

РАДОВЕНЧИК В. М., д.т.н., проф.; НЕЩЕРЕТ Т. С., магістрант;  
РАДОВЕНЧИК Я. В., к.т.н., ст. викл.; ІВАНОВА В. В., 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:** знезалізнення, карбонат кальцію, фільтрування, обробка води, іони заліза.

© 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 знезараження 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 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Для криниць та каптажів ця норма підвищена до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. 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 засипки 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<sup>2+</sup>.

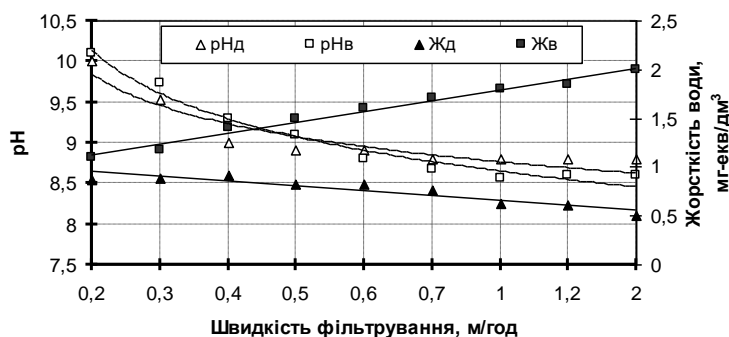
Всі описані методи мають свої переваги, однак не позбавлені суттєвих недоліків. Тому дослідження в даній галузі продовжуються. Як відомо, більшість металів утворюють у водному середовищі з відповідними аніонами малорозчинні сполуки. Найбільше такі сполуки характерні для гідроксидів, карбонатів та фосфатів.

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 довкіллі 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 слабо 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 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.

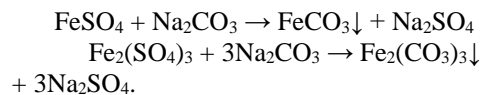
Очевидно, що в результаті реалізації карбонатного осадження іонів заліза [3] в розчині матимуть місце реакції,



*рНд, рНв – водневий показник дистильованої та водопровідної води відповідно, початкове рНд = 6,3, рНв = 7,0; початкова жорсткість Жд = 0,1 мг-екв/дм³, Жв = 4,6 мг-екв/дм³*

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

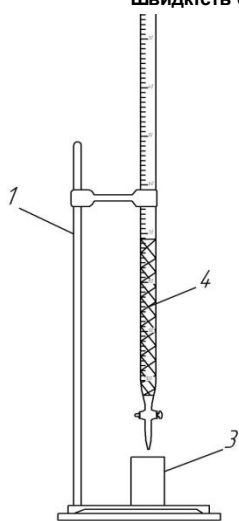
записані в спрощеному вигляді як:



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.



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

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

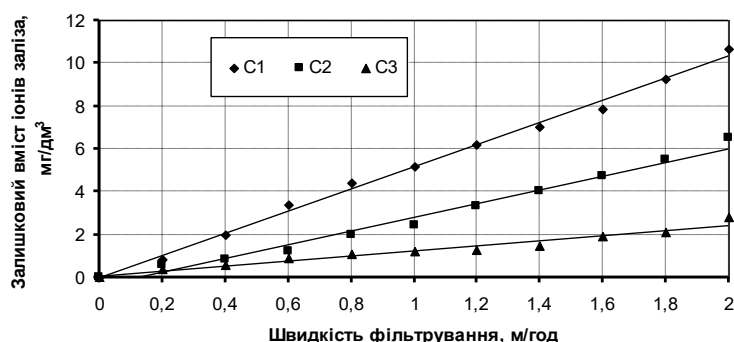


Рис. 4 – Вплив швидкості фільтрування розчину через завантаження із гранульованого карбонату кальцію на ефективність видалення іонів  $Fe^{2+}$  (початкові концентрації іонів  $Fe^{2+}$ :  $C_1=24$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_2=12$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_3=6$  мг/дм<sup>3</sup>)

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/дм<sup>3</sup>, а лужність водопровідної води – з 0,8 до 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup>. Такі зміни не завжди прийнятні, особливо у випадку повторного використання оброблених вод.

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  $Fe^{2+}$ .

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/дм<sup>3</sup>, 12 мг/дм<sup>3</sup> та 6 мг/дм<sup>3</sup>, їх концентрації після пропускання розчину через колонку із швидкістю 0,2 – 0,3 м/год становили відповідно 0,65 мг/дм<sup>3</sup>, 0,55 мг/дм<sup>3</sup> та 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. 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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup> і швидкості фільтрування 0,6 м/год залишковий їх

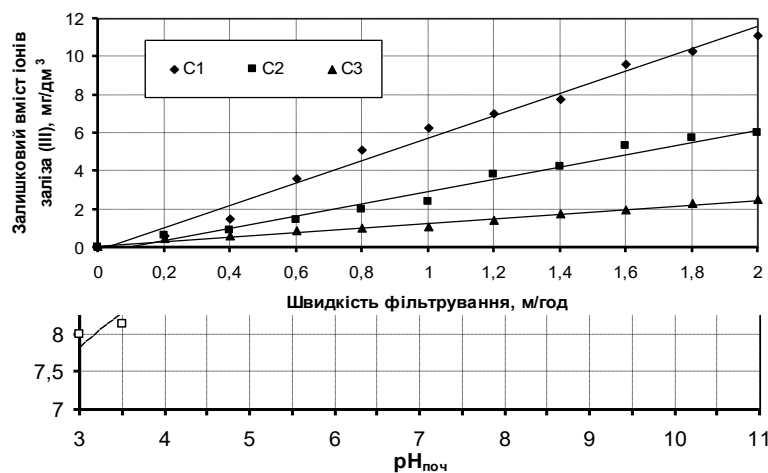


Рис. 5 – Вплив швидкості фільтрування розчину через завантаження із гранульованого карбонату кальцію на ефективність видалення іонів  $Fe^{3+}$  (початкові концентрації іонів  $Fe^{2+}$ :  $C_1=24$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_2=12$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_3=6$  мг/дм<sup>3</sup>) кальцію (швидкість фільтрування – 0,6 м/год)

вміст склав 0,55 мг/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> із

швидкістю 0,5 м/год збільшує рН до 7,5 із зниженням вмісту заліза до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. 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.

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<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 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. – Р. 31 – 34.
4. Dijk J. C., Schöller M., Wilms D. Rückgewinnung von Schwermetallen // Chem. – Techn. (BRD), 1988 – 1989. – 17, sonderausg. – Р. 23 – 24, 26 – 27.

Надійшла до редакції 19.04.2018