

УДК 628.3–66.081.6:542.87

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук

Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ, Україна

## ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ $Fe^{3+}$ З ОТРИМАННЯМ ЛУГУ, КИСЛОТИ І ВОДНЮ

**Background.** The various methods used to clean the wastewater for the iron removal do not always provide a high degree of purification by ion  $Fe^{3+}$ . Therefore, the development of new highly effective methods of treatment of waste water is very important and urgent.

**Objective.** The study of basic laws of non-reagent elektrobaromembrane process wastewater treatment of  $Fe^{3+}$  ions with the help of a tubular titanium membrane-cathode to obtain alkali, acid and hydrogen, as well as development on this basis of the principal block scheme of such treatment is considered.

**Methods.** The Elektrobaromembrane method is used with tubular membranes of titanium as the cathode.

**Results.** It has been investigated an influence of current density, of operating pressure, duration of the process, the concentration of  $Fe^{3+}$  ions in the initial solution on the delay factor  $R$  of the ions, their concentration in the filtrate, specific performance  $J_v$  of the membrane-cathode in water and leachate, pH leachate and recirculating solution. It is shown that for water with a concentration of ions  $Fe^{3+}$  in the range 50–100 mg/dm<sup>3</sup> should be used the current density of 150–300 A/m<sup>2</sup> at an operating pressure of about 0,1–0,2 МПа.

**Conclusions.** Based on the results has been developed principal block scheme of water treatment from  $Fe^{3+}$  ions to obtain alkali, acid and hydrogen by elektrobaromembrane method. At the same time can get in 1 hour on 1 m<sup>2</sup> of the surface tubular membrane-cathode 15–60 dm<sup>3</sup> of alkali with pH ~ 12; 20–65 dm<sup>3</sup> of hydrogen and appropriate amount of acid with pH ~ 2.5.

**Keywords:** wastewater treatment; elektrobaromembrane method; membrane of titanium; hydroxo-complexes of iron; production of alkali, acid and hydrogen.

### Вступ

Відомо [1], що залишкова концентрація іонів  $Fe^{3+}$  у стічних водах, які утворюються в процесі регенерації зернистих загрузок фільтрів станцій знезалізнення підземних вод, становить 100–300 мг/дм<sup>3</sup>. Для очищення промивних вод станцій знезалізнення використовують різні методи [2–6], але вони не завжди забезпечують високий ступінь очищення цих вод від іонів  $Fe^{3+}$ . Тому розробка нових високоефективних методів очищення таких стічних вод є вкрай важливою й актуальною.

На сьогодні для очищення води від іонів  $Fe^{3+}$  широко використовують метод мікрофільтрації на основі трубчастих титанових мембран, які при вирішенні екологічних проблем є перспективними завдяки низці переваг порівняно з полімерними мембранами. До цих переваг належать: більша міцність, стійкість до високих температур і агресивних середовищ, біологічних забруднень, довший строк експлуатації та можливість регенерації зворотним потоком фільтрату [7]. Крім того, використання титанових мембран дає змогу під дією електричного струму підвищувати ефективність очищення стічних вод від іонів  $Fe^{3+}$ , а також сприяє утворенню лугу, кислоти та водню як кінцевих продуктів процесу [8].

### Постановка задачі

Метою роботи є дослідження основних закономірностей безреагентного електробаромембранного процесу очищення стічних вод від іонів  $Fe^{3+}$  за допомогою титанових мембран з отриманням лугу, кислоти та водню і розроблення на цій основі технологічної схеми такого очищення.

### Методика експерименту

Очищенню піддавали модельні розчини солі  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , що містили 4,0–200,0 мг/дм<sup>3</sup> іонів  $Fe^{3+}$ . Вибір вихідної концентрації іонів  $Fe^{3+}$  обумовлений складом, який близький до вмісту цих іонів у промивних водах станцій знезалізнення підземних вод [9].

Дослідна електробаромембранна установка для очищення води від іонів  $Fe^{3+}$  працювала в проточно-рециркуляційному режимі та включала: ємність для вихідного розчину, насос, манометр, регулювальні вентиля, трубопроводи підводу вихідної води й окремих відводів лужних і кислих розчинів, а також водню. Катод у вигляді трубчастої мембрани із пористого спеченого титану одночасно був фільтрувальним елементом, який розміщений всередині комірки з органічного скла. Спіралеподібний анод із

платини містився всередині комірки зовні мембрани-катода і був відокремлений від неї капроною сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпусу комірки, а виводили – із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася всередину трубки та виводилася із неї з торцевої сторони фільтра. Робоча зовнішня поверхня титанової трубки становила  $0,656 \text{ дм}^2$ , довжина – 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри відповідно – 12 і 8 мм. Густину струму розраховували стосовно зовнішньої (робочої) поверхні мембрани. Після кожного експерименту здійснювали очищення мембрани-катода зворотним потоком дистильованої води, що була підкислена  $\text{HNO}_3$ .

