

УДК 628.161.2:546.72

М.Д. ГОМЕЛЯ, Г.Г. ТРОХИМЕНКО, М.М. ТВЕРДОХЛІБ

## ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ ЖОРСТКОСТІ

***Анотація.** Представлено результати досліджень вилучення іонів заліза з води в присутності іонів жорсткості за допомогою катіонітів в різних формах. Вивчені процеси одночасної сорбції іонів жорсткості та іонів заліза, а також їх взаємний вплив на сорбційну здатність сумішей іонітів.*

***Ключові слова:** знезалізнення води, пом'якшення води, іонний обмін, окислення, фільтрування.*

### Постановка проблеми

Залізо – один з найпоширеніших природних елементів. Воно присутнє у більшості гірських порід, а також в значних кількостях міститься в різних глинах. Вміст заліза залежить від регіональних, кліматичних, ландшафтних та гідрологічних особливостей зони проживання. Потрапляння сполук заліза в підземні води пов'язано з розчиненням залізовмісних порід, крім того, значні кількості заліза можуть надходити зі стічними водами різних виробництв. У поверхневих водах іони заліза можуть бути присутні внаслідок евтрофікації водойм [1]. У водопровідних мережах вода найчастіше забруднена іонами заліза в концентраціях вище допустимої норми за рахунок корозії сталевих труб. Тому не дивно, що проблема з присутністю в природній воді заліза – одна з найпоширеніших. Адже з такою водою виникає цілий ряд проблем, як при побутовому, так і комерційно-промисловому використанні.

Очищення води від сполук заліза являє собою в ряді випадків досить непросту задачу. В першу чергу це пов'язано з різноманіттям форм існування заліза в природних джерелах, впливом на процес очищення води присутніх хімічних елементів, а також не до кінця вивченим процесом вилучення заліза на сорбентах.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

У поверхневих та підземних водах вміст заліза становить на рівні 3–15 мг/дм<sup>3</sup> при нормі для питної води 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Залізо в природній воді зустрічається в різних формах, але найбільш часто у вигляді двовалентних іонів, причому форма заліза у воді залежить від величини окисно-відновного потенціалу і рН води. При рН на рівні 3–4 вода, що не містить кисню, але містить діоксид вуглецю, переносить колоїдну форму Fe(OH)<sub>3</sub> та іони Fe<sup>2+</sup>. Осадження заліза у вигляді гідроксиду Fe(OH)<sub>2</sub> починається при рН = 5. Також в залежності від рН середовища вода містить органічні колоїдні сполуки заліза або адсорбовані ними сполуки заліза Fe<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub> та Fe(OH)<sub>3</sub> [2].

Для знезалізнення підземних вод застосовуються різні методи: спрощена аерація з наступним фільтруванням; аерація з вапнуванням і хлоруванням; коагулювання сульфатом алюмінію з попереднім хлоруванням; фільтрування

води через завантаження з піролюзита; катіонування води. Для видалення заліза з поверхневих вод використовуються коагулювання, вапнування, окислювальні методи [3]. Досить часто, особливо на локальних станціях очищення води, в індивідуальних господарствах та в побуті, перевагу надають іонному обміну та фільтруванню через комбіноване завантаження [4, 5]. На перший погляд такий підхід має перевагу в простоті реалізації. Воду фільтрують через іоніт, суміш іонітів або через суміш іонітів, сорбентів і фільтрувального завантаження, в результаті отримують воду заданої якості. Проте існуючі сорбенти призначені для очищення води лише від певних іонів, комбіновані завантаження, що представлені на ринку водоочисних технологій недостатньо вивчені, а застосування декількох стадій очистки води від окремих іонів є дорогим та економічно не вигідним.

