

15. Fremy, E. Recherches sur faction des peroxides alcalins sur les oxides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1841. 12, 23–24.
 16. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Compt. Rend. Acad. Sci. 1842, 14, 442–446.
 17. Fremy, E. Recherches sur les acides metalliques / E. Fremy // Ann. Chim. Phys. 1844, 12, 361–382.
 18. Yakhkind, M.I., Andreev, S.U., Safronov, M. A. and Knyazev, V. A. (2015). “The technology of obtaining ferrates, which involves the use of low-temperature and high-temperature oxidation of iron compounds”, *Molodoy ucheniy*, vol.12, pp. 366-371.
 19. Golovko D. A., Sharma V. K., Suprunovich V. I., Pavlova O. V., Golovko I. D., Bouzek K. and Zboril R. A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate (VI) in strong alkaline solutions/ D. A. Golovko, V.K. Sharma, V.I. Suprunovich, O.V. Pavlova, I.D. Golovko, K. Bouzek and R.A. Zboril // *Analytical Letters*. – 2011. – Vol. 44, N. 7. – P. 1333–1340.
 20. Golovko, D.A., Golovko, I.D. (2016). “The technology obtaining of ferrates(VI) alkaline earth metals”, *II Vseukrainska naukovo-praktychna konferentsiya “Aktualni problem khimii ta khimichnoyi tekhnologii”* [II All-Ukrainian Scientific and Practical Conference “Actual Problems of Chemistry and Chemical Technology”], NUHT, 2016, P. – 388.
-

УДК 628.16

**РАДОВЕНЧИК В. М., д.т.н., проф.; НЕЩЕРЕТ Т. С., магістрант;
РАДОВЕНЧИК Я. В., к.т.н., ст. викл.; ІВАНОВА В. П., аспірант;
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ ФІЛЬТРУВАННЯМ ЧЕРЕЗ ЗАВАНТАЖЕННЯ ІЗ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

В роботі наведені результати дослідження ефективності процесів зниження вмісту іонів заліза в природних та стічних водах шляхом фільтрування через завантаження із часток карбонату кальцію. Вивчено зміни різних параметрів води, що відбуваються в результаті фільтрування, вплив на ефективність процесу видалення іонів заліза різних факторів. Встановлено, що для видалення іонів заліза із водних розчинів до нормативних значень необхідно підтримувати досить низьку швидкість фільтрування або встановлювати додаткові фільтри, що суттєво знижує продуктивність процесу.

Ключові слова: *зnezалізнення, карбонат кальцію, фільтрування, обробка води, іони заліза.*

DOI: 10.20535/2306-1626.1.2018.143390

© Радовенчик В. М., Нещерет Т. С., Радовенчик Я. В., Іванова В. В., 2018

Постановка проблеми. З кожним роком стан гідросфери погіршується, кількість придатної для споживання води зменшується, а кількість катастрофічних явищ, пов'язаних із дефіцитом води – зростає. В переважній більшості випадків причиною такого стану гідросфери є антропогенна діяльність людини. Важкі метали є одними з найбільш токсичних забруднювачів, котрі людина скидає в довкілля. Основними джерелами надходження в довкілля іонів важких металів є різноманітні технології промислового виробництва, особливо – гальванічні дільниці нанесення на поверхню металів захисних та декоративних покриттів. Окремі іони металів, як то іони заліза, характерні і для природних вод. Незважаючи на величезний масив досліджень в цій галузі, на сьогодні відсутні ефективні технології, що дозволяють видаляти іони заліза до рівнів, передбачених нормативними документами України для питних вод. Тому масштабні дослідження в даному напрямку проводяться і сьогодні, є актуальними і проблему не можна вважати вирішеною. Значної гостроти цьому питанню надає той факт, що Україна володіє потужним промисловим потенціалом, робота суб'єктів якого супроводжується скидом в довкілля величезних об'ємів забруднених стічних вод. За різними оцінками, сьогодні на території України лише 5,3 % поверхневих джерел можна віднести до першої категорії із чистою водою. Всі інші заповнені водами, споживання котрих без попереднього очищення та зnezараження складає для людини значну загрозу. Надзвичайно поширеними на території України є підземні води із підвищеним вмістом іонів заліза. Тому проблеми забезпечення жителів питною водою із нормативним вмістом іонів заліза є надзвичайно гострими, актуальними і, без сумніву, в майбутньому будуть загострюватися.

