

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук

О.М. ТЕРЕЩЕНКО, кандидат технічних наук

Є.В. МЕЛЬНИЧЕНКО, аспірант

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СПОСІБ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МІДІ З ВИКОРИСТАННЯМ ВОДОРОЗЧИННОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ ТА ФЕРОЦІАНІДУ КАЛІЮ

Наведено результати досліджень щодо визначення оптимальних умов застосування методу комплексоутворення / ультрафільтрації для очищення стічних вод від важкого металу міді з використанням фероціаніду калію і водорозчинного поліелектроліту. Експериментально доведено ефективність даного методу. Показано, що використання фероціаніду калію для модифікації полікатионіта збільшує ступінь вилучення йонів міді.

Ключові слова: важкі метали, гексаціаноферат калія, флокуляція, мідь, комплексоутворення, ультрафільтрація.

Приведены результаты исследований по определению оптимальных условий применения метода комплексообразования / ультрафильтрации для очистки сточных вод от тяжелого металла меди с использованием ферроцианида калия и водорастворимого полиэлектролита. Экспериментально доказана эффективность данного метода. Показано, что использование ферроцианида калия для модификации поликатионита увеличивает степень извлечения ионов меди.

Ключевые слова: тяжелые металлы, гексацианоферрат калия, флокуляция, медь, комплексообразование, ультрафильтрация.

The paper presents the results of the studies on determination of optimal conditions for application of the complexation / ultrafiltration method for sewage cleaning from the heavy metal of copper with the use of potassium ferrocyanides and a water-soluble polyelectrolyte. The effectiveness of this method is proved experimentally.

Keywords: heavy metals, potassium ferrocyanide, flocculation, copper, complexation, ultrafiltration.

Постановка задачі. Основним негативним фактором, який серйозно впливає на стан водного басейну є скидання стічних вод промисловими підприємствами. Найбільш небезпечними забруднювачами навколишнього середовища є іони важких металів [1, 407]. Небезпека надходження у

довкілля важких металів визначається тим, що на відміну від органічних забруднювачів вони не руйнуються, а переходять з однієї форми в іншу, зокрема включаються у склад солей, оксидів, металоорганічних сполук [2,183].

Сполуки міді надходять до природних водойм зі стоками гальванічних, приладобудівних та хімічних виробництв, гірничо-збагачувальних комбінатів [3, 321] та атомних та теплових електростанцій [4,10]. У стічних водах мідь знаходиться у іонній формі та у вигляді комплексних сполук, норми їх утворення коливаються в межах 0,04...49 м³/1 т продукції. В основному стоки мають рН 8,3...11,5 [5,79].

Існує значна кількість різних методик видалення іонів важких металів із води: термічні, хімічні, іонообмінні, адсорбційні. Найбільш поширеним є реагентний спосіб, оскільки до його основних переваг можна віднести дешевизну та простоту виконання. Для осадження йонів міді застосовують вапно, але при цьому відбувається вторинне забруднення води іонами кальцію. Використання сульфідів натрію також має недоліки, тому що сульфід починає гідролізувати, внаслідок чого виділяється сірководень навіть при підлученні розчинів; за допомогою відстоювання не можна повністю осадити сульфід міді, внаслідок утворення колоїдних розчинів.

В якості реагенту можна використовувати фероціанід калію, оскільки відомо, що фероціаніди важких металів мають дуже низьку розчинність [6, 38], тому було запропоновано використати фероціанід калію як осаджувач для видалення йонів міді із досліджуваних розчинів..

Метою даної роботи є вивчення особливостей очистки стічних вод від важких металів методами комплексоутворення й ультрафільтрації з використанням фероціаніду калію і водорозчинного поліелектроліту.

Як модельні використовували розчини сульфату купруму (II) з концентрацією 5 мг/дм³, що були отримані як на дистильованій, так і на водопровідній воді. Поліелектролітом був водорозчинний катіонний флокулянт Zetag-7547 з концентраціями від 1 до 10 мг/дм³, оскільки в попередніх дослідженнях були знайдені оптимальні співвідношення реагентів фероціанід калію: Zetag-7547. [7, 88].

Під час експерименту готували три серії проб: дві з них на дистильованій воді, одну – на водопровідній. Для видалення малорозчинного комплексу дві серії проб пропускали через паперовий фільтр «синя стрічка», іншу залишали без змін. Після чого проби піддавали доочищенню на ультрафільтраційній комірці з мембраною ОПМН-П, яка являла собою пористу полімерну плівку на основі ароматичного поліаміду. Процес проводили в режимі тупикової фільтрації, для чого застосовували непроточну комірку об'ємом 1 дм³ за швидкості обертання магнітної мішалки 200 об/хв, з діапазоном робочого тиску 0,1...0,5 МПа і витратах води 0,06 дм³/год. Залишкову концентрацію іонів міді вимірювали фотоколориметрично з диетилдитіокарбаматом натрію за стандартною методикою.