Останнім часом опубліковано багато робіт, в яких описано очищення води від іонів заліза фільтруванням через природні сорбенти, такі як глауконіт, цеоліт, морденіт та т. п. [6, 7]. Дані фільтрувальні завантаження можуть використовуватися як у чистому вигляді, так і бути модифікованими, являючи собою сорбенти-катализатори. Доцільність застосування того чи іншої завантаження визначається рядом параметрів (швидкістю і поверхнею фільтрації та ін.), а також методом та умовами попередньої обробки.

Проблема часткового чи повного вилучення іонів заліза в процесі водопідготовки на даний момент вирішена неповністю. Хоча розроблена і використовується на практиці значна кількість технологій і конструкцій водознезалізнюючих установок, всі вони мають ряд недоліків – або металоємні та дорогі у будівництві, або ненадійні в роботі та складні в експлуатації. Недостатня ефективність роботи споруд, що застосовуються для знезалізнення води, обумовлює необхідність пошуку інших рішень.

## **Мета та завдання дослідження**

Оцінка ефективності вилучення іонів заліза на різних іонообмінних завантаженнях та їх сумішах в присутності іонів жорсткості.

## **Виклад основного матеріалу**

Процеси знезалізнення води іонообмінним методом досліджували з використанням слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в кислих та сольовій формах. Сорбція іонів заліза проходила в динамічних умовах, розчин сульфату заліза, приготований на водопровідній воді, пропускали через 20 см<sup>3</sup> іоніту. Сорбцію іонів на катіоніті та очищення води на фільтруючому завантаженні здійснювали при фільтруванні відповідних розчинів з витратою 10–15 см<sup>3</sup>/хв.

При вилученні заліза із водопровідної води в присутності іонів кальцію та магнію суттєво знижується ефективність роботи іонообмінних завантажень. У більшості проб відмічено проскок іонів заліза на рівні 0,05–0,15 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1). Дещо вищу ефективність по вилученню іонів заліза мають катіоніти в Na<sup>+</sup>-формі в порівнянні з кислою. Це можна пояснити частковим окисленням та гідролізом заліза при підвищених рН середовища (рН = 8,5–9,96 для КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі та рН = 9,82–11,25 для Dowex MAC-3

в  $\text{Na}^+$ -формі). Слід відмітити, що при використанні катіонітів в кислій формі спостерігається повне вилучення карбонатів та гідрокарбонатів з води, а при використанні їх в  $\text{Na}^+$ -формі лужність води практично не знижується.

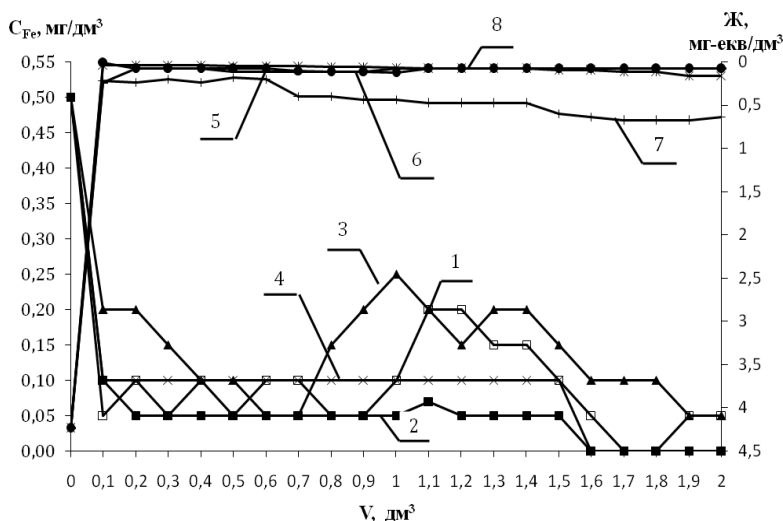


Рис. 1 – Зміна концентрації іонів заліза (1;2;3;4) та іонів жорсткості (5;6;7;8) від об'єму пропущеного розчину сульфату заліза у водопровідній воді ( $J = 4,24$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L = 4,22$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Fe}} = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH} = 7,3$ ) при фільтруванні її через катіоніт КУ-2-8 (1;2;5;7) та Dowex MAC-3 (3;4;6;8) в кислій (1;3;5;6) та  $\text{Na}^+$  (2;4;7;8) формі