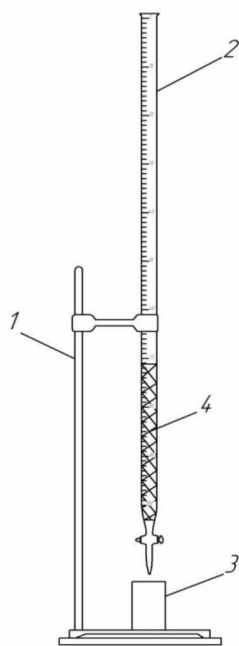
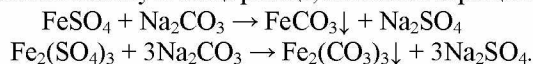
Аналіз попередніх досліджень. Згідно сучасних вимог чинного законодавства, вміст іонів заліза в питній воді не повинен перевищувати $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [1]. Для криниць та каптажів ця норма підвищена до $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Частіше всього підвищений вміст сполук заліза характерний для підземних вод. Однак, використання переважно сталевих труб для внутрішніх та зовнішніх водопровідних мереж також супроводжується підвищенням вмісту заліза в питних водах. Для досягнення таких рівнів вмісту іонів заліза сьогодні розроблено та використовується велика кількість методів знезалізнення води, які, зазвичай, об'єднують у чотири основні групи - *безреагентні, реагентні, катіонообмінні та біохімічні* [2]. Із перерахованих вище методів сьогодні найбільшого поширення набули *безреагентні та реагентні* методи. *Катіонообмінні* методи застосовуються досить рідко через так зване "отруєння іонітів" та проблеми з їх регенерацією. *Біохімічні* методи, незважаючи на їх перспективність, вирізняються незначною продуктивністю та низькою швидкістю видалення іонів заліза. *Безреагентні* методи базуються на окисленні іонів заліза (II) киснем повітря [2]. Найпростіші в апаратному оформленні та експлуатації аераційні методи, котрі поділяють на об'ємні та контактні. Методи об'ємного знезалізнення передбачають подрібнення потоку води чи потоку повітря для створення більшої площі контакту фаз та прискорення процесу окислення двовалентного заліза. Контактні методи передбачають застосування в якості завантаження спеціальних матеріалів природного чи штучного походження, котрі виступають в якості каталізаторів. Використання таких матеріалів дозволяє сумістити процес окислення та формування пластівців гідроксидів і проводити їх безпосередньо при фільтруванні. В якості зернистої заправки фільтрів можуть використовуватися пісок, антрацит, гравій, цеоліт, керамзит, пінополістирол та ін. Такі матеріали починають ефективно працювати після нанесення на поверхню кожної частки шару гідроксиду заліза (III), котрий виконує роль каталізатора окислення іонів Fe^{2+} .

Всі описані методи мають свої переваги, однак не позбавлені суттєвих недоліків. Тому дослідження в даній галузі продовжуються. Як відомо, більшість металів утворюють у водному середовищі з відповідними аніонами малорозчинні сполуки. Найбільше такі сполуки характерні для гідроксидів, карбонатів та фосфатів. При цьому розчинність окремих сполук надзвичайно низька, що дозволяє ефективно відділяти важкі метали від водного середовища. З іншого боку, карбонат кальцію є чи не найбільш поширеною сполукою в довідці і його використання в якості реагенту для очищення води не пов'язано із значними затратами. Відомий метод карбонатного осадження іонів металів, котрий базується на утворенні нерозчинних сполук металів в результаті обробки водного розчину карбонатами чи гідрокарбонатами лужних металів, дозволяє досягнути досить низьких залишкових концентрацій металів і може вважатися досить ефективним [3]. Разом з тим, метод потребує використання високооб'ємних споруд у вигляді відстійників для осадження та розділення фаз. Крім цього, карбонати окремих металів формуються в нейтральному чи слабко лужному середовищі, що при використанні гідрокарбонатів чи обробці кислих вод вимагає додаткової обробки лужними реагентами.

