

ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ СУМІШІ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ

Твердохліб М.М., Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги 37, 03056, м. Київ

madam.tverdohleb@yandex.ua, m.gomelya@kpi.ua

Вивчено процеси знезалізнення води із застосуванням сумішей іонообмінних матеріалів у процесі підготовки питної води. Досліджено процеси одночасної сорбції іонів жорсткості та заліза, а також їх взаємний вплив на сорбційну здатність сумішей іонітів. Підбрано оптимальний склад фільтрувальної суміші для задоволення нормативних показників очищеної води. *Ключові слова:* знезалізнення води, іонний обмін, катіоніт, аніоніт, окислення, фільтрування.

Обезжелезивание воды с помощью ионообменных материалов. Твердохлиб М.Н., Гомеля Н.Д. Изучены процессы обезжелезивания воды с применением смесей ионообменных материалов в процессе подготовки питьевой воды. Исследованы процессы одновременной сорбции ионов жесткости и железа, а также их взаимное влияние на сорбционную способность смесей ионитов. Подбран оптимальный состав фильтровальной смеси для удовлетворения нормативных показателей очищенной воды. *Ключевые слова:* обезжелезивание воды, ионный обмен, катионит, анионит, окисление, фильтрование.

Purification of water from iron using of ion-exchange materials. Tverdokhlib M., Gomelya M. The processes of water purification from iron using mixtures of ion-exchange materials in the preparation of drinking water are studied. The processes of sorption of hardness ions and iron ions were investigated. Their influence on the sorption capacity of mixtures of ion exchangers was determined. The optimal composition of the filter mixture was selected to meet the regulatory indicators of purified water. *Key words:* water iron removal, ion exchange, cation exchange, anion exchange, oxidation, filtration.

Постановка проблеми. На сьогоднішній день раціональне використання водних ресурсів в умовах дефіциту води, а також значне погіршення її якості є складною науково-технічною проблемою. Очищення природних вод за рахунок удосконалення технологій водопідготовки та розроблення нових ефективних ресурсозберігаючих методів стоїть на першому місці. Під час використання джерел водопостачання з підвищеним рівнем жорсткості та мінералізації води одним із найголовніших етапів підготовки питної води є пом'якшення та зменшення солемісту. На ряду з цим, найбільш характерними проблемами під час підготовки її до пиття є видалення заліза, марганцю, солей жорсткості, нітратів, а в окремих випадках – також органічних сполук природного походження [1]. У природних водах сполуки дво- або тривалентного заліза можуть міститися у вигляді бікарбонатів, сульфатів, хлоридів або колоїдних сполук. У більшості випадків вміст заліза коливається в діапазоні 1–5 мг/дм³. За нормами ДСанПіН 2.2.4-171-10 концентрація заліза для води питної якості не повинна перевищувати 0,3 мг/дм³.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Зазвичай останнім часом у більшості випадків підготовка води для питного водоспоживання включає в себе очищення її від сполук заліза. До існуючих методів знезалізнення води можна віднести: окислення

хімічними реагентами (сполуки озону, хлору, перманганату калію, перекису водню) [2–4], каталітичне окислення за рахунок фільтрувального завантаження [5–7], мембранні методи та іонний обмін [8; 9].

Високоєфективним методом є іонний обмін, при цьому існує можливість одночасного вилучення як іонів заліза, так й інших катіонів у високих концентраціях без необхідності попереднього окислення [10–12]. На іонообмінному фільтрі може бути затримано залізо, що знаходиться в іонній формі:



Проте на практиці використання катіонообмінних смол для видалення сполук заліза обмежене. Іонообмінні смоли досить чутливі до наявності трьохвалентного заліза, яке забиває пори самої смоли та погано з неї вимивається, тому небажаним є присутність у воді окисленого заліза та розчинного кисню.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Беручи до уваги перспективність направлення іонного обміну для одночасного видалення заліза та інших сполук, головною задачею є підбір такої комбінації (багатокомпонентної фільтрувальної суміші), яка була б ефективною в досить широкому діапазоні заданих параметрів.