Також було проведено дослідження видалення іонів заліза в присутності іонів жорсткості на сумішах слабокислотного та сильнокислотного катіонітів (рис. 2). У цьому випадку використовувалася суміш слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в кислій формі об'ємом 5 см<sup>3</sup> та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в сольовій формі об'ємом 5 см<sup>3</sup>. Вибір даних катіонітів був не випадковим. Як видно з попередніх досліджень, послідовне використання катіоніту DOWEX MAC-3 в кислій формі на першій стадії катіонування і КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -формі на другій стадії дозволяє досягти глибокого пом'якшення води, зниження її лужності і досягнення  $\text{pH}$  в межах 6,5 ... 7,1 [8]. При цьому у разі використання Dowex MAC-3 в кислій формі відбувається часткове підкислення води, а при використанні КУ-2-8 в сольовій формі – її часткове підлуження.

У цьому випадку залишкова жорсткість становила 0,5–0,6 мг-екв/дм<sup>3</sup> до початку підвищення вмісту заліза. При цьому було пропущено 10 дм<sup>3</sup> води. У перших 8 дм<sup>3</sup> води вміст заліза не перевищував 0,25 мг/дм<sup>3</sup>, що допустимо для питної води.  $\text{pH}$  розчину не перевищував 6,8. Слід також відмітити, що в даних умовах залишкова жорсткість очищеної води не перевищувала 0,75 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а лужність – 2 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Ємність суміші катіонітів по іонах жорсткості сягала 4172 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а по іонах заліза – 1315 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

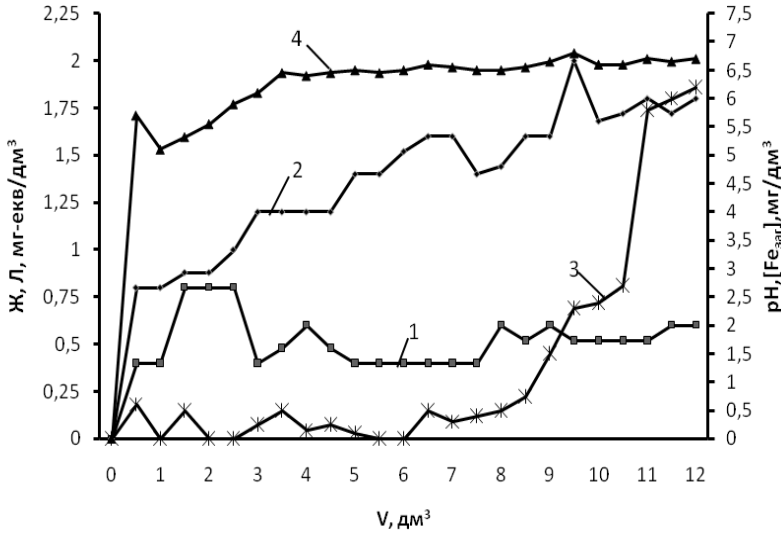


Рис. 2 – Залежність жорсткості (1), лужності (2), іонів заліза (3), та рН (4) від пропущеного об'єму водопровідної води ( $Ж = 5,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $Л = 5,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Ca^{2+}] = 4,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Mg^{2+}] = 1,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Fe_{3ар}] = 34$  мг/дм<sup>3</sup>) через суміш іонітів Dowex MAC-3 ( $V_i = 5$  см<sup>3</sup>) в H<sup>+</sup>-формі та КУ-2-8 ( $V_i = 5$  см<sup>3</sup>) в Na<sup>+</sup>-формі

При збільшенні вмісту в суміші іоніту в Na<sup>+</sup>-формі було досягнуто ефективного пом'якшення води та очищення її від іонів заліза (рис. 3), проте сумарна повна обмінна ємність суміші по іонах жорсткості знизилась до 2662 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а по іонах заліза – до 409,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>. рН води зріс до 7,8, а залишкова лужність – до 3 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що це пов'язано із збільшенням вмісту в суміші іонів катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі із меншою обмінною ємністю в порівнянні з катіонітом Dowex MAC-3. Крім того, підключення води сприяє гідролізу іонів заліза.

