

УДК 628.345.4:546.562

ТЕРЕЩЕНКО О. М., к.т.н., доц.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ОПТИМІЗАЦІЯ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДУ ОЧИСТКИ КУПРУМ (II)-МІСТКИХ СТІЧНИХ ВОД

Проаналізовано результати досліджень по визначенню оптимальних умов застосування реагентних методів для очистки стічних вод від йонів купруму (II) з використанням калій фероціаніду та водорозчинного поліелектроліту. Показано, що флокуляція забезпечує підвищення ступеню вилучення йонів купруму (II) для очистки стічних вод.

**Ключові слова:** калій фероціанід, флокуляція, метод осадження, йони купруму (II).

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2019.171060

© Терещенко О. М., 2019

**Постановка проблеми.** Стічні води електрохімічних виробництв, наявних практично на кожному підприємстві машино- і приладобудування, – основне джерело надходження важких металів у водойми. Найбільший інтерес викликає очищення стічних вод від йонів купруму (II). Це пов'язано не тільки з високою токсичністю даного елемента, але і з тим, що в Україні встановлені жорсткі нормативи по складу стічних вод, що відводяться у централізовану систему водовідведення, які у багато разів нижче, ніж гранично-допустима концентрація (ГДК) йонів  $\text{Cu}^{2+}$  у питній воді. Так, ГДК йонів міді у питній воді становить  $1 \text{ мг/дм}^3$ , а для води, що скидається в міську каналізацію у Києві, допустима концентрація становить  $0,04 \text{ мг/дм}^3$ . Таким чином, вимоги до підприємств по чистоті стічних вод зводяться до того, щоб вони були значно чистіше, ніж надходить вода. Для порівняння ГДК йонів міді у воді, що скидається в міську каналізацію, в Європейському Союзі становить  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  [1]. Крім того, за перевищення допустимих концентрацій йонів міді в стічних водах для підприємств передбачені великі екологічні платежі. Таким чином, мідь, за висловом німецького вченого М. Дреєр, «стала дорожче золота» [2].

Зі всього різноманіття наявних сьогодні методів очистки води від йонів важких металів потенційно придатними є традиційні реагентні методи; вони універсальні, прості в експлуатації і дешеві. Але вони не завжди забезпечують досягнення допустимих концентрацій, тому фактично всі підприємства, які мають електрохімічні виробництва, є порушниками природоохоронного законодавства. Все це обумовлює необхідність розробки і реалізації нових сучасних технологій, що дозволяють забезпечити високу ефективність процесів очищення від йонів важких металів, а також можливість створення на їх основі комплексних технологій із замкнутим циклом водоспоживання.

**Аналіз попередніх досліджень.** Традиційний реагентний метод очистки стічних вод від йонів важких металів ґрунтується на зв'язуванні їх, зокрема, катіонів міді (II), в малорозчинні сполуки. В якості осаджувачів використовують луґи (гашене вапно, їдкий натр), карбонати (сода, поташ), сульфід (бісульфід) натрію і ортофосфат натрію. На більшості підприємств в основу очищення стічних вод від катіонів купруму (II) покладено ідею осадження гідроксиду металу. Загальною науковою проблемою є порівняно низький економічний ефект очищення від йонів важких металів реагентними методами (так залишкова концентрація для йонів міді в очищених стоках досягає  $0,1 \pm 0,15 \text{ мг/дм}^3$ ), велика витрата реагентів і, як наслідок, значне збільшення загального солемісту [3].

Порівняльний аналіз ефективності реагентних методів очищення стічних вод гальванічних виробництв [4], показує, що найменшу залишкову концентрацію міді в розчині дає сульфідний метод (табл. 1).

Таблиця 1 – Розчинність і ДР сполук йонів  $\text{Cu}^{2+}$

Сполука	ДР	Розчинність	
		моль/дм <sup>3</sup>	мг Cu/дм <sup>3</sup>
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,17
$\text{CuS}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$	$9,2 \cdot 10^{-23}$	$5,9 \cdot 10^{-18}$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-37}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$	$1,62 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Разом з тим використання сульфідів натрію для осадження йонів міді має свої негативні сторони:

1. Навіть при піддуванні не вдається повністю позбутися гідролізу сульфідів і попередити виділення сірководню.