За експериментальними даними були визначені коефіцієнт затримки  $R$  (%) іонів і питома продуктивність  $J_v$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ) мембрани [10]. Аналіз на вміст іонів заліза у вихідній воді та фільтраті проводили згідно з методикою, що описана в праці [11].

### Результати і їх обговорення

Як видно з таблиці, зі збільшенням концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідній воді до  $56 \text{ мг/дм}^3$  ( $\text{pH} = 3,02$ ) при очищенні титановою мембраною без накладання електричного струму вміст цих іонів у фільтраті відповідав нормі гранично допустимої концентрації (ГДК) за загальним залізом у стічних водах підприємств на скидання в каналізацію, зокрема, м. Києва, яка становить  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  [12]. Це можна пояснити утворенням в результаті гідролізу солі  $\text{FeCl}_3$  гідроксосополук  $\text{Fe}^{3+}$  [13], які мембрана затриму-

**Таблиця.** Результати очищення модельних розчинів від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  титановою мембраною при тиску  $0,05 \text{ МПа}$

Концентрація іонів $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{мг/дм}^3$		Питома продуктивність мембрани, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	pH вихідної води
у вихідній воді	у фільтраті		
4,0	< 0,01	0,11	6,2
25,0	< 0,01	0,07	4,83
41,5	0,70	0,07	3,70
45,0	0,85	0,06	3,53
56,0	1,75	0,06	3,02
70,0	8,64	0,05	2,85
114,4	25,5	0,03	2,65

вала краще, ніж самі іони  $\text{Fe}^{3+}$ . При більшій концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідній воді та відповідно меншому значенні її pH концентрація гідроксосополук  $\text{Fe}^{3+}$  у ній знижувалася, що призводило до погіршення якості фільтрату і його невідповідності нормі ГДК.

Значення  $J_v$  мембрани також зменшувалось, що пов'язано із закупорюванням пор титанової трубки гідроксосополуками  $\text{Fe}^{3+}$  і формуванням на ній динамічної мембрани з підвищеним гідравлічним опором.

Отже, для досягнення норми ГДК іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у фільтраті при очищенні стічних вод з концентрацією цих іонів  $> 60 \text{ мг/дм}^3$  необхідно підвищувати значення pH вихідної води дозуванням такого дорогого реагенту, яким є луг. У зв'язку з цим було запропоновано для розв'язання такої задачі використовувати електробаромембранний метод на основі титанової трубчастої мембрани як катода. У цьому випадку в результаті електролізу води та виділення луку в прикатодному просторі титанової мембрани утворювалися гідроксосополуки заліза, стосовно яких мембрана проявляла більшу селективність, ніж до самих іонів.

Як показано на рис. 1 (крива 1), зі збільшенням густини струму  $i$  зростає коефіцієнт затримки цих іонів і при  $150,0 \text{ А/м}^2$  досягав  $99,5 \%$ , а в подальшому підвищувався до  $99,9 \%$ . Така залежність обумовлена збільшенням у прикатодній області рівня pH, що в свою чергу підвищувало концентрацію гідроксосополук заліза та формування з них динамічної мембрани на поверхні титанової трубки-катода.

З рис. 1 (крива 2) видно, що за аналогічних умов концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у фільтраті  $C_f$  різко зменшувалася і при значенні  $i > 150,0 \text{ А/м}^2$  досягала  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  (ГДК іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у стічній воді на скид у каналізацію) і надалі набувала практично стаціонарного значення ( $\sim 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ). Це пов'язано зі збільшенням селективного шару у вигляді динамічної мембрани, що формувалась із гідросополук іонів  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхні титанової трубки-катода.

Як показано на рис. 1 (крива 3), при підвищенні значення  $i$  практично лінійно зростала питома продуктивність мембрани-катода щодо водню, що можна пояснити збільшенням рушійної сили процесу з його виділення. При цьому значення  $J_v$  мембрани-катода щодо фільтрату (лугу) зменшувалось (рис. 1, крива 4), що пов'язано з підвищенням гідравлічного опору динамічної мембрани в результаті зростання її товщини.