Метою досліджень була оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза із води в присутності іонів жорсткості та створення фільтрувального завантаження, що забезпечує надійне знезалізнення води.

Методи та методика експерименту. Для очищення води від іонів заліза її фільтрували через суміш сильно- та слабокислотного катіонітів, та суміш катіоніту і низькоосновний аніоніт. У процесі дослідження використовували відповідно сильно- та слабокислотні катіоніти КУ-2-8 та Dowex MAC-3 у кислій та сольовій (Na^+ та Ca^{2+}) формах, високоосновний аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- формах. Катіоніти в Na^+ форму переводили 10% розчином гідроксиду натрію, катіоніт у Ca^{2+} форму переводили 10% розчином хлориду кальцію. Аніоніти в ClO_2^- та CO_3^{2-} форму переводили 10% розчином NaClO_2 т 10% розчином Na_2CO_3 відповідно.

Для оцінки ефективності окиснення сполук заліза за рахунок дії лише окисних спроможностей іоніту та виключення впливу кисню розчин попередньо знекиснювали. Для цього водопровідну воду або модельний розчин пропускали через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 у Fe^{2+} формі. Концентрація іонів заліза на виході з колонки становила 10–120 мг/дм^3 . При цьому в колонці відбувалося зв'язування кисню.

Для визначення параметрів, а саме жорсткості, концентрації іонів заліза, лужності, кислотності води, концентрації активного хлору, хлорат та перманганат аніонів використовували методики, приведені в довіднику [11].

Виклад основного матеріалу. У процесі знезалізнення води гідроліз іонів заліза є небажаним, тому що гідроксиди заліза (II) та заліза (III) нерозчинні у воді та призводять до отруєння (блокування пор) іоніту. Це суттєво погіршує процес як сорбції, так і регенерації іоніту, тому в разі вилучення заліза із водопровідної води в присутності іонів кальцію та магнію суттєво знижується ефективність роботи іонообмінних завантажень. При цьому відмі-

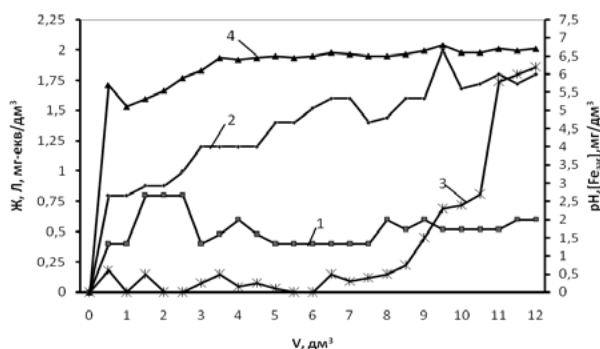


Рис. 1. Залежність жорсткості (1), лужності (2), концентрації іонів заліза (3) та pH (4) від пропущеного об'єму водопровідної води ($\text{Ж}=5,2$ мг-екв/ дм^3 , $\text{Л}=5,2$ мг-екв/ дм^3 , $[\text{Ca}^{2+}]=4,0$ мг-екв/ дм^3 , $[\text{Mg}^{2+}]=1,2$ мг-екв/ дм^3 , $[\text{Fe}_{3аn}]=34$ мг/ дм^3) через суміш іонітів Dowex MAC-3 ($V_i=5$ см^3) в H^+ -формі та КУ-2-8 ($V_i=5$ см^3) в Na^+ -формі

чено проскок іонів заліза на рівні 0,05–0,15 мг/дм^3 . Дещо вищу ефективність з вилучення іонів заліза мають катіоніти в Na^+ формі в порівнянні з кислотою. Це можна пояснити частковим окисненням та гідролізом заліза при підвищених pH середовища (pH=8,5–9,96 для КУ-2-8 у Na^+ формі та pH=9,82–11,25 для Dowex MAC-3 у Na^+ формі). Слід відмітити, що в разі використання катіонітів у кислій формі спостерігається повне вилучення карбонатів та гідрокарбонатів із води, а в разі використання їх в Na^+ формі лужність води практично не знижується. Тож, було проведено дослідження видалення іонів заліза в присутності іонів жорсткості на сумішах слабокислотного та сильнокислотного катіонітів (рис. 1).

