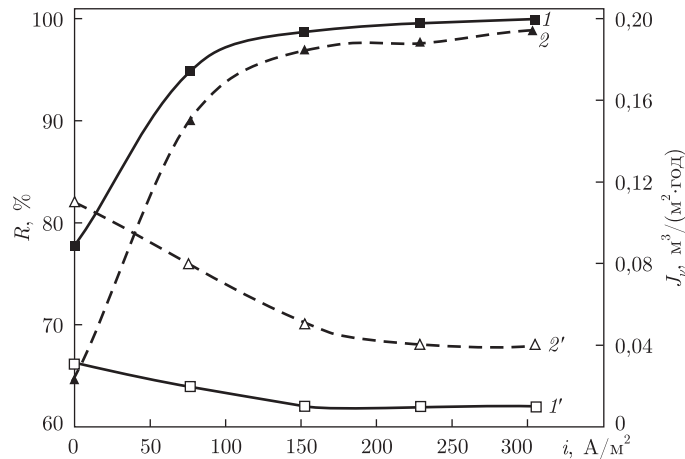


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримки  $R$  іонів  $Fe^{3+}$  (1) й  $Fe^{2+}$  (2) та  $J_v$  (1', 2') мембрани від густини струму ( $P = 0,05$  МПа (1, 1'),  $P = 0,1$  МПа (2, 2'));  $C_{вих} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>)

Отже, для досягнення норми ГДК іонів  $Fe^{3+}$  у фільтраті при очищенні стічних вод з концентрацією цих іонів  $>60$  мг/дм<sup>3</sup> необхідно підвищувати значення рН вихідної води дозуванням такого дорогого реагенту, яким є луг. У зв'язку з цим було запропоновано для розв'язання такої задачі використовувати електробаромембранний метод на основі титанової трубчастої мембрани як катода. У цьому випадку в результаті електролізу води та виділення луку в прикатодному просторі титанової мембрани утворюються гідроксосополуки заліза, стосовно яких мембрана проявляє більшу селективність, ніж до самих іонів.

Як показано на рис. 1, при концентрації іонів  $Fe^{3+}$  й  $Fe^{2+}$  у вихідній воді  $100,0$  мг/дм<sup>3</sup>, тривалості експерименту  $2,0$  год і робочому тиску відповідно  $0,05$  й  $0,1$  МПа зі збільшенням густини струму  $i$  зростає коефіцієнт затримки цих іонів (криві 1, 2). Така залежність обумовлена збільшенням у прикатодній області рівня рН, що, в свою чергу, підвищувало концентрацію гідроксидів заліза та формування на поверхні титанової трубки динамічної мембрани.

Питома продуктивність ( $J_v$ ) мембрани (див. криві 1', 2' на рис. 1) при збільшенні густини струму зменшувалася, що пов'язано з підвищенням гідравлічного опору динамічної мембрани в результаті збільшення її товщини. Більше значення  $J_v$  динамічної мембрани з гідросполук  $Fe^{2+}$ , ніж з гідросполук  $Fe^{3+}$ , можна пояснити більшим робочим тиском, який прикладався.

Виходячи з отриманих результатів, концентрація іонів  $Fe^{3+}$  у фільтраті відповідала нормі ГДК при густині струму понад  $152,4$  А/м<sup>2</sup> для вихідної концентрації  $Fe^{3+}$   $100,0$  мг/дм<sup>3</sup>. У той самий час концентрація іонів  $Fe^{2+}$  у фільтраті відповідала нормі ГДК лише при густині струму  $304,8$  А/м<sup>2</sup> за аналогічної вихідної концентрації іонів  $Fe^{2+}$ . Показано (крива 1 на рис. 2), що зі збільшенням концентрації іонів  $Fe^{2+}$  у вихідному розчині від  $53,0$  до  $110,0$  мг/дм<sup>3</sup> при постійній густині струму  $152,4$  А/м<sup>2</sup>, тривалості експерименту  $2$  год і робочому тиску  $0,1$  МПа відбувалося зниження значення  $R$  цих іонів, оскільки підвищувався вплив концентраційної поляризації мембрани. При цьому значення  $J_v$  мембрани (див. криву 1' на рис. 2) також дещо знижувалося.