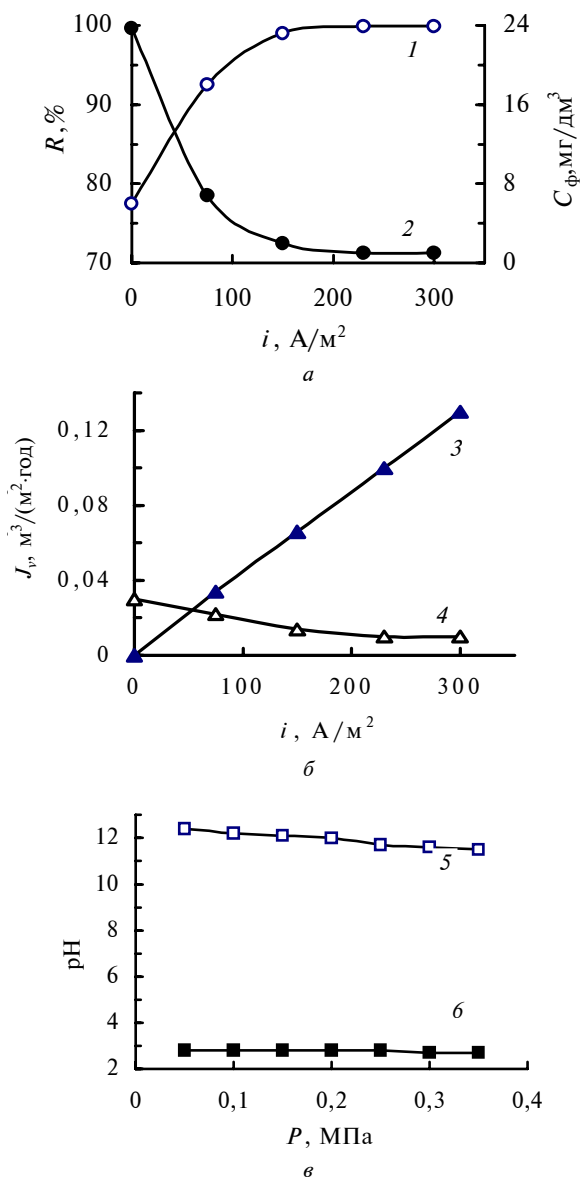


Рис. 1. Залежність від густини струму  $i$ : а – коефіцієнта затримки  $R(I)$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та їх концентрації у фільтраті  $C_{\text{ф}}$  (2); б – питомої продуктивності  $J_v$  мембранокатода щодо водню (3) і фільтрату (4); в – значення рН фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6) ( $C_{\text{вих}} = 103,6 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH}_{\text{вих}} = 2,6$ ;  $P = 0,05 \text{ МПа}$ ;  $\tau = 2 \text{ год}$ )

За аналогічних умов значення рН фільтрату (лугу) зменшувалось від 12,2 до 11,6 при зростанні значення  $i$  від 75,0 до 304,8 А/м<sup>2</sup> (рис. 1, крива 5) унаслідок збільшення впливу кислого рециркуляційного розчину. При цьому підкислення рециркуляційного розчину (рис. 1, крива 6) можна пояснити інтенсифікацією процесу електролізу води.

На рис. 2 (крива 1) показано, що зі збільшенням робочого тиску від 0,05 до 0,15 МПа

коефіцієнт затримки  $R$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  мембраною-катодом дещо зростає (від 99,0 до 99,8 %), що можна пояснити усадкою динамічної мембрани, яка утворилася із гідроксосополук  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхні титанової трубки-катода. Цей параметр залишався практично сталим в інтервалі робочого тиску 0,15–0,25 МПа, що свідчило про стаціонарний режим роботи динамічної мембрани за цих умов, і при  $P > 0,25$  зменшувався внаслідок посилення впливу її концент-

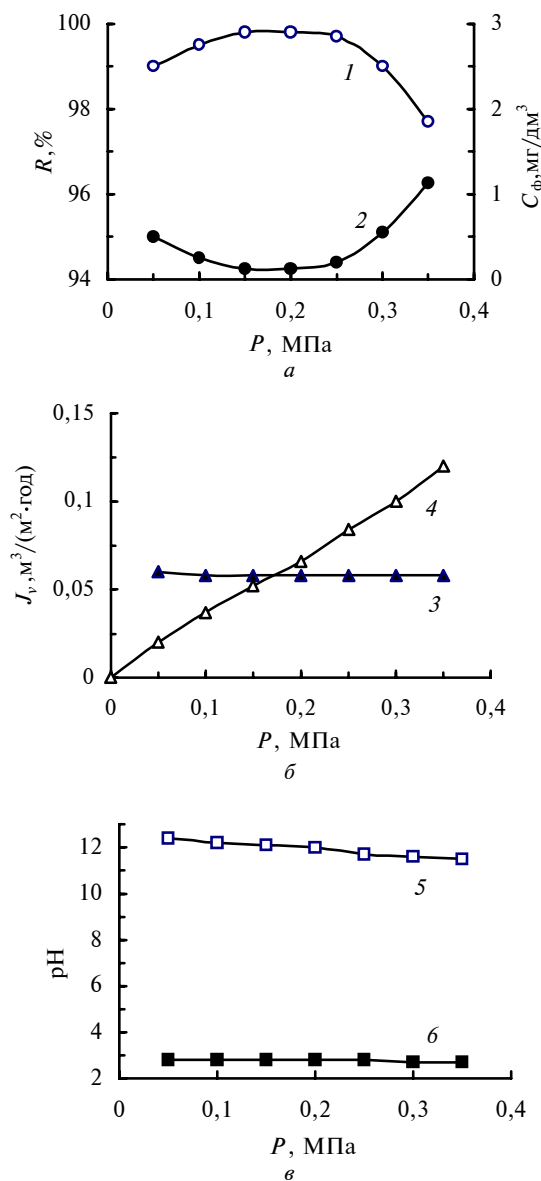


Рис. 2. Вплив робочого тиску  $P$ : а – на коефіцієнт затримки  $R(I)$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та їх концентрацію у фільтраті  $C_{\text{ф}}$  (2); б – на питому продуктивність  $J_v$  мембранокатода щодо водню (3) і фільтрату (4); в – на значення рН фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6) ( $C_{\text{вих}} = 50,1 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH}_{\text{вих}} = 3,5$ ;  $i = 152,4 \text{ А/м}^2$ ;  $\tau = 2 \text{ год}$ )