У цьому випадку використовувалася суміш слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в кислій формі об'ємом 5 см^3 та сильно кислотного катіоніту КУ-2-8 у сольовій формі об'ємом 5 см^3 . При цьому в разі використання Dowex MAC-3 в кислій формі відбувається часткове підкислення води, а в разі використання КУ-2-8 в сольовій формі – її часткове підлуження. У результаті pH розчину була вища за 6,8, а залишкова жорсткість становила 0,5–0,6 мг-екв/ дм^3 до початку підвищення вмісту заліза. При цьому було пропущено 10 дм^3 води. У перших 8 дм^3 води вміст заліза не перевищував 0,25 мг/дм^3 , залишкова жорсткість очищеної води не перевищувала 0,75 мг-екв/ дм^3 , а лужність – 2 мг-екв/ дм^3 . Ємність суміші катіонітів по іонах жорсткості сягала 4172 мг-екв/ дм^3 , а по іонах заліза – 1315 мг-екв/ дм^3 . Суміш катіонітів добре регенерується розчином хлориду кальцію і соляної кислоти.

Також було вивчено процеси окиснення іонів заліза(II) на аніоніті АВ-17-8 у ClO_2^- формі. Насамперед під час фільтрування води через такий іоніт повинно

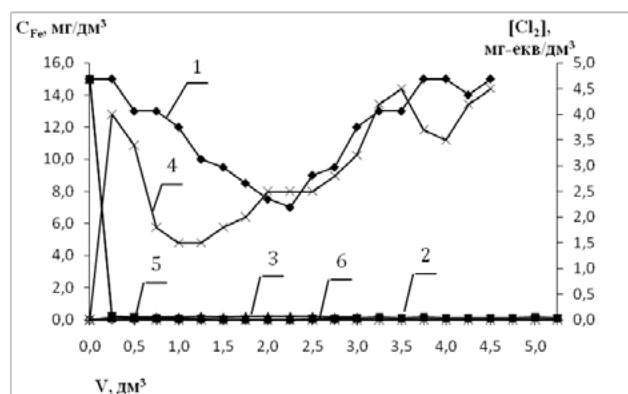
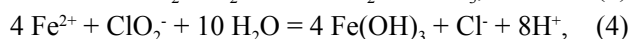
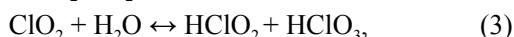


Рис. 2. Залежність концентрації іонів заліза (1;2;3) та вмісту окислених сполук хлору (по Cl_2) (4;5;6) від об'єму пропущеного розчину заліза у водопровідній воді ($\text{Ж}=4,40$ мг-екв/ дм^3 , $[\text{Ca}^{2+}]=3,44$ мг-екв/ дм^3 , $[\text{Mg}^{2+}]=0,96$ мг-екв/ дм^3 , $\text{Л}=4,08$ мг-екв/ дм^3 , $C_{\text{Fe}}=15$ мг/ дм^3) під час пропускання розчину через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (1;4) та суміші катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі та аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (2; 3; 5;6) до механічної промивки (2; 5) та після промивки (3; 6)

відбуватися її повне знезараження та досить ефективне окислення заліза. Проте внаслідок використання аніоніту в ClO_2^- формі результати виявилися незадовільними. Так, під час фільтрування водопровідної води з концентрацією заліза 15 мг/дм^3 через аніоніт відбувалось зниження рН середовища до 4–5, що забезпечувало високу розчинність іонів як Fe^{2+} , так і Fe^{3+} у воді. Тому знезалізнення води практично не відбувалось або було малоефективним. Пояснити це можна розкладом ClO_2^- аніонів на аніоніти з дегазацією у вигляді Cl_2 або ClO_2 , а також підкисленням води під час окиснення заліза за рахунок реакцій 2–4:



Підтвердженням цього є високі концентрації по окислювальним сполукам хлору, які визначали як вміст активного хлору у воді (рис. 2).

