

УДК 628.161.2:546.72

Твердохліб М.М.Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Гомеля М.Д.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПЛУК ЗАЛІЗА НА КАТАЛІТИЧНОМУ ФІЛЬТРІ

Запропоновано комбіновану схему знезалізнення підземних вод за допомогою сорбенту-каталізатору на основі магнетиту та іонообмінної смоли. Змодельовано та досліджено основні параметри процесу фільтрування. Показано, що ефективність окиснення іонів заліза залежить від швидкості фільтрування та утворення каталітичної плівки на поверхні сорбенту у ході роботи фільтру.

Ключові слова: знезалізнення, магнетит, брудомісткість фільтру, швидкість фільтрування.

Постановка проблеми та аналіз останніх публікацій. При великих темпах розширення міст задоволення потреб водопостачання забезпечується в основному за допомогою локальних станцій очищення підземних вод. При цьому актуальною залишається проблема забезпечення населення питною водою нормативної якості з одночасним зменшенням витрат на її підготовку та підвищенням якості очищеної води. Дані проблеми можливо вирішити шляхом впровадження нових технологій очищення природних вод та удосконалення технічних засобів підготовки води, які використовуються для питних потреб.

Зазвичай підземні води містять понаднормативні концентрації сполук заліза, марганцю та сірководню. Найбільш використовуваними при знезалізненні є кілька типів фільтрів, що можуть відрізнятися за конструктивними особливостями, швидкістю фільтрування та видом фільтруючого матеріалу [1, с. 8]. Аналіз традиційних технологій знезалізнення води показує, що найбільш поширеним та простим методом є окислення сполук заліза з подальшим фільтруванням. При цьому фільтрувальне завантаження з каталітичними властивостями прискорює перехід $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ з подальшим затриманням колоїдів $Fe(OH)_3$ та $Fe(OH)_2$ у товщі самого завантаження [2, с. 51]. Як каталітичне завантаження використовують природні матеріали (цеоліт, доломіт, кварцевий пісок, глини), на яких нанесена каталітична плівка зі сполук марганцю. Для отримання стабільних результатів вихідна вода повинна містити концентрацію заліза до 3 мг/дм^3 та рН на рівні 8-8,5. Недоліками фільтрувальних завантажень

на природній основі є швидке стирання поверхні та необхідність поновлення каталітичної плівки шляхом обробки матеріалу перманганатом калію [3, с. 38].

Високу ефективність при вилученні заліза із води має іонний обмін. Катіоніти, що застосовуються, можуть затримувати не лише розчинне двовалентне залізо, а й солі жорсткості – кальцій та магній [4, с. 69]. Проте застосування іонного обміну для знезалізнення обмежується присутністю трьох валентного заліза, яке швидко забиває пори смоли та погано вимивається. Тому цей метод застосовують в основному для тонкої доочистки при малих концентраціях заліза.

При очищенні води добре себе зарекомендував магнетит, відомий як суміш оксидів заліза II та III [5, с. 265]. Також магнітні сорбенти на основі Fe_3O_4 знайшли широке застосування у хімічному аналізі органічних та неорганічних речовин як сорбенти на стадії пробопідготовки. Результати дослідів представлені у ряді оглядів, присвячених застосуванню магнітних сорбентів для відділення та концентрування сполук з навколишнього середовища [6, с. 1875; 7, с. 7135; 8, с. 200], харчових продуктів та біологічних об'єктів [9, с. 51; 10, с. 91]. Останнім часом часто використовують пінополістерольні фільтри для вилучення сполук заліза та марганцю із води [11 с. 20; 12 с. 41]. На основі аналізу наявних перспективних методів очищення води було запропоновано комбіновану схему знезалізнення та змодельовано її роботу при зміні різних параметрів. Для цього було синтезовано магнітний сорбент для вилучення сполук заліза із води.

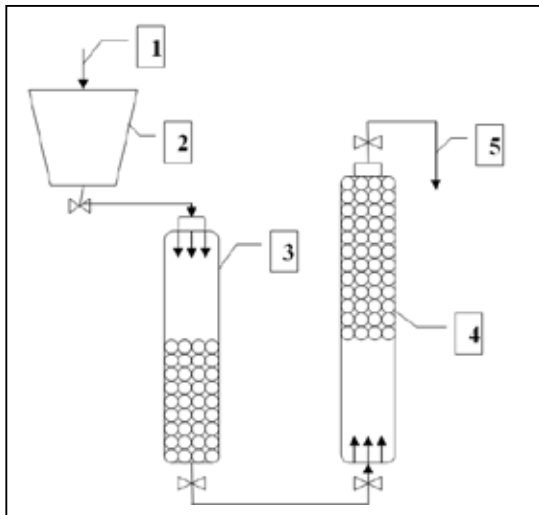


Рис. 1. Двостадійна схема знезалізнєння води
 1 – вихідна вода; 2 – резервуар подачі води;
 3 – фільтр із магнітним сорбентом; 4 – фільтр із завантаженням сополімеру стиролу та дивінілбензолу; 5 – очищена вода.