Метою наших досліджень було вивчення ефективності методу видалення іонів заліза із водного середовища шляхом фільтрування через завантаження із шматків карбонату кальцію.

Викладення основного матеріалу. У своїх дослідженнях ми опиралися на відомий метод карбонатного осадження, який запропоновано реалізувати в динамічних умовах [4]. Це дозволяє фіксувати іони заліза безпосередньо на завантаженні та відмовитись від додаткових процесів відстоювання чи фільтрування. Схема лабораторної установки представлена на рис. 1. В якості завантаження ми використовували природний карбонат кальцію з розміром часток $1,0 - 1,5 \text{ мм}$. Висота завантаження із часток карбонату кальцію складала 15 см . В якості модельних використовували розчини хлоридів та сульфатів заліза (II) і заліза (III) різних концентрацій.

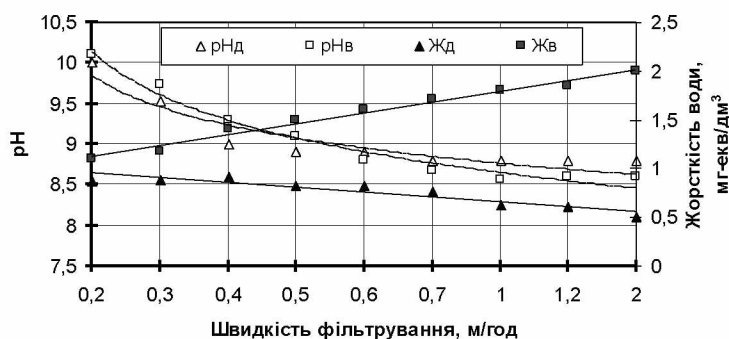
Очевидно, що в результаті реалізації карбонатного осадження іонів заліза [3] в розчині матимуть місце реакції, записані в спрощеному вигляді як:



1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – мірний циліндр; 4 – завантаження із карбонату кальцію
Рис. 1 – Схема експериментальної установки

Як стверджують автори [3], при співвідношенні карбонат / залізо = 20, залишкова концентрація іонів заліза в обробленій воді складає 0,5 мг/дм³. При реалізації методу в динамічних умовах [4] в основі процесу очищення лежить, очевидно, іонний обмін. В цьому випадку при пропусканні через колонку водних розчинів, що містять іони заліза, карбонати металу будуть утворюватися на поверхні часток і там закріплюватися. Про це свідчить зміна кольору завантаження в процесі фільтрування залізо містких розчинів. Крім цього, таке завантаження виконуватиме функції буферу, що забезпечить автоматичну нейтралізацію кислих вод та гідроліз іонів металів.

Цілком очевидно, що перш, ніж рекомендувати той чи інший метод для використання в реальних технологіях, необхідно визначити його вплив на характеристики води, котра буде піддаватися обробці. Тому на першому етапі нами було досліджено зміну параметрів води при фільтруванні через гранульований карбонат кальцію. Результати досліджень наведено на рис. 2. При цьому ми використовували дистильовану воду та воду з київського водопроводу. Так, для дистильованої води спостерігається ріст рН від початкового 6,3 до 8,8 – 10,0 після проходження через карбонат кальцію. Причому, чим нижча швидкість фільтрування, тим більше ріст рН. Жорсткість дистильованої води при низьких швидкостях фільтрування зростає від 0,1 мг-екв/дм³ до 0,9 мг-екв/дм³, але при збільшенні швидкості фільтрування до 2 м/год вона знижується до 0,5 мг-екв/дм³. Вода з київського водопроводу також суттєво змінює свої параметри. Як і в попередньому випадку водневий показник зростає від початкового 7,0 до 8,6 – 10,1. Щодо жорсткості, то варто зауважити, що із збільшенням швидкості фільтрування вона починає зростати, що можна пов'язати із зниженням рН.