Вміст активного хлору сягав $1,5\text{--}4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$. У зв'язку з цим для підтримання нейтрального середовища використовували катіоніт КУ-2-8 у Na^+ формі в суміші з аніонітом АВ-17-8 у ClO_2^- формі за співвідношення об'ємів 3:1. Це забезпечило стабільність значень рН обробленої води на рівні 7,0–8,1 та практично повне вилучення іонів заліза за відсутності надлишку активного хлору у воді (рис. 2; 3). Як видно з рис. 3, поряд зі знезалізненням води відбувається її пом'якшення зі зниженням жорсткості до $0,12\text{--}0,20 \text{ мг-екв/дм}^3$. Оскільки іони заліза затримувалися у вигляді нерозчинного гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, то через певний час опір фільтруванню зростає. Після механічної промивки фільтруючого завантаження ефективність очистки води була на досить високому рівні.

У разі використання суміші лише аніоніту в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі та суміші аніонітів в ClO_2^- формі та OH^- формі зі співвідношенням 1:10 ступінь вилучення іонів заліза сягав 98–100%. У випадку застосування суміші аніонітів у ClO_2^- формі та OH^- формі в початковий період спостерігалось підвищення рН середовища пропущеного розчину з поступовим зниженням з 11,5 до 7,5. До замулення фільтрувальної суміші та підвищення опору фільтрування було пропущено 4 дм^3 води з початковою концентрацією по іонах заліза 15 мг/дм^3 , при цьому маса осаджених іонів заліза становила $59,61 \text{ мг}$. Через суміш аніонітів у ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі до промивки було профільтровано $4,5 \text{ дм}^3$, рН розчину за весь час фільтрування був на стабільному рівні $8,5\text{--}8,2$. Маса осаджених іонів заліза у цьому випадку становила $53,75 \text{ мг}$, за початкової концентрації $C_{\text{Fe}}=12 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 4).

Як видно з графіку, вміст активного хлору сягав у випадку суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі $0,75 \text{ мг-екв/дм}^3$, а у випадку суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та OH^- формі – $0,4 \text{ мг-екв/дм}^3$

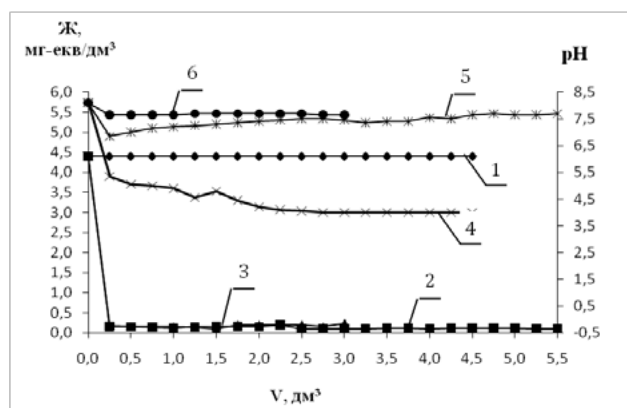


Рис. 3. Зміна жорсткості (1;2;3) водопровідної води та її рН (4;5;6) у залежності від пропущеного об'єму розчину заліза в ній ($C_{\text{Fe}} = 15 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (1;4) та суміші катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі та аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі (2; 3; 5; 6) до механічної промивки (2; 5) та після промивки (3; 6)