Методи та методики дослідження. Магнітні полімерні нанокондитні сорбенти представлені на основі полімерної матриці, в яку включені наночастки оксидів заліза. Основною метою їх створення є суміщення декількох компонентів з їх особливими властивостями в один матеріал. Було розроблено метод синтезу сорбенту на основі поєднання наночасток магнетиту та полімерної смоли. В якості смоли використовували катіоніт КУ-2-8, що являє собою сополімер стиролу та дивенілбензолу. Для отримання магнетиту у порах та на поверхні катіоніту попередньо проводили сорбцію іонів двовалентного та тривалентного заліза у співвідношенні 1:2. Після чого обробляли іоніт розчином луку у заданому діапазоні рН 9-10. Отриманий таким способом сорбент мав задовільні магнітні та механічні властивості. Для визначення сорбційних властивостей синтезованого сорбенту були проведені аналогічні попереднім дослідження вилучення іонів заліза із модельних розчинів, близьких до складу природної води [13].

З метою подальших досліджень процесу очищення води від сполук заліза була змонтована експериментальна установка, що включає у себе два ступеня очистки води (рис. 1). На першому етапі як каталітичний матеріал було використано катіоніт КУ-2-8, на поверхні якого нанесено наноплівку магнетиту. Для вловлення осаду та доочищення води від залишкових концентрацій заліза на другому етапі використовували сополімер та дивенілбензолу діаметром 1-1,5 мм. Процес знезалізнєння проводився на модельних розчинах, приготованих

на водопровідній воді з початковими концентраціями по іонах заліза на рівні 10 мг/дм³ з висхідною схемою подачі води. В ході дослідження змінювали витрату розчину 10-60 см³/хв для визначення оптимальної швидкості фільтрування, при якій би якість очищеної води відповідає вимогам, представленим до питної води.

Ефективність знезалізнєння води визначали як:

$$E = \frac{C_0 - C_\phi}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

де C_0 і C_ϕ – вміст заліза відповідно у вихідній та фільтрованій воді, мг/дм³.

Рівняння матеріального балансу буде виглядати таким чином:

$$V_\phi = \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

де $C(x,t)$ – концентрація заліза, яка змінює в часі; $C(x,t)$ – концентрація заліза, яка змінюється по висоті завантаження та часу фільтрування, мг/дм³; x – висота завантаження; ρ – щільність осаду у шарі завантаження, що змінюється по висоті та з часом, мг/дм³; t – час фільтрування, год.

Під час експерименту швидкість фільтрування змінювали внаслідок змінюючи витрати води, що подавалася на знезалізнєння, тобто:

$$V_\phi = f(Q), \quad V_\phi = Q/F \quad (3)$$

де Q – витрата води, м³/год; F – площа поперечного перерізу фільтру з внутрішнім діаметром $d_\phi = 26$ мм.

Питому брудомісткість фільтру протягом фільтрування визначали за формулою:

$$G_k = K_n V_\phi \sum_0^{T_{\phi,k}} (C_0 - C_\phi) T_\phi / 1000, \quad \text{кг/м}^2 \quad (4)$$

де C_0 і C_ϕ – середній вміст заліза відповідно у вихідній та фільтрованій воді за інтервал часу між сусіднім вимірюванням, мг/м³; T_ϕ – тривалість фільтрування води, год; K_n – перевідний коефіцієнт, що враховує співвідношення молекулярної маси гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до атомної маси двовалентного заліза

$$K_n = \frac{M[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{A\text{Fe}^{2+}} = \frac{107}{56} = 1,91; \quad (5)$$

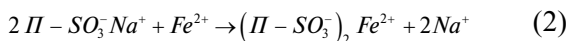
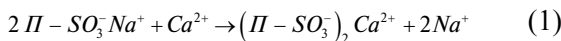
На основі експериментальних даних, отриманих при випробуванні фільтру з каталітичним завантаженням для знезалізнєння води був проведений розрахунок швидкості формування каталітичного (хемосорбційного) шару на поверхні сорбенту. Питому швидкість формування фільтрувального шару для сорбції іонів заліза залежно від швидкості фільтрування води визначали за формулою:

$$V_{\text{форм.шару}} = m_{\text{зал.іон}} / t_1 S_\phi, \quad \text{мг/хв} \cdot \text{м}^2 \quad (6)$$

де $m_{\text{зал.іон}}$ – маса затриманих іонів заліза; t_1 – час фільтрування; S_ϕ – площа фільтру.