2. Відстоювання міді сульфідів – довготривалий процес, утворюється аморфний осад, схильний до пептизації, швидкого, повного і надійного осадження досягти важко через утворення стійких колоїдних систем в рівновазі з твердою фазою сульфідів.

Для очищення стічних вод пропонують використовувати органічні осаджувачі. Даний клас реагентів – це сполуки з привитими комплексоутворюючими групами, які взаємодіють з розчиненими у воді йонами металів з утворенням міцних зв'язків; при цьому випадає осад, який видаляють в процесі відстоювання або фільтрування [5].

В якості осаджувача міді було запропоновано використовувати натрієву сіль меркапто-S-триазину, натрію диметилдитіокарбамат і натрію/калію політіокарбамат. Але показано [6], що жоден з даних реагентів не дозволяє досягти допустимих для скидання в міську каналізацію концентрацій  $\text{Cu}^{2+}$ . Найбільша ступінь вилучення міді (76-85%) спостерігається при використанні в якості осаджувача натрій диметилдитіокарбамату. Крім того, застосування органічних осаджувачів для очищення викликає вторинне забруднення, тому що дані реагенти у воді розкладаються з утворенням ряду токсичних побічних продуктів.

Останнім часом помітно посилюється інтерес до похідних заліzosинеродистої кислоти; фероціаніди набувають швидко зростаючого практичного значення – їх використовують в аналітичній хімії, при виділенні малих кількостей рубідію і цезію з карналіту, сильвініту і високоактивних розчинів, які отримують в атомній промисловості; при розділенні близьких за властивостями металів, як ефективні неорганічні іоніти. Відомо, що фероціаніди важких металів мають дуже низьку розчинність [6], тому було запропоновано використати калій фероціанід як осаджувач для видалення йонів міді із досліджуваних розчинів.

Оскільки купрум (II) фероціаніди можуть утворювати стійкі колоїдні системи, процес відстоювання розчинів буде досить довготривалим і технологічно не завжди оправданим, тому як самостійний спосіб очищення його використовувати недоцільно. Як правило цей метод поєднують з методом фільтрування.

Однією з найбільш важливих характеристик флокулянтів, які суттєво впливають на седиментаційну стійкість дисперсних систем, є молекулярна маса флокулянту. Із збільшенням молекулярної маси флокулянту його флокулююча здатність збільшується, що дозволяє знизити дозу полімеру.

В даній роботі досліджувалась ефективність флокулянту Zetag 7547.

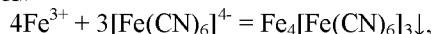
Невирішеною частиною наукової проблеми є ще одна важлива екологічна і економічна проблема – утилізація відходів, що містять велику кількість кольорових металів. Зараз ця проблема «вирішується» похованням гальваношламів на спеціальних полігонах.

Метою даної роботи є вивчення особливостей очистки стічних вод від йонів міді (II) методом осадження з використанням калій фероціаніду і водорозчинного поліелектроліту Zetag 7547.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішення наступних завдань:

- збільшення глибини протікання реакції осадження;
- інтенсифікація процесів агрегування і седиментації частинок дисперсної фази.

Методика роботи. Всі реактиви мали кваліфікацію «ос.ч», «х.ч.». Для приготування водних розчинів використовували як дистильовану, так і водопровідну воду. Значення рН досліджуваних розчинів контролювали за допомогою йономіра з точністю  $\pm 0,05$  з використанням скляного індикаторного електроду і хлорсрібного електроду порівняння. Розчини перемішували на магнітних мішалках. Вихідний розчин  $\text{Cu}$  (II) мав концентрацію  $5 \text{ мг/дм}^3$ , концентрації розчину калій фероціаніду знаходились у діапазоні  $1\div 15 \text{ мг/дм}^3$ . Для визначення залишкової концентрації йонів фероціаніду  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  використовували реакцію утворення «берлінської блакиті»



яка дозволяє відкрити навіть мікрокількості цього йону [7].

Для покращення седиментаційних властивостей отриманої твердої фази використовували розчин катіонного флокулянту Zetag – 7547. До  $150 \text{ см}^3$  розчину купрум (II) сульфату з концентрацією  $5 \text{ мг/дм}^3$  додавали розчин калій фероціаніду з концентраціями  $1\div 15 \text{ мг/дм}^3$ , залишали зразки проби на дві години з періодичним перемішуванням; після чого вводили флокулянт з концентраціями  $3\div 20 \text{ мг/дм}^3$ , витримували розчини ще 30 хв. Для видалення малорозчинного комплексу проби фільтрували через паперовий фільтр

«синя стрічка» і визначали залишкову концентрацію йонів міді фотоколориметрично з натрій диетилдитіокарбаматом.