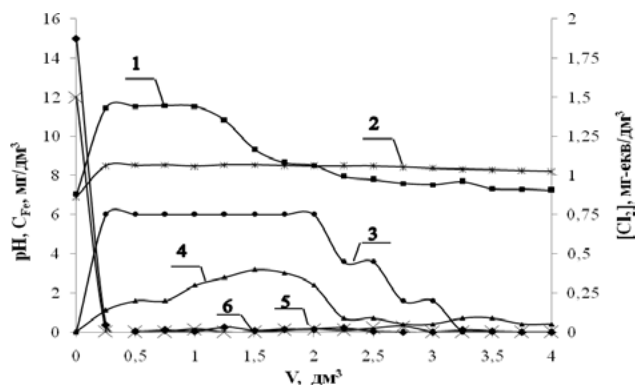


Рис. 4. Залежність концентрації іонів заліза (5; 6), вмісту окислених сполук хлору ((по Cl_2)(3; 4)) та рН (1; 2) від об'єму пропущеного розчину заліза у водопровідній воді ($C_{\text{Fe}} = 12\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$) під час пропускання розчину через суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 2 \text{ см}^3$) та CO_3^{2-} формі ($V_i = 18 \text{ см}^3$) (2; 3; 5) та суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 2 \text{ см}^3$) та OH^- формі ($V_i = 18 \text{ см}^3$) (1; 4; 6)

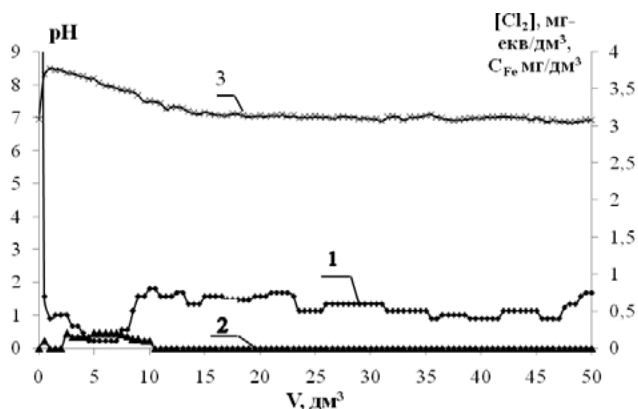


Рис. 5. Залежність концентрації іонів заліза (1), вмісту окислених сполук хлору ((по Cl_2)(2)) та рН (3) від об'єму пропущеного розчину через суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 5 \text{ см}^3$) та CO_3^{2-} формі ($V_i = 50 \text{ см}^3$)

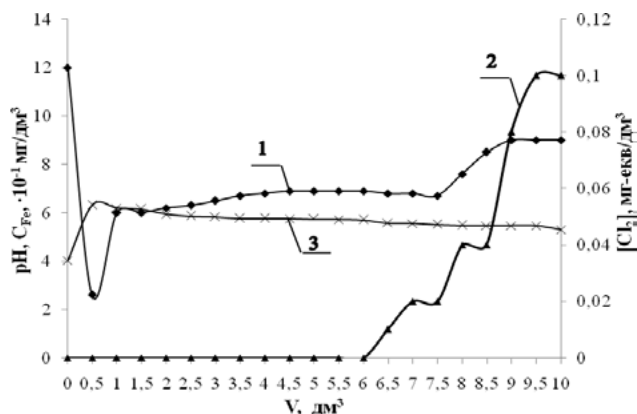


Рис. 6. Залежність концентрації іонів заліза (1), концентрації активного хлору (2) та рН середовища (3) від об'єму пропущеного розчину хлористого кальцію за початкового вмісту іонів заліза $C_{Fe} = 120 \text{ мг/дм}^3$ через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 5 \text{ см}^3$) та OH^- формі ($V_i = 40 \text{ см}^3$)