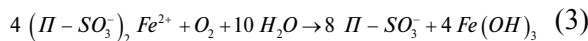
Виклад основного матеріалу. Для визначення оптимальної швидкості фільтрування води через фільтр, заряджений каталітичним сорбційним завантаженням на основі іонообмінної смоли та магнетиту, пропускали модельний розчин, близький за складом до природної води. Початкові параметри були такими: $C_{Fe}=10$ мг/дм³, рН – 6,65, жорсткість = 4,5-5,5 мг-екв/дм³; лужність = 4,45-5,3 мг-екв/дм³.

При фільтруванні розчину заліза (II) через модифікований катіоніт відбувається сорбція іонів заліза на магнетиті, які взаємодіють із сорбованими на магнетиті іонами кисню і частково окислюються до іонів заліза (III). При цьому за рахунок сполук двовалентного та тривалентного заліза відбувається регенерація магнетиту. Таким чином відбувається активована адсорбція іонів заліза. Крім плівки, сформованої на поверхні катіоніту, іони заліза, поряд з іонами кальцію, сорбуються шляхом іонного обміну відповідно до реакції:



де Π – залишок сополімеру стиролу та дивенілбензолу.

Після цього сорбовані на катіоніті іони заліза можуть окислюватися та гідролізувати з утворенням шару осаду $Fe(OH)_3$:



Надалі при взаємодії з гідрокарбонатом натрію катіоніт переходить у Na^+ форму і може надалі сорбувати іони заліза та кальцію.

Сформований осад пришвидшує процес знезалізнення води. Фільтроцикл буде тривати до підвищення критичного рівня опору у фільтрувальній установці, у зв'язку з накопиченням осаду у товщі фільтру. На швидкість процесу також впливає об'єм каталізатора, крупність зерен, швидкість фільтрування та вміст заліза у вихідній воді. Для оцінки впливу осаду гідроксиду заліза було розраховано питому брудомісткість фільтру, що показує кількість осаду $Fe(OH)_3$ на 1 м² його площі (рис. 1).

З графіку видно, що при збільшенні швидкості фільтрування води збільшується показник брудомісткості фільтру, тобто швидше накопичується осад у шарі фільтрувального завантаження. Для уточнення було розраховано швидкість утворення фільтрувального шару (рис. 2).

Виходячи з отриманих залежностей можемо сказати, що зі збільшенням швидкості фільтрування зменшується швидкість утворення плівки. За швидкості фільтрування 1,5 та 2,25 м/год спостерігається декілька етапів накопичення осаду зі збільшенням швидкості його утворення, а при

швидкостях 4,5 та 9 м/год спостерігається зворотний ефект, при збільшенні шару осаду швидкість його утворення зменшується. Таким чином, навіть при утворенні каталітичної плівки за великих швидкостей фільтрування іони заліза не повністю окислюються та гідролізують, що призводить до зниження ефективності знезалізнення води та підвищення залишкових концентрацій.

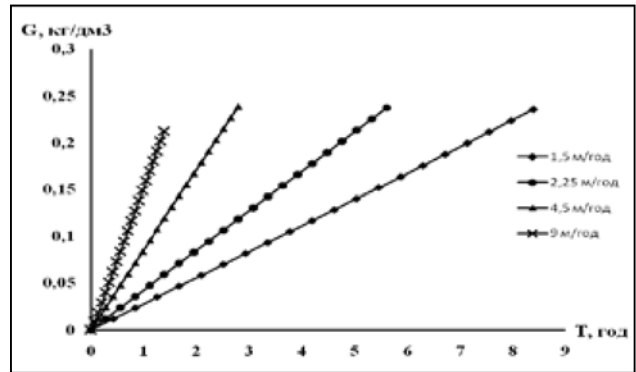


Рис. 1. Залежність питомої брудомісткості фільтру від часу фільтрування при різних швидкостях фільтрування води