рН_д, рН_в – водневий показник дистильованої та водопровідної води відповідно, початкове рН_д = 6,3, рН_в = 7,0; початкова жорсткість Ж_д = 0,1 мг-екв/дм³, Ж_в = 4,6 мг-екв/дм³

Рис. 2 – Зміна характеристик води при фільтруванні через завантаження із гранульованого карбонату кальцію

В промисловості зустрічається багато стічних вод із різними водневими показниками, тому було цікаво дослідити, які в цьому випадку наслідки матиме фільтрування їх через карбонат кальцію. На рис. 3 наведені результати цього циклу досліджень. Як видно, при фільтруванні через завантаження стічних вод із різним значенням рН спостерігається їх нейтралізація та переведення рН в лужну область. Цей факт суттєво впливає на умови видалення важких металів і не допускає використання даного методу для обробки питних вод. Варто також відмітити, що при водневому показнику нижче 4,0 спостерігається інтенсивне розкладання карбонату кальцію з виділенням вуглекислого газу та руйнуванням завантаження. Це можна вважати одним із негативних наслідків використання методу. Варто також звернути увагу на той факт, що фільтрування води через завантаження із часток карбонату кальцію супроводжується збільшенням лужності обробленої води. Так, при швидкості фільтрування 0,6 м/год лужність дистильованої води зростає з 0,7 до 1,0 ммоль/дм³, а лужність водопровідної води – з 0,8 до 2,0 ммоль/дм³. Такі зміни не завжди прийнятні, особливо у випадку повторного використання оброблених вод.

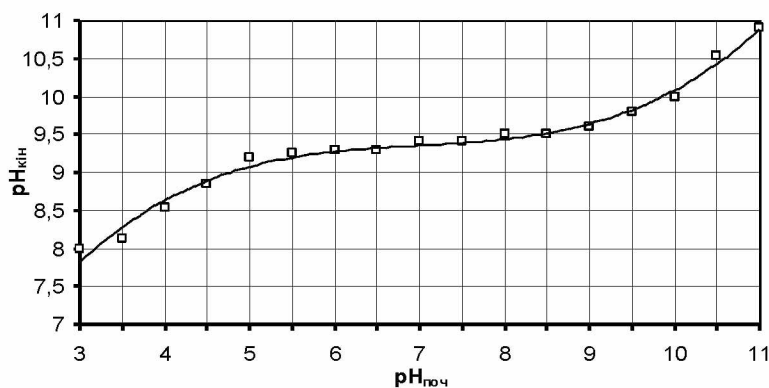


Рис. 3 – Залежність водневого показника вихідної води від початкового його значення при фільтруванні через карбонат кальцію (швидкість фільтрування – 0,6 м/год)

Наступною частиною досліджень було вивчення ефективності даного методу при очищенні модельних розчинів від іонів Fe^{2+} . На рис. 4 наведено результати цього циклу дослідження. При цьому ми використовували три розчини з різною концентрацією іонів Fe^{2+} .

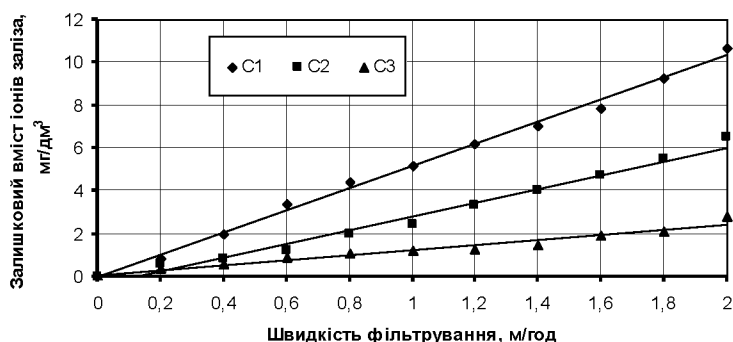


Рис. 4 – Вплив швидкості фільтрування розчину через завантаження із гранульованого карбонату кальцію на ефективність видалення іонів Fe^{2+} (початкові концентрації іонів Fe^{2+} : $C_1=24$ мг/дм³, $C_2=12$ мг/дм³, $C_3=6$ мг/дм³)

Було встановлено, що ступінь очищення води від іонів Fe^{2+} в значній мірі залежить як від початкового їх вмісту, так і від швидкості фільтрування. Так, при початкових концентраціях іонів Fe^{2+} у розчині 24 мг/дм³, 12 мг/дм³ та 6 мг/дм³, їх концентрації після пропускання розчину через колонку із швидкістю 0,2 – 0,3 м/год становили відповідно 0,65 мг/дм³, 0,55 мг/дм³ та 0,5 мг/дм³. Причому, у всіх трьох випадках ефективніше відбувається очищення від іонів Fe^{2+} при нижчих швидкостях фільтрування. Незважаючи на те, що початкові концентрації іонів заліза змінюються в 2 – 4 рази, залишковий їх вміст в обробленій воді при таких початкових концентраціях змінюється в межах $0,57 \pm 0,08$ мг/дм³, або менше, ніж на 15 %.