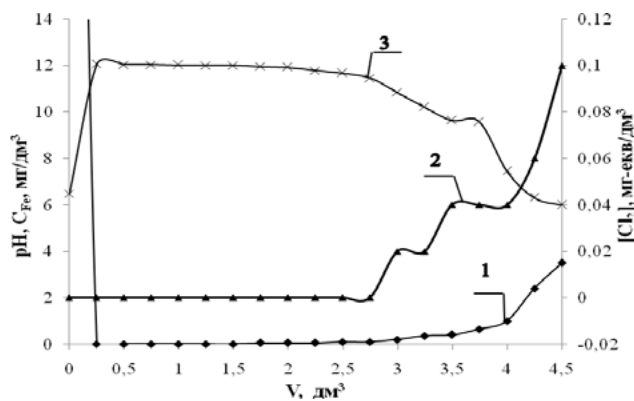


Рис. 7. Залежність концентрації іонів заліза (1), концентрації активного хлору (2) та рН середовища (3) від об'єму пропущеного розчину хлористого кальцію за початкового вмісту іонів заліза $C_{Fe} = 60 \text{ мг/дм}^3$ через суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі ($V_i = 5 \text{ см}^3$) та OH^- формі ($V_i = 40 \text{ см}^3$)

дм³. У зв'язку з цим було запропоновано та досліджено застосування активованого вугілля для вилучення залишкових концентрацій хлору з очищеної води. Під час пропускання розчину з початковою концентрацією по Cl_2 1,0 мг-екв/дм³ через 30 мг вугілля динамічна сорбційна ємність становила 350 мг-екв/дм³, а залишкові концентрації активного хлору були 0,0 мг-екв/дм³.

Виходячи з ефективності застосування суміші аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- формі та CO_3^{2-} формі, для збільшення фільтроциклу та зменшення навантаження на фільтр було пропущено протиток розчин заліза, приготований на водопровідній воді з початковою концентрацією 22 мг/дм³ по іонах заліза (рис. 5).

За період фільтр-циклу було пропущено 51 дм³ розчину, ДСОЕ по іонах заліза становила 1989,27 мг/дм³. При цьому залишкова концентрація Cl_2 у перших 10 дм³ очищеної води становила 0,05–0,15 мг-екв/дм³, після чого була на рівні 0,0 мг-екв/дм³. Як і в попередньому випадку, рН середовища поступово знизилося з 8,3 до 6,9. Очевидно, що окиснення іонів заліза відбувається як за рахунок дії хлору, так і за рахунок каталітичного окиснення на гідроксиді заліза (III). Загалом, ефективність знезалізнення води була досить висока завдяки збільшенню об'єму аніоніту до 50 см³.

Фільтрувальне завантаження, що включає суміш аніоніту АВ-17-8 в ClO_2^- та OH^- формі досить ефективно окислює залізо за нейтрального та слабкислого середовища. У кислому та слабкислому середовищі знезалізнення води відбувається неефективно. Незважаючи на те, що частка аніоніту в OH^- формі більша, за високих концентрацій заліза відбувається підкислення середовища завдяки проходженню реакції 4. У випадку фільтрування розчину хлористого кальцію в дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 у Fe^{2+} формі відбувається десорбція заліза з катіоніту:



Під час окиснення FeCl_2 на аніоніті в ClO_2^- формі утворюється розчин соляної кислоти, що дає підкислення середовища.

Початкова концентрація заліза сягала 120 мг/дм³, під час окиснення знижується до 60–90 мг/дм³, в разі зниження рН середовища – від 6,3 до 5,3 (рис. 6).