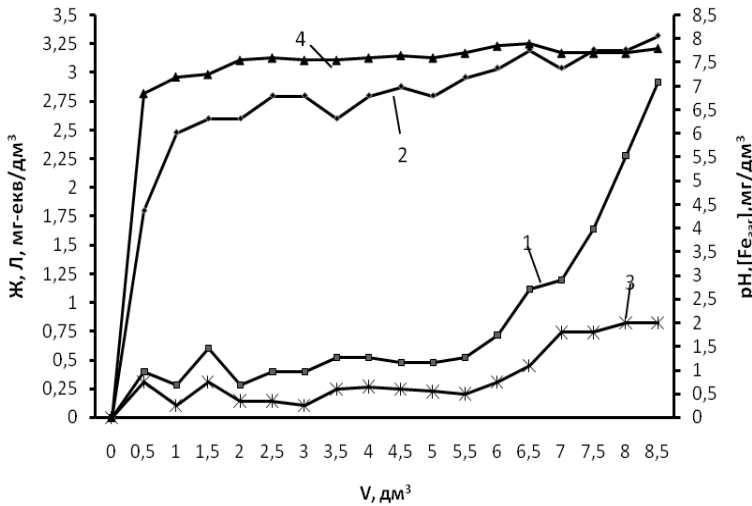


Рис. 3 – Залежність жорсткості (1), лужності (2), іонів заліза (3), та рН (4) від пропущеного об'єму водопровідної води ( $Ж = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $Л = 4,92$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Ca^{2+}] = 3,6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Mg^{2+}] = 1,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Fe_{3ар}] = 20$  мг/дм<sup>3</sup>) через суміш іонітів Dowex MAC-3 ( $V_i = 3$  см<sup>3</sup>) в H<sup>+</sup>-формі та КУ-2-8 ( $V_i = 7$  см<sup>3</sup>) в Na<sup>+</sup>-формі

Проте реально оцінити обмінну ємність катіонітів по іонам заліза досить складно, тому що навіть без спеціальної аерації води в неї потрапляє певна кількість кисню, що призводить до часткового окислення іонів заліза(II) та забруднення іоніту гідроксидом заліза(III). Тому для оцінки ємності катіоніту КУ-2-8 було вивчено сорбцію іонів заліза на даному катіоніті в  $\text{Ca}^{2+}$ -формі при пропусканні водопровідної води (рис. 4).