Як показали наші дослідження, залишкові концентрації іонів заліза можуть бути доведені практично до слідових досить простими методами. Очевидно, що висоти завантаження в 15 см недостатньо для проходження реакції між іонами заліза та завантаженням і закріплення утворених сполук в об'ємі фільтру. Ситуація погіршується із збільшенням швидкості фільтрування. Найбільш простим виходом із ситуації для отримання мінімальних залишкових концентрацій іонів заліза достатньо встановити ще один аналогічний фільтр. Так, наприклад, при початковій концентрації іонів Fe^{2+} 6 мг/дм³ і швидкості фільтрування 0,6 м/год залишковий їх вміст склав 0,55 мг/дм³ при рН обробленої води 9,3. Повторне пропускання такої води через цей же фільтр з тією ж швидкістю збільшує рН до 9,8 із зниженням вмісту іонів заліза до слідових концентрацій.

Подібні результати отримані і при фільтруванні через завантаження із карбонату кальцію модельних розчинів, що містять іони Fe^{3+} (рис. 5). При цьому великої різниці в ефективності процесу не спостерігається, тобто, валентність металу в даному випадку практично не впливає на ефективність його видалення з водного середовища. Обробка в описаному фільтрі проби води із початковим вмістом іонів Fe^{3+} на рівні 11 мг/дм³ із швидкістю 0,5 м/год збільшує рН до 7,5 із зниженням вмісту заліза до 0,5 мг/дм³. Повторне пропускання обробленої води через цей же фільтр з тією ж швидкістю збільшує рН до 8,3 із зниженням вмісту іонів заліза до слідових концентрацій.

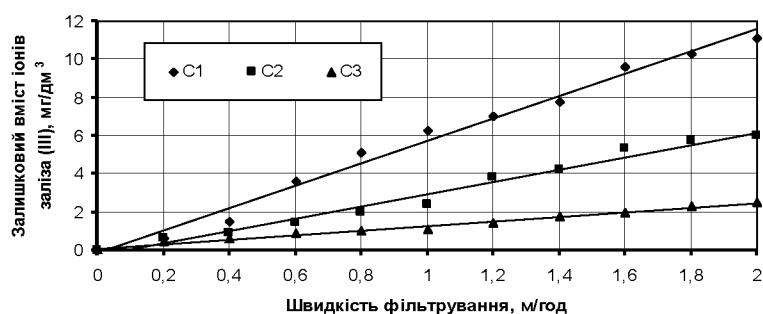


Рис. 5 – Вплив швидкості фільтрування розчину через завантаження із гранульованого карбонату кальцію на ефективність видалення іонів Fe^{3+} (початкові концентрації іонів Fe^{2+} : $C_1=24$ мг/дм³, $C_2=12$ мг/дм³, $C_3=6$ мг/дм³)

На основі приведених результатів можна стверджувати, що за відповідних умов завантаження фільтру карбонатом кальцію може бути досить ефективним для видалення із стічних вод іонів заліза. В майбутньому роботу планується розширити за рахунок дослідження ефективності видалення іонів інших важких металів, таких як Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} тощо та використання завантаження із фосфату кальцію.

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлено, що завантаження із часток карбонату кальцію суттєво змінює характеристики обробленої води. Незважаючи на те, що залишковий вміст іонів заліза може бути доведений до

слідових, суттєвий ріст рН, жорсткості та лужності води після обробки роблять цей спосіб прийнятним лише очищення для промислових стічних вод, і то не у всіх випадках. З іншого боку, використання такого простого обладнання дозволяє уникнути будівництва високооб'ємних споруд і надзвичайно придатне для невеликих локальних систем очищення води.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф83/50087.