Очевидно, що зниження рН знижує ефективність видалення заліза як за рахунок сповільнення швидкості окиснення заліза (II), так і за рахунок підвищення розчинності заліза (III). Ємності аніоніту АВ-17-8 в основній формі в даному випадку вистачає ненадовго, щоб нейтралізувати кислоту, яка утворюється в процесі окиснення заліза. Проте хлорат аніони відновлюються майже повністю за таких умов. У разі зниження концентрації хлориду заліза (II) у воді до 60 мг/дм³ ефективність його видалення суттєво зростає (рис. 7). Разом із цим під час сорбції хлоридів на аніоніті в основній формі відбувається значне підлучення середовища:



Це сприяє практично повному окисненню та гідролізу заліза. Проте ємність аніоніту в OH^- формі швидко вичерпується за рахунок підкислення середовища в процесі окиснення заліза хлорат аніоном. Під час зниження рН до 5,9–6,3 відмічено зростання залишкової концентрації заліза. За відносно невеликих концентрацій заліза у водопровідній воді, де присутні гідрокарбонати, підкислення води проходить повільніше (рис. 5), що сприяє ефективному вилученню заліза протягом тривалого фільтр-циклу.

Головні висновки. На основі проведених досліджень та отриманих результатів можемо зробити такі висновки:

У разі використання суміші катіонітів КУ-2-8 у сольовій формі, Dowex MAC-3 у кислій формі ефективно знезалізнення води забезпечується за рахунок підтримання значення рН на рівні 6–7, при

цьому сорбція та десорбція заліза не супроводжується його гідролізом.

Під час фільтрування води, що містить іони заліза, через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі відбувається підкислення середовища, що призводить до зменшення швидкості окиснення заліза та ефективності його вилучення взагалі. Цього можливо уникнути в разі застосування суміші аніоніту в ClO_2^- формі та КУ-2-8 в Na^+ формі.

Високої ефективності очищення води від іонів заліза можна досягти під час фільтрування її через

аніоніт АВ-17-8 в змішаній ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- формі. При цьому ефективність знезалізнення води за рахунок використання хлорат аніонів зростає зі збільшенням об'єму іоніту. Залишкові концентрації активного хлору легко видаляються після фільтрування води через активоване вугілля.

За високих концентрацій іонів заліза 60–120 мг/дм³ ефективність його окиснення під час фільтрування води через аніоніт АВ-17-8 у змішаній $\text{ClO}_2^-/\text{OH}^-$ формі визначається значеннями рН середовища ($\text{pH} \geq 7$).

Література

1. Кульський Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. 2-е изд., перераб. и доп. Киев : Вища школа, 1986. 352 с.
2. Селюков А.В. и др. Обезжелезивание подземных вод с использованием перекиси водорода. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2007. № 2. С. 41–44.
3. Чарний Д.В. Дослідження ефективності застосування різних окислювачів у процесі знезалізнення підземних вод з підвищеним вмістом кремнієвих сполук. *Вісник НУВГП: Технічні науки*. 2012. № 2 (58). С. 42–48.
4. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012. Vol. 303. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.desal.2012.07.003
5. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination*. 2000. Vol. 130. P. 255–264. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00090-4
6. Орлов В.О. Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням : монографія. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. 158 с.
7. Ким А.Н., Колодкин И.В., Шаравин Ч.О. Исследование физико-химических и технологических свойств фильтровально-сорбционного материала цеолита холинского месторождения Бурятии. *Вода и экология*. 2006. № 1. С. 9–14.
8. Кулаков, В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод : учеб. пособие. Хабаровск : ДВГУПС, 1998. 100 с.
9. 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.
10. Мітченко Т.Е. Поляков В.Р., Стендер П.В. Комплексная очистка воды с использованием комбинированной загрузки. *Экософт микс. Вода і водоочисні технології*. 2004. № 2. С. 20–23.
11. Vaaramaa K., Lehto J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination*. 2003. Vol. 2. P. 157–170. DOI: 10.1016/s0011-9164(03)00293-5
12. Боженко А.М., Гомеля И.Н., Омельчук Ю.А. Выбор смеси ионитов для эффективного умягчения и обезжелезивания воды. *Збірник наукових праць СНУЯЕ та П*. 2007. Вип. 4 (24). С. 144–149.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва : Химия, 1989. 448 с.