**Виклад основного матеріалу.** Для визначення оптимальних умов реагентної обробки стічних вод проведені попередні дослідження впливу рН розчину на розчинність утворених купрум (II) фероціанідів. Дослідження показали, що оптимальні значення рН осадження Cu (II) знаходяться в межах 6,5÷7,5 (рис.1).

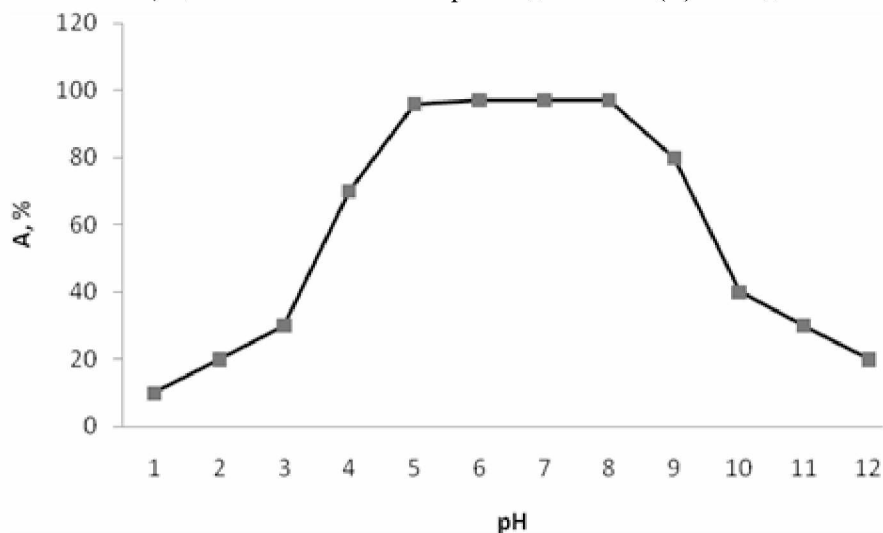


Рис. 1 – Залежність ступеня очищення води від йонів Cu (II) A (%) від рН розчину

При концентрації калій фероціаніду від 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup> відбувалося підвищення ступеню очистки до 98%. Збільшення концентрації дози  $K_4[Fe(CN)_6]$  цей показник знижує до 20 % (рис. 2, крива 1). Пояснити це явище можна тим, що надлишок йону  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  сприяє утворенню стійких зольних фероціанідів, внаслідок чого відбувається пептизація осаду.

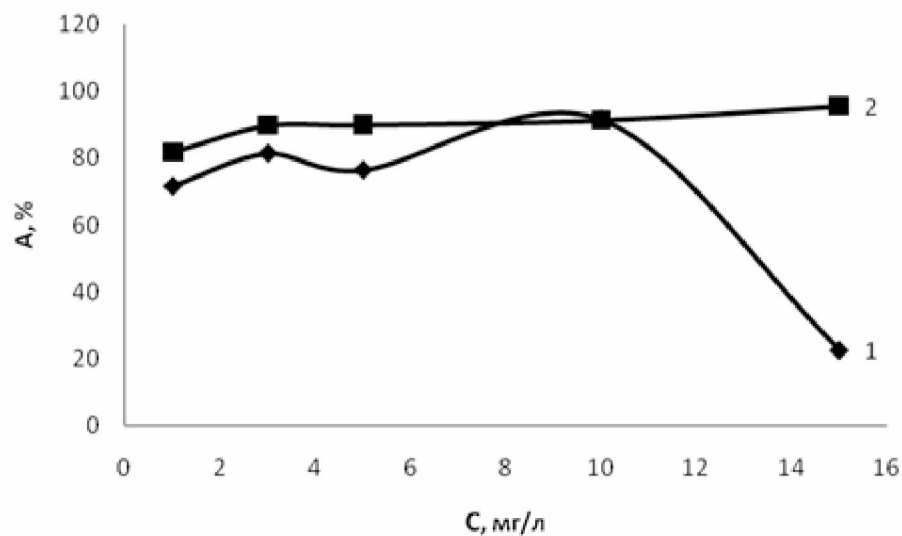


Рис.2 – Залежність ступеню очистки розчинів від йонів  $Cu^{2+}$  фероціанідом калію: модельні розчини, приготовані на дистильованій воді (1); модельні розчини, приготовані на водопровідній воді (2)