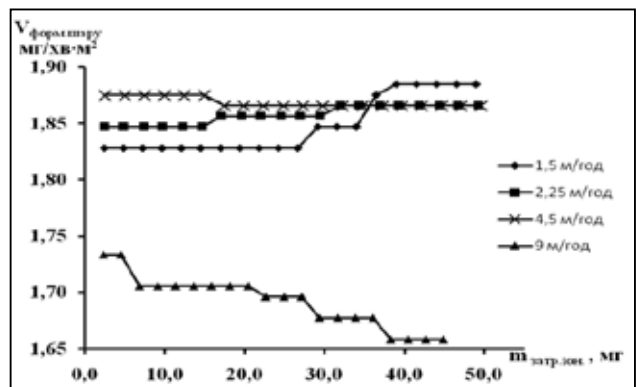


Рис. 2. Залежність швидкості утворення шару осаду від маси затриманих іонів заліза при різних швидкостях фільтрування води

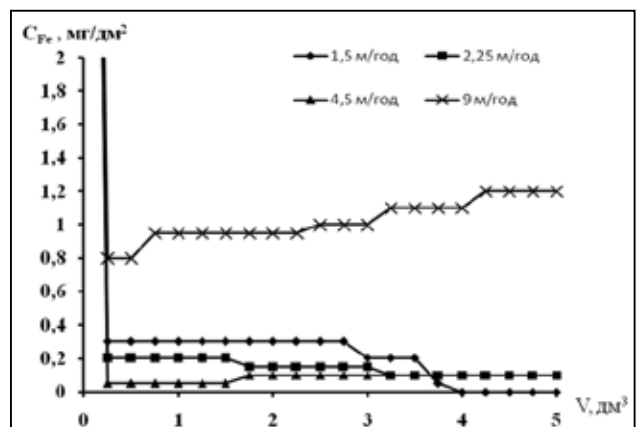


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації загального заліза від об'єму пропущеного розчину при різних швидкостях фільтрування

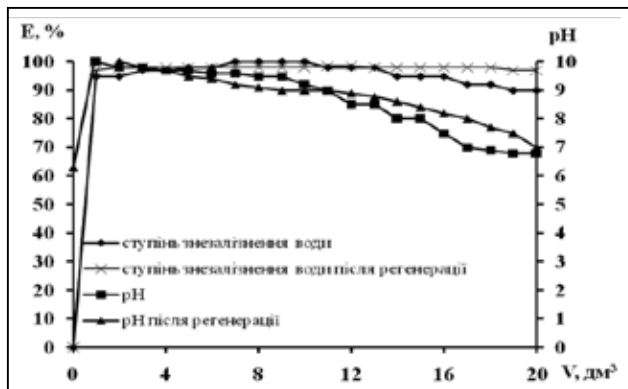


Рис. 4 – Зміна ефективності знезалізнення води та рН середовища від об'єму пропущеного розчину

Як видно з рис. 3, при швидкостях фільтрування 1,5–4,5 м/год залишкові концентрації по іонах заліза не перевищують 0,3 мг/дм³, проте зі збільшенням швидкості вони різко зростають до 1–1,2 мг/дм³. Очевидно це пов'язано з кінетичними факторами, коли швидкість окиснення заліза нижча за швидкість його знаходження на поверхню сорбенту. Слід зазначити, що зі збільшенням профільтрованого об'єму води при швидкості фільтрування до 4,5 м/год, спершу деякий час залишкові концентрації були вищими, а потім знизилися практично до нуля. Очевидно, що з часом площа каталітичної плівки зростає, що забезпечує підвищення швидкості окиснення заліза.

На утворення каталітичної плівки на поверхні фільтрувального завантаження з шару осаду впливає також рН середовища. Чим вище рН, тим швидше проходить стадія гідролізу окисненого заліза до Fe(OH)₃. Враховуючи, що в основі фільтрувального завантаження лежить катіоніт у Na⁺ формі, показники рН спочатку фільтрциклу були у межах 9,5–8,5 не залежно від швидкості фільтрування. Обумовлено це тим, що наряду з видаленням сполук заліза із води на іоніті відбувалася сорбція іонів жорсткості, внаслідок

чого жорсткість води змінювалася з 4,5–5,2 до 0,2–0,5 мг-екв/дм³, внаслідок чого у розчин виділяються іони Na⁺ з утворенням NaHCO₃ та відбувалося підлудження. При цьому найбільша ефективність знезалізнення спостерігалася до моменту зниження рН до 7,5–7,0 (рис. 4).