раційної поляризації. При цьому концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у фільтраті за аналогічних умов спочатку зменшувалася, потім залишалась практично сталою і надалі зростала (рис. 2, крива 2).

Збільшення робочого тиску викликало практично лінійне зростання питомої продуктивності  $J_v$  мембрани щодо фільтрату (рис. 2, крива 4). Такий характер кривої можна пояснити підвищенням рушійної сили процесу фільтрування. Однак робочий тиск практично не впливав на значення  $J_v$  мембрани щодо водню (рис. 2, крива 3), що свідчило про другорядну роль робочого тиску в електрохімічних явищах, які відбувалися в процесі електробаромембранного очищення розчинів від іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Значення рН фільтрату (в розглядуваному випадку – луґу) з 12,5 при  $P = 0,05$  МПа зі збільшенням робочого тиску дещо зменшувалося (рис. 2, крива 5), що пов'язано з проникненням у нього під дією тиску кислого рециркуляційного розчину і з нейтралізацією ним луґу. При цьому значення рН останнього практично не змінювалося (рис. 2, крива б), що також підтверджувало другорядну роль робочого тиску в електрохімічних явищах, які характерні для електробаромембранного процесу очищення води від іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Збільшення концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині спричиняло зменшення коефіцієнта їх затримки  $R$  (рис. 3, крива 1) і підвищення їх концентрації у фільтраті (рис. 3, крива 2). Це можна пояснити зростанням впливу концентраційної поляризації динамічної мембрани, що сформована із  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [14] на поверхні пористої титанової трубки-катода.

Зростання концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині мало впливало на питому продуктивність мембрани щодо водню (рис. 3, крива 3). Однак збільшення  $C_{\text{вих}}$  різко зменшувало значення  $J_v$  мембрани щодо фільтрату, в розглядуваному випадку – луґу (рис. 3, крива 4). Це пов'язано як зі збільшенням гідравлічного опору динамічної мембрани, яка при цьому утворювалася, так і з її концентраційною поляризацією.

За аналогічних умов значення рН фільтрату практично не змінювалось і становило  $\sim 12$  (рис. 3, крива 5), що свідчило про стаціонарний режим цього процесу. Однак значення рН рециркуляційного розчину дещо зменшувалося у результаті посилення гідролізу солі  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , з якої готували вихідний розчин (рис. 3, крива б).

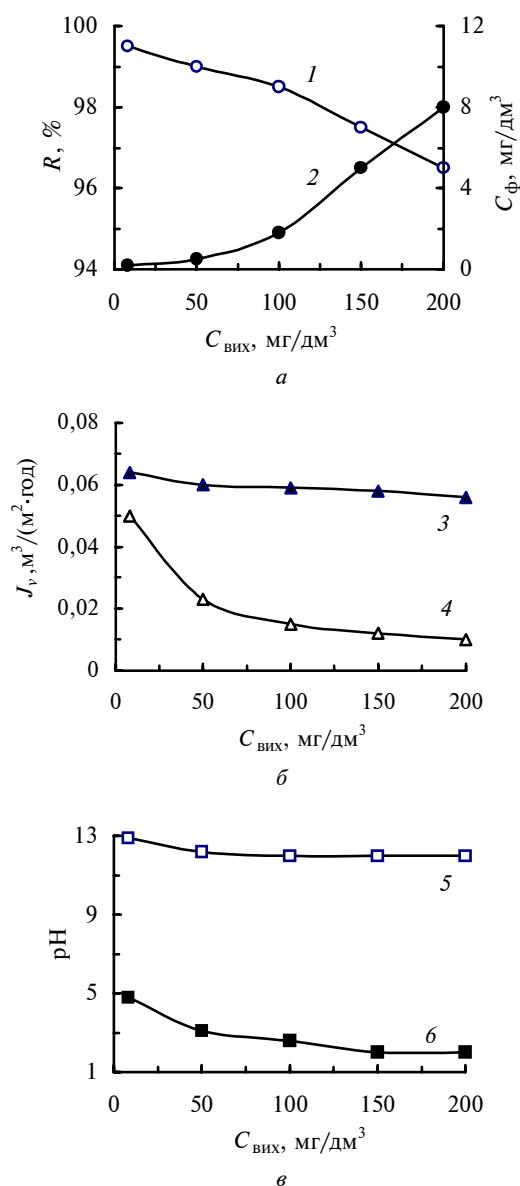


Рис. 3. Залежність від концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині  $C_{\text{вих}}$ : а – коефіцієнта затримки  $R$  (1) цих іонів та їх концентрації у фільтраті  $C_{\text{ф}}$  (2); б – питомої продуктивності  $J_v$  мембрани-катода щодо водню (3) і фільтрату (4); в – значення рН фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6) ( $\text{pH}_{\text{вих}} = 2,6$ ;  $P = 0,05$  МПа;  $i = 152,4$  А/м<sup>2</sup>;  $\tau = 2$  год)