Процес утворення купрум (II) фероціаніду залежить від присутніх у розчині сторонніх йонів. Так при осадженні йонів  $\text{Cu}^{2+}$  із модельних розчинів, приготованих на водопровідній воді, було виявлено, що катіони і аніони, наявні у воді, не заважають процесу утворення комплексу купрум (II) фероціаніду (рис.2, крива 2). Пояснити це можна тим, що катіони, наявні у водопровідній воді, утворюють з калій фероціанідом малорозчинні сполуки, що сприяє виділенню фероціанідів з води.

Для інтенсифікації реагентної очистки води було запропоновано проводити її флокуляційну обробку. Процес флокуляції відбувається при дії на дисперсну систему високомолекулярних органічних або неорганічних сполук; при цьому утворюються більш крупні агрегати. Згідно з уявленнями Ла Мера, макромолекула флокулянту в результаті одночасної адсорбції на двох або кількох частинках дисперсії зв'язує їх в агрегати полімерними місточками і знижує стійкість дисперсної системи.

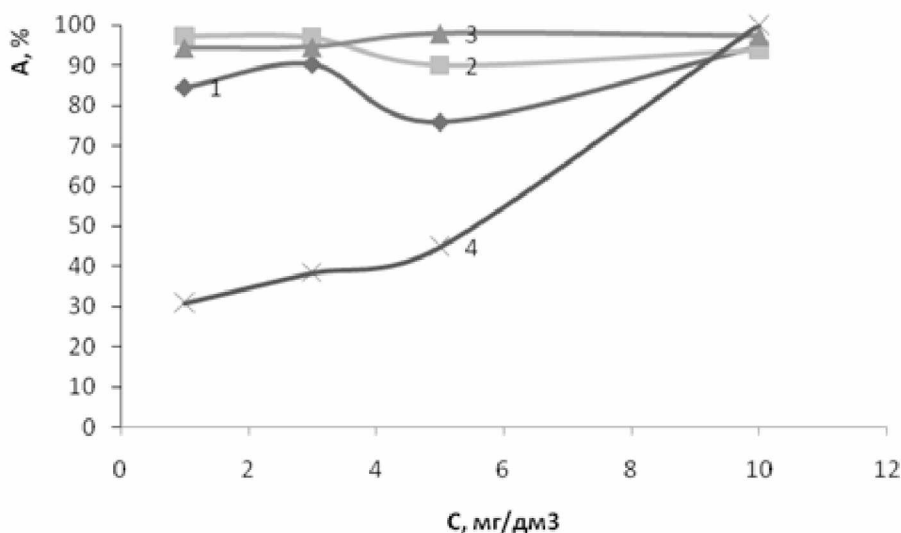
Ефективність зв'язування калій фероціаніду і поліелектроліту у нерозчинні сполуки можна оцінити за результатами, наведеними у таблиці 2.

Таблиця 2 – Ефективність зв'язування калій фероціаніду поліелектролітом Zetag – 7547

Концентрація $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , $\text{мг/дм}^3$	Залишкова концентрація калій фероціаніду $\text{мг/дм}^3$ при дозі флокулянту				
	3	5	10	15	20
5	0	0	0	0	0
7	0,09	0	0	0	0
10	0,50	0,38	0,24	0,08	0,04
15	0,92	0,52	0,32	0,12	0,08

Отже, флокулянт Zetag – 7547 забезпечує досить високий ступінь видалення фероціаніду калію з водних розчинів при використанні їх в низьких концентраціях. Із даних, наведених у табл. 2, можна вибрати певні співвідношення концентрацій калій фероціаніду і флокулянту, які доцільно використовувати для очистки води від йонів купрум (II).

Результати досліджень представлені на рис.3. Всі вибрані співвідношення полікатионіту і фероціаніди забезпечують високий ступінь вилучення йонів купруму (II) з води – 98 %. В цілому флокуляція забезпечує підвищення ступеню вилучення йонів купруму на 10 – 30 %.