Залишкова концентрація іонів  $Fe^{2+}$  у фільтраті, що є лужним розчином, який можна використовувати в технологічному циклі підприємства, відповідала нормі ГДК лише при значеннях концентрації цих іонів у вихідному розчині до  $82$  мг/дм<sup>3</sup>. Отже, для очищен-

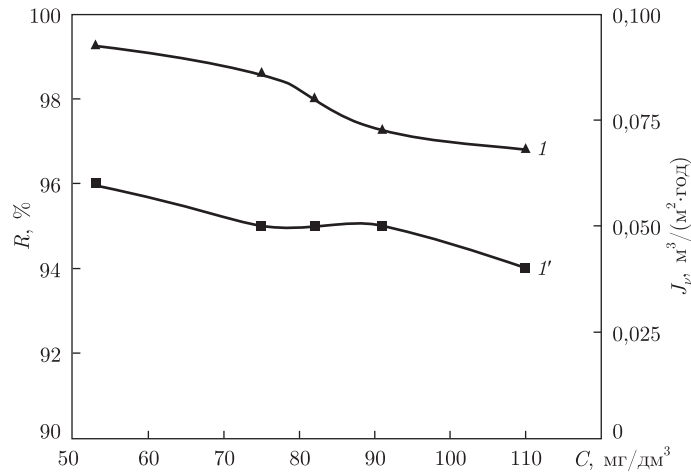


Рис. 2. Залежність значень  $R$  (1) та  $J_v$  (1') мембрани від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  у вихідному розчині ( $P = 0,1$  МПа;  $i = 152,4$  А/м<sup>2</sup>)

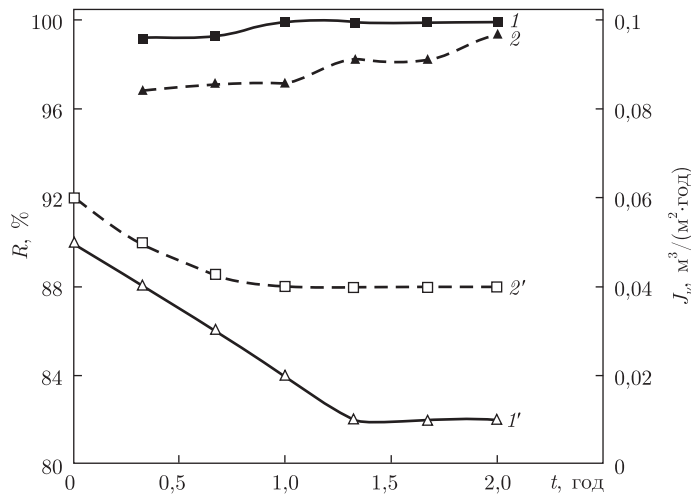


Рис. 3. Залежність значень  $R$  іонів  $Fe^{3+}$  (1) й  $Fe^{2+}$  (2) та  $J_v$  (1', 2') мембрани від часу ( $P = 0,05$  МПа (1, 1'),  $P = 0,1$  МПа (2, 2'));  $C_{\text{вих}} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>)

ня стічних вод з вихідною концентрацією іонів  $Fe^{2+}$ , що перевищують 80 мг/дм<sup>3</sup>, густина струму має бути понад 152,4 А/м<sup>2</sup>.

Залежність коефіцієнта затримки  $R$  іонів  $Fe^{3+}$  й  $Fe^{2+}$  (криві 1, 2) та питомої продуктивності  $J_v$  (криві 1', 2') титанової мембрани-катода від часу експерименту при густині струму 304,8 А/м<sup>2</sup>, тиску відповідно 0,05 й 0,1 МПа і температурі 24–25 °С демонструє рис. 3. Концентрація іонів  $Fe^{3+}$  й  $Fe^{2+}$  у вихідному розчині становила 100,0 мг/дм<sup>3</sup> з величиною рН відповідно 2,6 й 6,6. При цьому рН концентрату і фільтрату під час експерименту змінювалися відповідно в інтервалах 2,6–2,18 і 11,74–11,84 для  $Fe^{3+}$  та 6,5–2,7 і 11,8–12,0 для  $Fe^{2+}$ .