На рис. 4 (крива 1) показано, що зі збільшенням тривалості електробаромембранного процесу від 20 до 60 хв коефіцієнт затримки  $R$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  зростав від 99,1 до 99,9 % у результаті формування на поверхні титанової трубки-катода селективного шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксосполук  $\text{Fe}^{3+}$ . Надалі значення  $R$  практично не змінювалось, що свід-

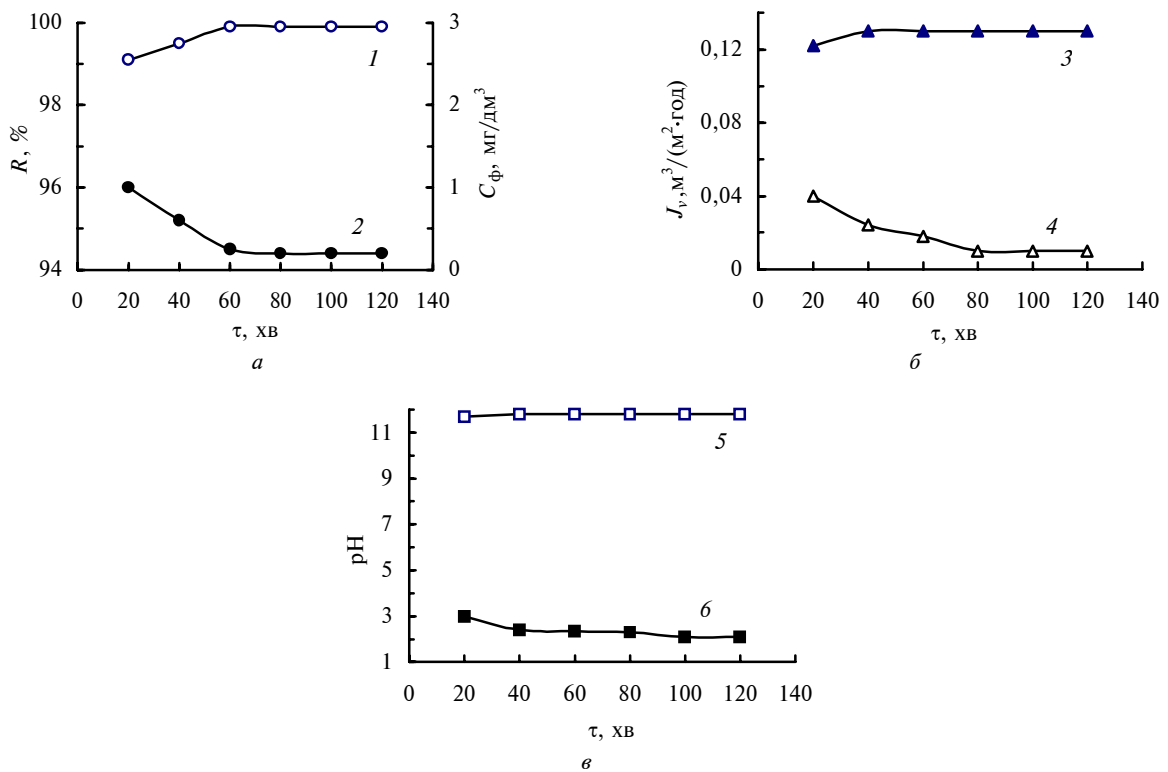


Рис. 4. Вплив тривалості  $\tau$  електробаромембранного процесу: *a* – на коефіцієнт затримки  $R$  (1) іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та їх концентрацію у фільтраті  $C_{\text{ф}}$  (2); *б* – на питому продуктивність  $J_v$  мембрани-катода щодо водню (3) і фільтрату (4); *в* – на значення pH фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6) ( $\text{pH}_{\text{вих}} = 2,6$ ;  $C_{\text{вих}} = 103,6 \text{ мг/дм}^3$ ;  $P = 0,05 \text{ МПа}$ ;  $i = 304,8 \text{ А/м}^2$ )