Ефективність методу визначали ступенем очищення A , %. A – це відношення різниці вихідної і кінцевої концентрацій шуканого елементу до вихідної її концентрації у відсотках. Величина A залежить від двох факторів: коефіцієнта розподілення іонів міді між зв'язаним і розчиненим станами і ступеня затримування даною мембраною.

Перший фактор зумовлений оптимальними умовами проведення хімічної реакції. Важливим моментом було виявлення залежності рН від ступеня очищення Cu^{2+} -містких розчинів. Результати досліджень відображено на рис. 1.

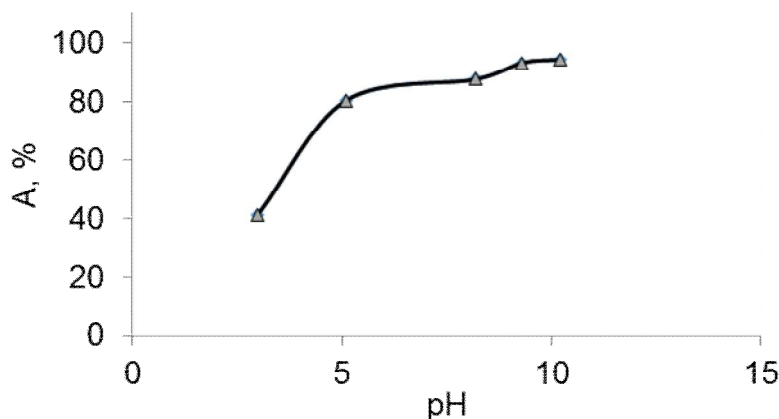


Рис. 1. Залежність ступеня очистки A по Cu^{2+} від рН вихідного розчину

Криву залежності A від величини рН можна розчленувати на дві ділянки. Так, в діапазоні рН від 3 до 5 відбувається збільшення A від 41 до 81% внаслідок утворення полімерного комплексу міді з полікатіонітом. На другій ділянці незначне зростання ступеня очищення при рН 5...10 спричинене наявністю нерозчинних частинок колоїдних розмірів.

Другий фактор, що впливає на протікання хімічної реакції – концентрація комплексоутворювача. На основі лабораторних досліджень знайдено оптимальні співвідношення метал-комплексоутворювач: поліелектроліт. Результати досліджень показано на рис. 2.

Масові концентрації Cu^{2+} досить низькі. Головним чинником стає забезпечення їхнього сполучення в розчині з комплексоутворювачем. Вірогідність проходження реакції збільшується з ростом концентрації реагентів. Під час аналізу на рис. 2 кривих 1 і 2 можна зробити висновок, що концентрація поліелектроліту у всіх випадках перевищує максимально необхідну й практично не впливає на ступінь очищення.

Як показали наші дослідження, для інтенсифікації процесу ультрафільтрації доцільно використовувати попереднє фільтрування розчинів, що підтверджується результатами досліджень, представлених на рис. 2 крива 3. Хоча метод ультрафільтрації дозволяє відділяти як високомолекулярні сполуки, так і дрібнодисперсні домішки, але у пробах утворюються важкорозчинні у воді сполуки в такій кількості, яка повністю забиває пори фільтра мембрани, тому ефективність процесу знижується.

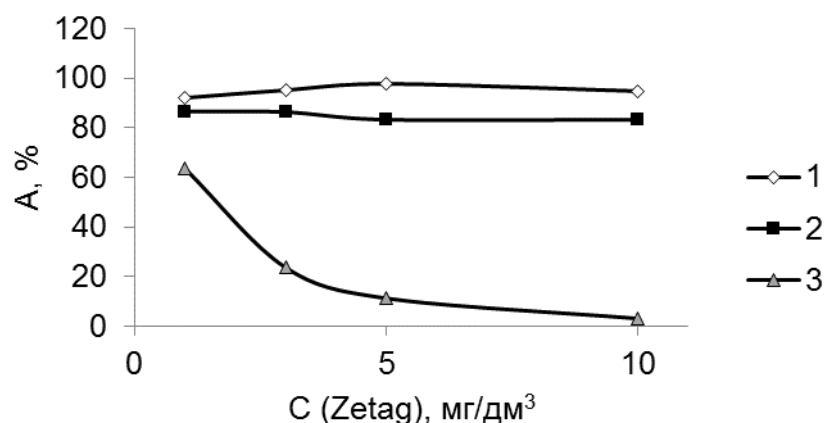
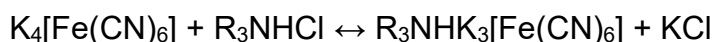