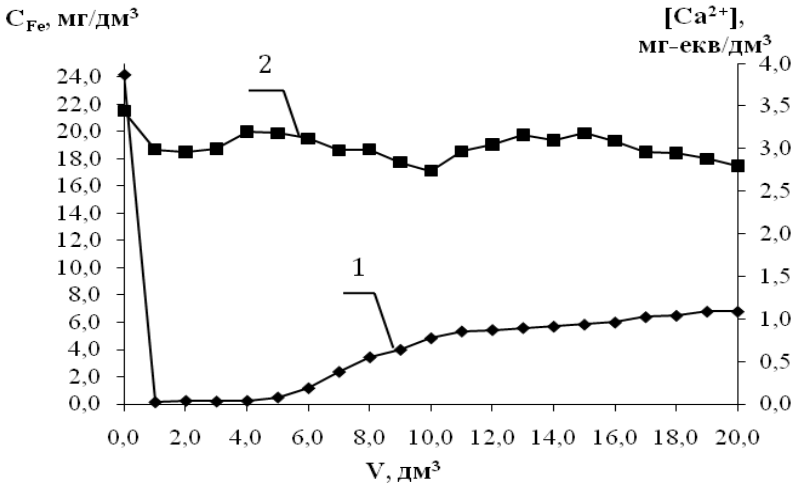


Рис. 4 – Зміна концентрації заліза (1) та кальцію (2) при фільтруванні водопровідної води (Ж – 4,49 мг-екв/дм<sup>3</sup>, [Ca<sup>2+</sup>] – 3,49 мг-екв/дм<sup>3</sup>, [Mg<sup>2+</sup>] – 0,96 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л – 4,28 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН – 7,3) послідовно через катіоніт КУ-2-8 в Fe<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> – 30 см<sup>3</sup>) та в Ca<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> – 20 см<sup>3</sup>)

Для виключення процесів окислення заліза(II) та насичення ним розчину, в процесі сорбції водопровідну воду пропускали спочатку через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 в Fe<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 30 см<sup>3</sup>). Середня концентрація іонів заліза на виході із колонки становила 24,2 мг/дм<sup>3</sup>, а іонів кальцію – 3,44 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Після цього воду пропускали через катіоніт КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup>-формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>). За даних умов іони заліза вилучаються винятково за рахунок іонного обміну, так як їх окислення практично виключено.

При фільтруванні 20 дм<sup>3</sup> води обмінна динамічна ємність катіоніту по іонах заліза(II) досягла 727,6 г-екв/дм<sup>3</sup>. Проте до проскоку заліза в концентрації 0,5 мг/дм<sup>3</sup> ОДЄ іоніту була всього 171,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Такий результат є цілком задовільним.

## Висновки

У роботі була проведена оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза з води. Встановлено, що при низьких концентраціях катіоніти в кислій та сольовій формах сорбують іони заліза із води в присутності іонів жорсткості. Також було вивчено процеси одночасного вилучення іонів жорсткості та заліза за допомогою суміші сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 та слабкислотного катіоніту Dowex MAC-3 в різних об'ємних співвідношеннях. Показано, що катіоніт КУ-2-8 навіть в Ca<sup>2+</sup>-формі сорбує іони заліза. Обмінна динамічна ємність іоніту до проскоку іонів заліза складає 172 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Знезалізнення підземних вод для питних цілей [монографія] / В.О. Орлов, О.М. Квартенко, С.Ю. Мартинов, Ю.І. Гордієнко. – Рівне : УДУВГП, 2003. – 155 с.
2. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. – М: Стройиздат, 1987. – 240 с.
3. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г.Ю. Асс. – М.: Строймашиздат, 1975. – 176 с.
4. Боженко А.М. Выбор смеси ионитов для эффективного умягчения и обезжелезивания воды / А.М. Боженко, И.Н. Гомеля, Ю.А. Омельчук // Збірник наукових праць СНУЯЕ та П – 2007. – вип.4(24). – С. 144–149.
5. Гончарук В.В. Наночильтрація в питтьєвом водоснабженні / В.В. Гончарук, А.А. Кавицька, М.Д. Скильська // Хімія і технологія води. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 63–94.
6. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // Химия и технология воды. – 1998. – 20, № 1. – С. 42–51.
7. Кондратюк Е.В. Новая сорбционная технология очистки воды на основе использования модифицированных базальтовых микроволокнистых материалов / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, В.О. Буравлев // журнал «Вода Magazine», – 2008. – № 8(12). – С. 36–38.
8. Голтвяницкая Е.В. Оценка эффективности использования слабокислотного катионита Dowex MAC-3 в катионном умягчении воды / Е.В. Голтвяницкая, Т.А. Шаблий, Н.Д. Гомеля, С.С. Ставская // Вісник НТУУ «КПІ» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 2(8). – С. 87–92.

*Стаття надійшла до редакції 14.10.2015*