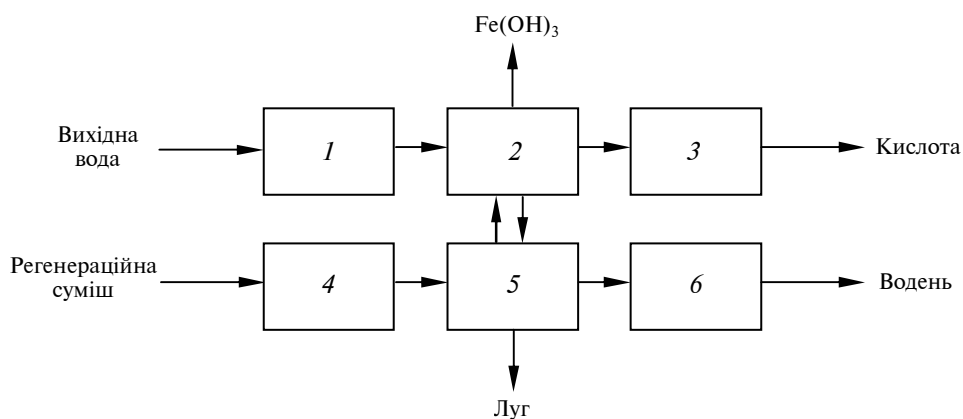


Рис. 5. Принципова блочна схема очищення води від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  з отриманням луку, кислоти та водню електробаромембранним методом з регенерацією мембран: 1 – попереднє очищення води від механічних і колоїдних домішок; 2 – очищення води від іонів  $\text{Fe}^{3+}$ ; 3 – отримання кислоти; 4 – отримання луку; 5 – отримання водню; 6 – регенерація мембран

чило про закінчення процесу формування динамічної мембрани та її перехід у стаціонарний режим роботи. При цьому концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у фільтраті (рис. 4, крива 2) спочатку зменшувалася, а потім залишалась практично сталою.

Зростання тривалості експерименту мало впливало на значення  $J_v$  мембрани щодо водню (рис. 4, крива 3), що пов'язано зі стаціонарним режимом її роботи. При цьому значення  $J_v$  мембрани щодо фільтрату спочатку зменшувалось, а потім залишалось практично сталим

(рис. 4, крива 4). Такий характер кривої відповідає умовам формування динамічної мембрани.

Як видно з рис. 4 (крива 5), збільшення тривалості експерименту > 20 хв практично не впливало на значення рН фільтрату (лугу). Очевидно, 20 хв достатньо для того, щоб електромембранний процес за цим показником вийшов на стаціонарний режим. Що стосується рН рециркуляційного розчину, то за аналогічних умов відбувалось деяке його підкислення, що пов'язано з виділенням кислоти в анодному просторі при електролізі води (рис. 4, крива б).

На основі результатів проведених досліджень розроблена принципова блочна схема очищення води від іонів  $Fe^{3+}$  з отриманням луку, кислоти та водню електробаромембранним методом. Розроблена технологічна схема складається з вузлів попереднього очищення води від механічних і колоїдних домішок, очищення води від іонів  $Fe^{3+}$ , отримання кислоти, луку та водню і регенерації мембран (рис. 5).

Показано, що тривалість фільтроциклу залежить від концентрації іонів  $Fe^{3+}$  у вихідному розчині й визначається необхідністю підтримання сталого значення густини струму і зростання напруги на електродах у 2–3 рази від початкової. Кількість фільтроциклів регламентується необхідністю зменшення концентрації іонів  $Fe^{3+}$  у рециркуляційному розчині до 2,0 мг/дм<sup>3</sup>. Отримані за цією схемою технічні марки кислоти та луку можуть використовув-

ватись для відповідно травлення і знежирення деталей у гальванічному виробництві, а водень – як альтернативне паливо.

Після кожного фільтроциклу передбачена регенерація мембран-катодів зворотним потоком водо-повітряної суміші. Для цього необхідно знеструмити електробаромембранний апарат. Осаджений та висушений при цьому гідроксид заліза може бути використаний у ливарному виробництві.

### Висновки

Таким чином, досліджено основні закономірності електробаромембранного процесу очищення води від іонів  $Fe^{3+}$  з отриманням луку, кислоти та водню. Показано, що для очищення води з концентрацією іонів  $Fe^{3+}$  50–100 мг/дм<sup>3</sup> доцільно використовувати струм густиною 150–300 А/м<sup>2</sup> при робочому тиску 0,1–0,2 МПа. На основі цих результатів розроблена принципова блочна схема очищення води від іонів  $Fe^{3+}$  з отриманням луку, кислоти та водню електробаромембранним методом. За допомогою цієї схеми можна отримати за 1 год з 1 м<sup>2</sup> поверхні титанової трубчастої мембраникатода 15–60 дм<sup>3</sup> луку з рН ~ 12; 20–65 дм<sup>3</sup> водню та відповідну кількість кислоти з рН ~ 2,5.

Подальші дослідження будуть спрямовані на очищення води із супутнім отриманням водню електробаромембранним методом з використанням модифікованих мембран.