Рис. 2. Залежність ступеня видалення іонів міді від концентрації поліелектроліту Zetag-7547: 1 – після фільтрування та ультрафільтрації на дистильованій воді; 2 – на водопровідній воді; 3 – без використання попереднього фільтрування на дистильованій воді

Відомо, що залізистоціаніста кислота легко утворює онієві сполуки, серед яких найбільш стійкими й детально вивченими є амонійні солі. Враховуючи те, що комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ має явно виражений аніонний характер, можливим є отримання змішаних солей фероціаніду за реакцією іонного обміну (1):



Взаємодія фероціаніду калію з катіонними полімерами може проходити у кілька стадій. Якщо з фероціанідом будуть реагувати амінні або амонійні групи з різних молекул, відбуватиметься їхнє зшивання. Такий процес може супроводжуватися зниженням розчинності комплексу, утворенням колоїдних або нерозчинних сполук, крім цього, проходить в розведених розчинах, у яких компоненти використовуються в концентраціях 1–15 мг/дм³. Утворення комплексів у таких умовах дає змогу очищати воду із застосуванням реагентів у низьких концентраціях. У зв'язку з цим, доцільно простежити можливість катіонних полімерів утворювати комплекси з фероціанідом калію й очищувати розчини від іонів Cu^{2+} .

Для проведення реакції взаємодії міді з катіонним полімером Zetag-7547 і фероціанідом калію брали розчини флокулянту з концентраціями 1 – 10 мг/дм³ і розчини фероціаніду калію з концентрацією 1 – 15 мг/дм³.

Ефективність зв'язування іонів Cu^{2+} у малорозчинний комплекс подано в табл. 1. Осад відділяли від розчину фільтруванням на паперових фільтрах «синя стрічка», а потім доочищували на ультрафільтраційній установці.

Як видно із табл. 1, у процесі збільшення концентрації фероціаніду калію до 15 мг/дм³ відбувається досить ефективно видалення іонів міді з розчину при цьому ступінь очищення складає 80–93,5%. Використання методу ультрафільтрації для доочистки розчинів призвело до підвищення ступеня видалення іонів Cu^{2+} із розчинів до 99,6% (табл. 1).

**Ступінь вилучення комплексів Cu^{2+} з фероціанідом калію і
полікатіонітом Zetag-7547 з використанням фільтрування
(Ф) і ультрафільтрації (УФ)**

Концентрація $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мг/дм ³	Полікатіоніт Zetag-7547							
	Ступінь вилучення іонів Cu^{2+} при дозі полікатіоніту							
	1		3		5		10	
	Ф	УФ	Ф	УФ	Ф	УФ	Ф	УФ
1	81,6	90,4	79,2	93,1	87,2	94,2	66,6	92,8
3	89,6	95,7	83,2	94,7	88,8	95,6	88,4	94,1
5	88,4	97,3	94,2	95,8	87,2	97,4	85,8	95,4
10	90,2	98,4	93,8	95,9	92,8	98,6	86	98,3
15	91,3	98,8	92,6	97,4	91,4	99,1	93,5	99,6

Висновки. Вивчено особливості процесів очищення забруднених іонами міді вод методом комплексоутворення та ультрафільтрації. Визначено оптимальні параметри для ефективного очищення вод від іонів Cu^{2+} методом комплексоутворення-ультрафільтрації: низький робочий тиск 0,3 МПа; рН (5–10); співвідношення масових концентрацій поліелектроліту й металу. Показано, що використання фероціаніду калію для модифікації полікатіоніту збільшує ступінь вилучення іонів міді.

Список літератури

1. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т. Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды, 1969. Т. 11, №5. С. 407-421.
2. Тепла Г.А. Важкі метали як фактор забруднення навколишнього середовища / Г. А. Тепла // Астраханський вісник екологічної освіти № 1 (23, 2013). С. 182-192
3. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н. И. Лихачев, И. И. Ларин, С. А. Хаскин и др. М.: Стройиздат, 1981. 639 с.
4. Шаблій Т.О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем / Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2010. Т. 3., No 8 (45). С. 10–13.
5. Мороз Н.А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС / Н.А. Мороз, В.А. Седнев, И.А. Черкашин // Пром. теплотехника, 2005. Т.27, №2. С. 78-87.
6. Химия ферроцианидов / Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.А. и др. М.: Наука, 1961. 320 с.
7. Гомеля М.Д. Очистка стічних вод від іонів міді методом комплексоутворення та флокуляції / М.Д. Гомеля, О.М. Терещенко, Є.В. Мельниченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник, 2016. Вип. 27. С. 85–89.

Стаття надійшла до редакції 18.11.17