1 – концентрація  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 5  $\text{мг/дм}^3$ ; 2 – концентрація  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 7  $\text{мг/дм}^3$ ;  
3 – концентрація  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 10  $\text{мг/дм}^3$ ; 4 – концентрація  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 15  $\text{мг/дм}^3$ .

Рис. 3 – Ефективність вилучення йонів міді фільтруванням при використанні фероціаніду калію і поліелектроліту Zetag – 7547

Після відстоювання в розчині залишається частина грубодисперсних домішок. Їх видаляли фільтруванням, що підвищувало ступінь очищення до 99 %.

Вивчення кінетики зв'язування йонів міді (II) калій фероціанідом проводили в статичних умовах. Результати представлені на рис. 4, де показано ступінь очистки розчину від часу контакту. Як видно з приведених даних, біля 90 % йонів Cu (II) зв'язується у фероціанідний комплекс за перший час контактування, а за 8 годин відбувається практично повне зв'язування, що має важливе практичне значення для очищення води, при цьому об'єм твердих відходів становив 0,08 % від початкового об'єму розчину.

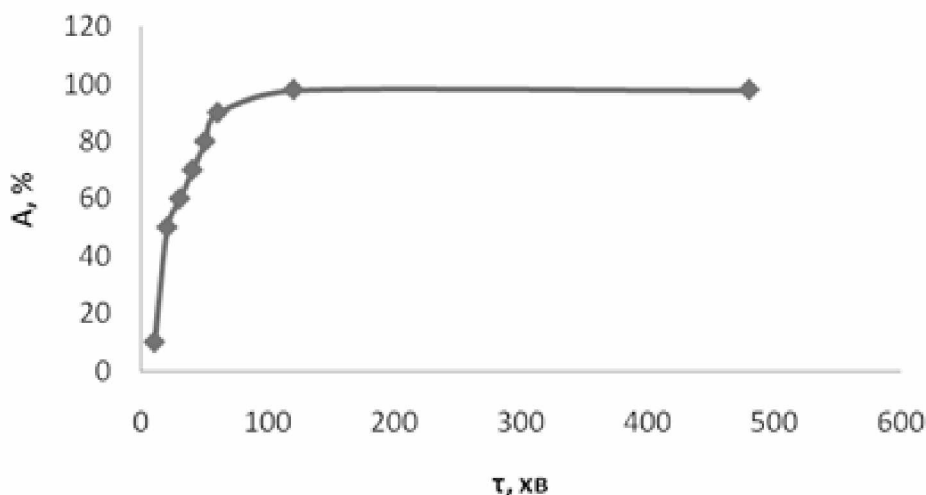


Рис. 4 – Залежність ступеня очистки розчину від йонів купруму (II) від часу контакту

**Висновки.** Таким чином, на основі досліджень проаналізовані процеси утворення комплексів купрум (II) фероціанідів в залежності від рН середовища, встановлені умови реагентної обробки води при використанні флокулянту Zetag 7547. Показані найбільш ефективні способи управління процесом флокуляції. Зменшено залишковий об'єм твердих відходів.

#### Список використаної літератури

1. Виноградов, С.С. Обоснованность и необоснованность применения разных перечней ПКД для стоков гальванического производства / С.С. Виноградов, В.Н. Кудрявцев // Водоснабжение и канализация. – 2010. – Т.1. №3. – С. 113-118.
2. Дреер, М. Как медь стала дороже золота / М. Дреер // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2004. – Т.ХІІІ. №3. – С. 51-52.
3. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко. – М.: Химия, 1983. – 283 с.
4. Красногорская, Н.Н. Анализ эффективности реагентных методов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Н.Н. Красногорская, С.В. Пестриков, Э.Ф. Легуше, Е.Н. Сапожникова // Безопасность жизнедеятельности. – 2004. – №3. – С.21-23.
5. Селицкий, Г.А. Пути повышения глубины очистки кислых сточных вод / Г.А. Селицкий, Д.В. Ермаков // Экология производства. – 2011. – №4. – С. 70-77.
6. Matlock, M.M. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs / M.M. Matlock, K.R. Henke, D.A. Atwood // Journal of Hazardous Materials. –2002. – V. 92. – P. 129-142.
7. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов /И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.А. Харитонов и др. – М.: Наука, 1961. – 320 с.