### Список літератури

1. Житенев Б.Н., Науменко Л.Е. Энергоэффективная технология очистки промывных вод станций обезжелезивания подземных вод // Конгресс “Вода–2010”, 28 апреля 2010 г.: Тезисы докл. – Минск, 2010. – С. 26–28.
2. Захватов Г.И., Егоров Л.Я., Никитин Ю.В. Очистка сточных вод ТЭЦ от ионов металлов // Известия КГАСУ. – 2011. – № 4 (18). – С. 208–212.
3. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов и устройство для его осуществления: Пат. 2453502 РФ С2 RU МПК С02F1/46 (2006.01), С02F1/465 (2006.01), С02F101/20 (2006.01) / В.И. Ильин, В.А. Колесников, С.О. Вараксин и др. – № 2010128122/05; Заявлено 08.07.2010, Опубл. 20.06.2012.
4. Романовский В.И., Андреева Н.А. Очистка промывных вод станций обезжелезивания // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2012. – № 3. – С. 66–69.
5. Курочкин Е.Ю. Очистка загрязненных промывных вод станций обезжелезивания вакуум-фильтрованием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 20 с.
6. Сорбция ионов железа (III) на синтетических композитных сорбента / В.В. Котов, Е.И. Горелова, И.С. Горелов, Г.Н. Данилова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – 14, вып. 3. – С. 413–418.
7. Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю., Редькович В.І. Електробаромембранне очищення води від іонів  $Zn^{2+}$  із супутнім виділенням водню та луку // Вісник НТУУ “КПІ”. Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – № 2 (10). – С. 74–78.
8. Пристрій для очищення води від важких металів: Пат. 80088 Україна, МПК 8С02 F 1/46 (2006.01), В01D 39/20 (2006.01) / В.В. Гончарук, Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, В.І. Редькович. – № U 2012 13958; Заявлено 07.12.2012; Опубл. 13.05.2013, Бюл. № 9.

9. Житенев Б.Н., Шеина Л.Е. Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды // Вестник БГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2 (14). – С. 31–32.
10. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.
11. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
12. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва: затв. розпорядженням Київської міськ. держ. адміністрації 18.06.03, № 1073. – К.: КМДА, 2003. – 20 с.
13. Дульнева Т.Ю. Мікрофільтраційне очищення від іонів  $Fe^{3+}$  промивних вод станцій знезалізнення // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2013. – № 3. – С. 119–122.
14. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // Вестник Пермского ун-та. Химия. – 2011. – Вып. 2 (2). – С. 60–88.

## References

1. B.N. Zhitenev and L.E. Naumenko, "Energy-efficient technology for cleaning wash waters stations of deferrization", in *Proc. Congress "Water-2010"*, Minsk, April 28, 2010, pp. 26–28 (in Russian).
2. G.I. Zahvatov *et al.*, "Treatment of wastewater CHP from metal ions", *Izvestiya KGASU*, no. 4 (18), pp. 208–212, 2011 (in Russian).
3. V.I. Piyin *et al.*, "The method of sewage treatment from ions of heavy and non-ferrous metals and device for its implementation", Patent 2453502 RF C2 RU IPC C02F1/46 (2006.01), C02F1/465 (2006.01), C02F101/20 (2006.01), № 2010128122/05, June 20, 2012 (in Ukrainian).
4. V.I. Romanovskyi and N.A. Andreeva, "Cleaning the the wash water stations of deferrization", *Trudy BGTU. Himiya i Tehnologiya Neorganicheskikh Vechestv*, no. 3, pp. 66–69, 2012 (in Russian).
5. E.Y. Kurochkin, "Cleaning wash waters stations of deferrization using a vacuum filtration", Ph.D tesis, Tomsk, 2003 (in Russian).
6. V.V. Kotov *et al.*, "Sorption of iron (III) in synthetic composite sorbent", *Sorbzionnye i Hromatograficheskie Processy*, vol. 14, is. 3, pp. 413–418, 2014 (in Russian).
7. D.D. Kucheruk *et al.*, "Elektrobaromembrane water treatment by  $Zn^{2+}$  ions with the concomitant release of hydrogen and alkali", *Vsnyk NTUU KPI. Ser. Himichna Inzheneriya, Ekologiya ta Resursozberezhennya*, no. 2 (10), pp. 74–78, 2012 (in Ukrainian).
8. V.V. Goncharuk *et al.*, "The device for water purification from heavy metals", Ukraine Patent 80088, MEC 8C02 F 1/46 (2006.01), B01D 39/20 (2006.01), № U 2012 13958, May 13, 2013 (in Ukrainian).
9. B.N. Zhitenev and L.E. Sheina, "Problems of reusing wash waters stations of deferrization", *Vestnik BGTU. Vodohozyistvennoe Stroitelstvo, Teploenergetika i Ekologiya*, no. 2 (14), pp. 31–32, 2002 (in Russian).
10. P.G. Kocharov, *Theoretical Foundations of Reverse Osmosis*. Moscow, Russia: RHTU im. Mendeleeva, 2007, 143 p. (in Russian).
11. Y.V. Novikov *et al.*, *Methods of Investigation of Water Quality Ponds*. Moscow, Russia: Medicina, 1990, 400 p. (in Russian).
12. *Regulations Reception of Sewage Enterprises into the Sewer System in Kyiv*: approved of Kyiv Municipal Administration on June 18, 2003, no. 1073, Kyiv, Ukraine: KMDA, 2003 (in Ukrainian).
13. T.Y. Dulneva, "Microfiltrations cleaning from the ions of  $Fe^{3+}$  the wash water stations of deferrization", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 3, pp. 119–122, 2013 (in Ukrainian).
14. S.I. Frolova *et al.*, "Cleaning of technological wastewater by iron hydroxide", *Vestnik Permskogo Universiteta*, no. 2 (2), pp. 60–88, 2011 (in Russian).