Із рис. 3 видно, що титанова мембрана проявляла високу затримувальну здатність до гідроксидів заліза на рівні 99,4–99,9% для  $Fe^{3+}$  (крива 1) та 96,82–99,39% для  $Fe^{2+}$  (крива 2), які утворювалися в лужному середовищі поблизу катода. Це пов'язано з утворенням грубодисперсних частинок гідроксидів, які затримувала пориста трубка, утворюючи з них динамічну мембрану з виділенням фільтрату у вигляді розчину луку. Питома

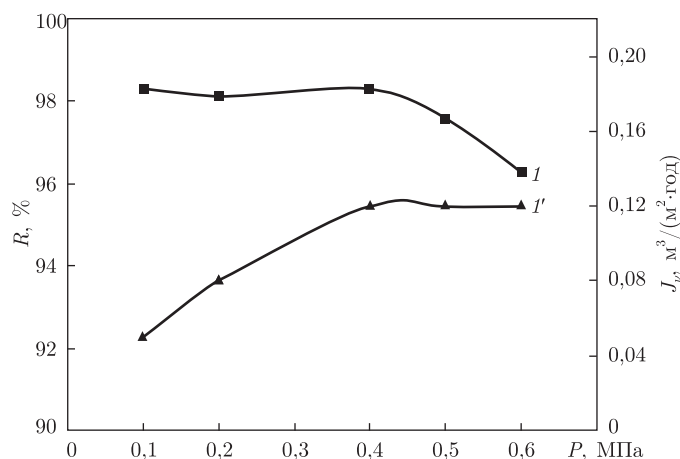


Рис. 4. Залежність значень  $R$  іонів  $Fe^{2+}$  (1) та  $J_v$  (1') мембрани від тиску ( $C_{вих} = 50$  мг/дм<sup>3</sup>;  $i = 76,2$  А/м<sup>2</sup>)

продуктивність мембрани при цьому (див. криві 1', 2' на рис. 3) спочатку різко знижувалася. Такий характер кривої, очевидно, пов'язаний з тим, що за цей час відбувалося закупорювання пор титанової трубки, а потім на її поверхні формувалася динамічна мембрана з нерозчинних гідроксидів заліза. Подальші стабільні значення питомої продуктивності можна пояснити виходом динамічної мембрани на стаціонарний режим.

Проведення досліджень при концентрації іонів  $Fe^{2+}$  50 мг/дм<sup>3</sup> у вихідному розчині, тривалості експерименту 2 год і густині струму 76,2 А/м<sup>2</sup> показало, що із зростанням робочого тиску до 0,4 МПа затримувальна здатність за іонами  $Fe^{2+}$  змінювалася від 98,3 до 98,7% (крива 1 на рис. 4). Із подальшим підвищенням тиску значення  $R$  різко знижувалося. Такий хід кривої можна пояснити тим, що при збільшенні тиску від 0,1 до 0,4 МПа динамічна мембрана із гідроксидів  $Fe^{2+}$  ущільнювалася. При тиску більше 0,4 МПа відбувалося продавлювання іонів  $Fe^{2+}$  крізь сформовану на титановій трубці динамічну мембрану.

Питома продуктивність мембрани (див. криву 1' на рис. 4) за цих умов зі збільшенням тиску спочатку зростала, а, починаючи з тиску 0,4 МПа, майже не змінювалася. Зростання питомої продуктивності пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу, а подальше збільшення тиску призводило до ущільнення динамічної мембрани з виходом на стаціонарний режим.

Слід відзначити, що величини залишкових концентрацій іонів  $Fe^{2+}$  у фільтратах, які отримані у діапазоні значень тиску 0,1–0,6 МПа, відповідали нормі ГДК за іонами загального заліза (2,0 мг/дм<sup>3</sup>). Аналогічні результати отримані для води, що містила іони  $Fe^{3+}$ .

Таким чином, нами показано високу ефективність процесу очищення води від іонів  $Fe^{2+}$  й  $Fe^{3+}$  (50–100 мг/дм<sup>3</sup>) безреагентним електробаромембранним методом з використанням титанової трубчастої мембрани як катода. На підставі дослідження фізико-хімічних закономірностей цих процесів визначено їх основні робочі параметри. Запропоновано використовувати цей метод для очищення від іонів заліза з виділенням луку промивних вод станцій знезалізнення підземних вод і промивних вод, що утворюються при сірчанокислотному травленні металевих виробів.