Надійшла до редакції 26.04.2019

*Tereshchenko O. N.*

## **OPTIMIZATION OF THE REAGENT METHOD OF CLEANING OF COPPER (II) -STATER WATER**

*Sewage water of electrochemical manufactures that exist at almost every machine and instrument making enterprise are the main source of the heavy metals that flow into the reservoir. The greatest interest is the purification of sewage from ions of copper (II).*

*From the variety of available methods for purifying water from heavy metal ions, the most potentially suitable are traditional reagent methods as they are versatile, easy to operate and cheap. But they do not always provide theadmissible concentrations. All this necessitates the development and implementation of new modern technologies that allow ensuring high efficiency of the processes of purification from heavy metal ions. This also gives possibility of creating integrated technologies with a closed cycle of water consumption on their basis.*

*Recently, the interest in derivatives of iron-synthetic acid has increased considerably; ferrocyanides acquire a rapidly growing practical value. It is known that ferrocyanides of heavy metals have very low solubility, therefore it was suggested to use potassium ferrocyanide as a precipitant in order to remove copper ions from the researched solutions.*

*Since the copper (II) ferrocyanides can form stable colloidal systems, settling solutions will be a long-term and technologically not always justifiable solution, because of its inappropriate usage as an independent method of purification. Typically, this method is combined with the filtering method.*

*In this work, the effectiveness of the flocculant Zetag 7547 was investigated.*

*The purpose of this work is to study the features of sewage purification from copper ions (II) applying precipitation method using potassium ferrocyanide and water soluble polyelectrolyte Zetag 7547.*

*To achieve this goal, the following tasks need to be solved: increase the depth of the deposition reaction; intensify the processes of aggregation and sedimentation of particles of the dispersed phase.*

*To reach the optimal conditions for reagent treatment of wastewater, preliminary studies of the pH solution influence on the solubility of the formed copper (II) ferrocyanates have been made. Studies have shown that optimal pH values of precipitation of Cu (II) are within the range of 6.5 to 7.5.*

*In order to intensify the reagent water purification, it was suggested to make its processed flocculation. When used in low concentrations, Zetag-7547 flocculant decreases potassium ferrocyanide significantly from aqueous solutions.*

*From obtained results list of ratios of concentrations of potassium ferrocyanide and flocculant, which should be used to purify water from ions copper (II) were selected. After settling in the solution, a part of coarse dispersed impurities remain. They were removed by filtration, which increased the degree of purification up to 99%.*

*Thus, in current research the processes of formation of copper (II) ferrocyanides complexes depending on the pH environment are analyzed, the conditions of reagent treatment of water using Zetag 7547 flocculant are set. The most effective methods of controlling the process of flocculation are shown. The amount of solid waste is reduced.*

**Keywords:** *potassium ferrocyanide, flocculation, ions of copper (II), reagent method.*

### **References**

1. Vynogradov, S.S., Kudriavtsev, V.N. (2010). "Obosnovannost y neobosnovannost prymeneniya raznykh perechnei PKD dlia stokov halvanycheskoho proyzvodstva", *Vodosnabzhenye y kanalyzatsiya*, vol. 1, no 3, pp. 113-118.
2. Dreer, M. (2004). "Kak med stala dorozhe zolota", *Halvanotekhnika y obrabotka poverkhnosty*, vol. XIII, no 3, pp. 51-52.
3. Kоhanovskiy, A.M., Klymenko N.A., Levchenko T.M. (1983). *Ochystka y yspolzovanye stochnykh vod v promyshlennom vodosnabzhenyy*, Khymiya, Moscow, USSR.
4. Krasnohorskaia, N.N., Pestrykov, S.V., Lehushe, E.F., Sapozhnykova, E.N. (2004). "Analyz effektivnosti reagentnykh metodov udaleniya yonov tiazhelыkh metallov yz stochnykh vod", *Bezopasnost zhyznediatelnosty*, no 3, pp. 21-23.
5. Selytskyi, H.A., Ermakov, D.V. (2011) "Puty povыsheniya hlubyny ochystky kyslыkh stochnykh vod", *Ekolohiya proyzvodstva*, no 4, pp. 70-77.
6. Matlock, M.M., Henke, K.R., Atwood, D.A. (2002) "Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 92, pp. 129-142.
7. Tananaev, Y.V., Seifer, H.B., . Kharytonov, Yu.A y dr (1961). *Khymia ferrotsyanidov*, Nauka, Moscow, USSR.