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ  $Fe^{3+}$  З ОТРИМАННЯМ ЛУГУ, КИСЛОТИ І ВОДНЮ

**Проблематика.** Різні методи, що використовують для очищення промивних вод станцій знезалізнення не завжди забезпечують високий ступень їх очищення від іонів  $Fe^{3+}$ . Тому розробка нових високоефективних методів очищення таких стічних вод є вкрай важливою й актуальною.

**Мета дослідження.** Дослідження основних закономірностей безреагентного електробаромембранного процесу очищення стічних вод від іонів  $Fe^{3+}$  за допомогою трубчастої титанової мембрани, що є катодом, з отриманням лугу, кислоти та водню і розробка на цій основі принципової блочної схеми такого очищення.

**Методика реалізації.** Електробаромембранний метод з використанням титанової трубчастої мембрани як катода.

**Результати дослідження.** Досліджено вплив густини струму, робочого тиску, тривалості процесу, концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині на коефіцієнт затримки  $R$  цих іонів, їх концентрацію у фільтраті, питому продуктивність  $J_v$  мембрани-катода щодо водню і фільтрату, значення рН фільтрату й рециркуляційного розчину. Показано, що для очищення води з концентрацією іонів  $\text{Fe}^{3+}$  50–100 мг/дм<sup>3</sup> доцільно використовувати струм густиною 150–300 А/м<sup>2</sup> при робочому тиску 0,1–0,2 МПа.

**Висновки.** На основі отриманих результатів розроблена принципова блочна схема очищення води від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  з отриманням лугу, кислоти та водню електробаромембранним методом. За допомогою цієї схеми можна одержати за 1 год з 1 м<sup>2</sup> поверхні титанової трубчастої мембрани-катода 15–60 дм<sup>3</sup> лугу з рН ~ 12; 20–65 дм<sup>3</sup> водню та відповідну кількість кислоти з рН ~ 2,5.

**Ключові слова:** очищення стічних вод; електробаромембранний метод; титанова мембрана; гідроксополуки заліза; отримання лугу, кислоти та водню.

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук

#### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ $\text{Fe}^{3+}$ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЩЕЛОЧИ, КИСЛОТЫ И ВОДОРОДА

**Проблематика.** Различные методы, используемые для очистки промывных вод станций обезжелезивания, не всегда обеспечивают высокую степень их очистки от ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому разработка новых высокоэффективных методов очистки таких сточных вод является крайне важной и актуальной.

**Цель исследования.** Исследование основных закономерностей безреагентного электробаромембранного процесса очистки сточных вод от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью трубчатой титановой мембрани-катода с получением щелочи, кислоты и водорода, а также разработка на этой основе принципиальной блочной схемы такой очистки.

**Методика реализации.** Электробаромембранный метод с использованием титановой трубчатой мембрани в качестве катода.

**Результаты исследования.** Исследовано влияние плотности тока, рабочего давления, продолжительности процесса, концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходном растворе на коэффициент задержки  $R$  этих ионов, их концентрацию в фильтрате, удельную производительность  $J_v$  мембрани-катода по водороду и фильтрату, значение рН фильтрата и рециркуляционного раствора. Показано, что для очистки воды с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  50–100 мг/дм<sup>3</sup> целесообразно использовать ток плотностью 150–300 А/м<sup>2</sup> при рабочем давлении 0,1–0,2 МПа.

**Выводы.** На основании полученных результатов разработана принципиальная блочная схема очистки воды от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с получением щелочи, кислоты и водорода электробаромембранным методом. При помощи такой схемы можно получить за 1 час с 1 м<sup>2</sup> поверхности титановой трубчатой мембрани-катода 15–60 дм<sup>3</sup> щелочи с рН ~ 12; 20–65 дм<sup>3</sup> водорода и соответствующее количество кислоты с рН ~ 2,5.

**Ключевые слова:** очистка сточных вод; электробаромембранный метод; титановая мембрана; гидроксо соединения железа; получение щелочи, кислоты и водорода.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
11 березня 2015 року