1. Житенев Б. Н., Науменко Л. Е. Энергоэффективная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания подземных вод // Конгресс "Вода-2010", 28 апр. 2010 г.: (Тез. докл.). – Минск, 2010. – С. 26–28.

2. Житенев В. Н., Шеина Л. Е. Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды // Вестн. БГТУ. Водохозяйств. строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2(14). – С. 31–32.
3. Клоткина Л. В., Перистый М. М. Сточные воды и их очистка // Охрана навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: (Збірка доп. V Міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів ДоНТУ). – Донецьк: ДоНТУ, 2006. – Т. 1 – С. 102.
4. Романовский В. И., Андреева Н. А. Очистка промывных вод станций обезжелезивания // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганич. веществ. – 2012. – № 3. – С. 66–69.
5. Николадзе Г. Н. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – Москва: Стройиздат, 1978. – 160 с.
6. Алферова Л. И., Курочкин Е. Ю., Дзюбо В. В. Повторное использование промывных вод и утилизация осадка на станциях очистки подземных вод // Сантехника. – 2006. – № 1. – С. 4–9.
7. Курочкин Е. Ю. Очистка загрязненных промывных вод станций обезжелезивания вакуум-фильтрацией: Дис. ... канд. хим. наук: 05.23.04. – Томск, 2003. – 200 с.
8. Гироль Н. Н., Гироль А. Н., Якимчук Б. Н. и др. Обработка технологических стоков и утилизация осадков станций очистки питьевых вод // Сантехніка, опалення, кондиціонування (СОК). – 2006. – № 12. – С. 22–27.
9. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва / Затв. розпорядженням Київ. міськ. держ. адміністрації 18.06.03, № 1073. – Київ: КМДА, 2003. – 20 с.
10. Кучерук Д. Д., Дульнева Т. Ю., Редькович В. І. Електробаромембранне очищення води від іонів  $Zn^{2+}$  із супутнім виділенням водню та луку // Вісн. НТУ України “Київський політехнічний інститут”, Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – 2(10). – С. 74–78.
11. Пат. 82300 Україна, МПК С02F 1/46 В01D 39/20. Спосіб очищення води від важких металів / В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук – № а 200701011. – Заявл. 31.01.07; Опубл. 25.03.08; Бюл. № 6.
12. Пат. на корисну модель № 80088 Україна, МПК 8С02 F 1/46 (2006.01), В01D 39/20 (2006.01). Пристрій для очищення води від важких металів / В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук, В. І. Редькович. – № U 2012 13958. – Заявл. 07.12.2012; Опубл. 13.05.2013; Бюл. № 9.
13. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
14. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 05.07.2013*

Академик НАН Украины **В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева**

### **Безреагентная очистка сточных вод от ионов железа электробаромембранным методом**

*Показана высокая эффективность процесса очистки модельных промывных вод станций обезжелезивания и травильных производств от ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (50–100 мг/дм<sup>3</sup>) до норм ПДК безреагентным электробаромембранным методом с использованием титановой трубчатой мембраны в качестве катода. Титановая мембрана проявляла высокую задерживающую способность к гидроксосоединениям железа (до 99,9%) благодаря формированию на ней дополнительного барьера в виде динамической мембраны из указанных соединений, которые образовывались в щелочной среде вблизи катода. На основании исследования физико-химических закономерностей этих процессов определены их основные рабочие параметры.*

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk,  
T. Yu. Dulneva**

### **Reagentless cleaning of waste water from the ions of iron by the electrobaromembrane method**

*The high efficiency of the cleaning of model wash water at the deferrization stations and waters of etchant productions from ions of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ( $50\text{--}100\text{ mg/dm}^3$ ) to the norm of maximum permissible concentration via the reagentless electrobaromembrane method with the use of a titanic tubular membrane as a cathode is shown. The titanic membrane showed a high retention capacity to the hydroxo-complexes of iron (99.9%) by forming an additional barrier on it in the form of a dynamic membrane from compounds which are formed in an alkaline environment near the cathode. Based on the study of physicochemical regularities of these processes, their main working parameters are determined.*