Обумовлено це частково зниженням швидкості іонообмінної сорбції заліза при переході іоніту у Ca²⁺, Mg²⁺ форму, а частково зниженням рН середовища, що сповільнює процес окиснення заліза на поверхні магнетиту. Активність каталізатора легко відновлюється при обробці його 10% розчином хлориду натрію у кількості 5 об'ємів розчину на 1 об'єм іоніту. Як видно з рис. 4, ефективність окиснення на відновленому каталізаторі така ж висока, як і у свіже приготовленому. Фільтрувальне завантаження має брудомісткість, яку при вибраних об'ємах розчину не було вичерпано.

Висновки. Запропонована схема установки знезалізнення води, що включає фільтр комплексної дії, який забезпечує вилучення сполук заліза шляхом сорбції, окиснення та іонного обміну, а також включає механічний фільтр з плаваючим завантаженням ефективно працює при швидкостях фільтрування 1,5–4,5 м/год. Каталітичний сорбент на основі магнетиту та іонообмінної смоли забезпечує низькі концентрації залишкового заліза ($\geq 0,3$ мг/дм³) в очищеній воді. Ефективність вилучення заліза на каталітичному фільтрі зростає при рН середовища вищому значень 7,5. Для збереження активності фільтру шляхом підвищення рН середовища модифікований катіоніт доцільно переводити у Na⁺ форму. При цьому після його регенерації не втрачаються каталітичні та сорбційні властивості фільтрувального завантаження.

Визначено, що при оптимальних швидкостях фільтрування відбувається рівномірне накопичення осаду у товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовження фільтрциклу.

Список літератури:

1. Геніш О.В. Перспективні методи очистки від сполук заліза для котеджних будинків. Студентський вісник національного університету водного господарства та природокористування. 2015. Вип. 1(3). С. 7-11.
2. Яворський В.Т., Савчук Л.В., Рубай О.І. Перспективні напрямки очищення свердловинних вод від сполук феруму. 2011. С.50-54
3. Буллах М.А., Буравлев, В.О., Сеньків Я.Б. Получение нового каталитически активного сорбента для очистки воды от соединений железа и марганца. Материалы 8-й Всероссийской научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». 2011. С. 36-38.
4. Гомеля И.Н., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. Натрий-катионное умягчение воды в присутствии ионов железа. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2008. Т. 1, № 1. С. 67-70.
5. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С., Миляева С.И., Киселевский М.В. Исследование сорбционных свойств ферритмагнитных наночастиц. Фундаментальные исследования. 2011. № 11. С. 263-265.

6. Lin J.-H., Wu Z.-H., Tseng W.-L. Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials. *Anal. Methods*. 2010. V. 2. P. 1874 – 1879.
7. Huang D., Deng C., Zhang X. Functionalized magnetic nanomaterials as solid phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis. *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 7130 – 7141.
8. Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 256. P. 187 – 204.
9. Wierucka M., Biziuk M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *Trend. Anal. Chem.* 2014. V. 59. P. 50 – 58.
10. He J., Huang M., Wang D., Zhang Z., Li G. Magnetic separation techniques in sample preparation for biological analysis: a review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014. V. 101. P. 84 – 101.
11. Очищення природної води на пінополістирольних фільтрах: монографія / В. О. Орлов, С. Ю. Мартинов. Рівне: НУВГП, 2012. 172 с.
12. Мартинов С. Ю., Меддур М. М., Мамчур К. С. Знезалізнення води на напірних пінополістирольних фільтрах. *Вода. Екологія. Суспільство*. 2014. С. 40-42.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКОМ ФИЛЬТРЕ

Предложена комбинированная схема обезжелезивания подземных вод с помощью сорбента-катализатора на основе магнетита и ионообменной смолы. Смоделированы и исследованы основные параметры процесса фильтрования. Показано, что эффективность окисления ионов железа зависит от скорости фильтрования и образования каталитической пленки на поверхности сорбента во время работы фильтра.

Ключевые слова: обезжелезивание, магнетит, грязеемкость фильтра, скорость фильтрования.

STUDY OF THE DYNAMICS PROCESS OF WATER PURIFICATION FROM IRON COMPOUNDS ON THE CATALYTIC FILTER

A combined scheme for purification of groundwater from iron on the sorbent-catalyst based of magnetite and ion-exchange resin is proposed. The main parameters of the filtration process are investigated. It has been shown that the oxidation efficiency of iron ions depends on the filtration rate and the formation of a catalytic film on the surface of the sorbent during the operation of the filter.

Key words: purification from iron, magnetite, contaminant capacity, filtration rate.