Список використаної літератури

1. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН 2.2.4-171-10. - Наказ Міністерства охорони здоров'я України 12 трав. 2010 р. № 400.
2. Орлов В.О., Мартинов С.Ю., Меддур М.М., Куницький С.О. Технологія знезалізнення води для питних потреб [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://eprints.kname.edu.ua/32156/1/7.pdf>.
3. Schöller M., van Dijk J. C., Wilms D. Recovery of heavy metals by crystallization // *Metal Finish.*, 1987. – 85, №11. – P. 31 – 34.
4. Dijk J. C., Schöller M., Wilms D. Rückgewinnung von Schwermetallen // *Chem. – Techn. (BRD)*, 1988 – 1989. – 17, sonderausg. – P. 23 – 24, 26 – 27.

Надійшла до редакції 28.08.2018

Radovenchyk V. M., Neshcheret T. S., Radovenchyk Y. V., Ivanova V. P.

DISPOSAL OF WATER FILTERING DOWNLOADING FROM CALCIUM CARBONATE

The article presents the results of the study of the efficiency of removal of iron ions from aqueous solutions by filtration through a filter with loading from the particles of calcium carbonate. It is established that as a result of such an operation, the characteristics of the water significantly change. Thus, when filtering distilled water, there is an increase in pH from the initial 6.3 to 8.8 - 10.0 after passing through calcium carbonate. Moreover, the lower the rate of filtration, the greater the growth of pH. The rigidity of distilled water at low filtration rates increases from 0.1 mg-ekv/dm³ to 0.9 mg-ekv/dm³, but with an increase in filtration rate to 2 m/h, it decreases to 0.5 mg-ekv/dm³. Water from the Kiev water supply system also significantly changes its parameters. As in the previous case, the hydrogen index rises from the initial 7.0 to 8.6 - 10.1. With regard to stiffness, it is worth noting that with increasing filtration rate it begins to increase, which can be associated with a decrease in pH. When filtering through loading of sewage with different pH values it is observed their neutralization and transfer of pH to the alkaline area. This fact essentially affects the conditions for the removal of heavy metals and does not allow the use of this method for the treatment of drinking water. It should also be noted that with a hydrogen index below 4.0 there is an intense decomposition of calcium carbonate with carbon dioxide emissions and the destruction of loading. This can be considered as one of the negative effects of using the method. Water filtration through loading from the particles of calcium carbonate is accompanied by an increase in the alkalinity of treated water. Thus, at a filtration rate of 0.6 m / h, the alkalinity of distilled water increases from 0.7 to 1.0 mmol/dm³, and the alkalinity of the tap water is from 0.8 to 2.0 mmol/dm³. Such changes are not always acceptable, especially in the case of re-use of treated water. The degree of water purification from Fe²⁺ and Fe³⁺ ions depends to a large extent on both the initial content and the rate of filtration. Thus, at initial concentrations of ions in a solution of 24 mg/dm³, 12 mg/dm³ and 6 mg/dm³, their concentration after passing the solution through a column at a rate of 0.2-0.3 m/h was 0.65 mg/dm³, respectively, 0.55 mg/dm³ and 0.5 mg/dm³. Moreover, in all three cases, the purification of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions is more effective at lower filtration rates. Repeated flow of treated water through the same filter with the same speed reduces the content of iron ions to trace concentrations.

Key words: non-ironification, calcium carbonate, filtration, water treatment, iron ions.

References

1. "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption", No 2.2.4-171-10, Order of the Ministry of Health of Ukraine, 2010, May 12, No 400.
2. Orlov V.O., Martynov S.U., Meddur M.M., Kunickiy S.O. (2017). Technology of disinfection of water for drinking needs [electronic resource] - Access: <http://eprints.kname.edu.ua/32156/1/7.pdf>.
3. Schöller M., van Dijk J. C., Wilms D. Recovery of heavy metals by crystallization // *Metal Finish.*, 1987. – 85, №11. – P. 31 – 34.
4. Dijk J. C., Schöller M., Wilms D. Rückgewinnung von Schwermetallen // *Chem. – Techn. (BRD)*, 1988 – 1989. – 17, sonderausg. – P. 23 – 24, 26 – 27.