

# ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА



DOI 10.15589/jnn20170213  
УДК 628.345.4:546.562  
Т35

## SEWAGE CLEANING FROM COPPER IONS WITH THE METHOD OF COMPLEX FORMATION AND ULTRAFILTRATION

### ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МІДІ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

**Oksana M. Tereshchenko**  
okter789@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-4643-5627

**Yevgeniya V. Melnychenko**  
Jenny\_666@inbox.ru  
ORCID: 0000-0002-7308-9240

**Iryna M. Makarenko**  
dsts1@ukr.net  
ORCID: 0000-0002-7895-2664

**О. М. Терещенко,**  
канд. техн. наук, доц.

**Є. В. Мельниченко,**  
асп.

**І. М. Макаренко,**  
канд. техн. наук, ст. н. с.

*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського», м. Київ*

**Abstract.** 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, ultrafiltration, complex formation, polyelectrolyte.

**Анотація.** Наведено результати досліджень щодо визначення оптимальних умов застосування методу комплексоутворення / ультрафільтрації для очищення стічних вод від важкого металу міді з використанням фероціаніду калію й водорозчинного поліелектроліту. Експериментально доведено ефективність даного методу.

**Ключові слова:** важкі метали; ультрафільтрація; комплексоутворення; фероціанід калію; поліелектроліт.

**Аннотация.** Приведены результаты исследований по определению оптимальных условий применения метода комплексообразования / ультрафильтрации для очистки сточных вод от тяжелого металла меди с использованием ферроцианидов калия и водорастворимого полиэлектролита. Экспериментально доказана эффективность данного метода.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы; ультрафильтрация; комплексообразования; фероцианид калия полиэлектролит.

## REFERENCES

- [1] Tepla H. A. *Vazhki metaly yak faktor zabrudnennia navkolyshnoho seredovyscha* [Heavy metals as a factor of environmental pollution]. *Astrakhanskyi visnyk ekolohichnoi osvity* [Astrakhan Journal of Environmental Education], 2013, no. 1 (23), pp. 182–192.

- [2] Grebenyuk V. D., Sobolevskaya T. T., Makhno A. G. *Sostoyanie i perspektivy razvitiya metodov ochistki stochnykh vod galvanicheskikh proizvodstv* [Current state and prospects of development of the methods for the galvanic industry sewage treatment]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Water chemistry and technology], 1969, ch. 11, no. 5, pp. 407–421.
- [3] Delalio A., Goncharuk V. V., Kornilovich B. Yu., Yurlova L. Yu., Pshinko G. N. *Ochistka stochnykh vod ot tyazhelykh metallov metodom kompleksobrazovaniya / ultrafiltratsii* [Sewage cleaning from heavy metals by complex formation / ultrafiltration]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Water chemistry and technology], 2003, ch. 25, no. 6, pp. 564–573.
- [4] Homelia M.D., Tereshchenko O.M., Melnychenko Ye.V. Gomelya M. D. *Ochystka stichnykh vod vid ioniv midi metodom kompleksoutvorennia ta flokuliatsii* [Sewage cleaning from copper ions with the method of complex formation and flocculation]. *Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliki: Naukovo-tekhnichniy zbirnyk* [Problems of water supply, water disposal and hydraulics: Scientific and technical collection of papers], 2016, issue 27, pp. 85–89.
- [5] Lure Yu. Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial sewage]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 448 p.
- [6] Tananaev I. V., Seyfer G. B., Kharitonov Yu. A. *Khimiya ferrotsianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka Publ., 1961. 320 p.

### ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Одними з найсильніших за дією і найбільш поширеними хімічними забруднювачами навколишнього середовища є важкі метали. Ці сполуки утворюють значну групу токсикантів, які визначають антропогенну дію на екологічну структуру довкілля й на саму людину [1].

Гальванічні виробництва належать до розряду дуже небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища [2]. Найбільш поширеними процесами гальванотехніки є процеси міднення — нанесення багат шарових захисно-декоративних і багат функціональних покриттів на вироби зі сталі, цинкових й алюмінієвих сплавів у багатьох галузях виробництва, у тому числі обміднення труб, у результаті чого утворюється велика кількість стічних вод, забруднених іонами міді.

Інші джерела потрапляння сполук міді в природні водойми – шахтні води та сільськогосподарські стоки, особливо в районах з інтенсивно розвиненим виноградарством.

Мідь зараховують до групи токсичних важких металів, що викликає необхідність суворого контролю за потраплянням стоків, забруднених іонами цього металу, у навколишнє середовище.

Для вилучення важких металів із стічних вод застосовують різні методи: іонний обмін, коагуляція, сорбція. Недоліками зазначених методів очищення є суттєві капітальні витрати на очисні споруди, утворення великих кількостей шламів і відпрацьованих розчинів.

Останнім часом для очищення вод, забруднених важкими й кольоровими металами, використовують баромембранні методи, які дають можливість створювати високоефективні, маловідходні технології переробки забруднених вод. Окремим випадком баромембранних процесів є реагентні баромембранні

методи, які поєднують мембранні процеси з ультрафільтрацією, колоїдоутворенням й осадженням.

Авторами [3] проводились дослідження баромембранного вилучення важких металів, однак, і на сьогодні ще не окреслено межі застосування вказаних методів в екологічній практиці.

### АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Відомо, що наявність у воді важких металів чинить токсичну дію на здоров'я людини й строго лімітується. У [4] досліджено вплив фізико-хімічних властивостей нанофільтраційних мембран на вилучення важких металів. Показано, що даний метод є простим, ефективним та енергозберігаючим, а використання бентонітових глин дозволяє збільшити міру очищення.

У [5–7] представлено аналітичний огляд сучасного стану наукових розробок і технологічних рішень нанофільтрації й проаналізовано причини, які стримують її широкомасштабне використання у водопостачанні, показано нові підходи до вирішення проблем забруднення мембран.

**МЕТА СТАТТІ** — визначення ефективності вилучення іонів міді комбінованим методом селективного зв'язування даного іона макромолекулярним агентом й ультрафільтрації. Для досягнення мети необхідно вирішити такі завдання:

1) з'ясувати оптимальні умови (рН, величину робочого тиску, концентрацію поліелектроліту) очищення води від іонів міді методом комплексоутворення ультрафільтрації;

2) розробити модифікований поліелектроліт для інтенсифікації процесів видалення іонів міді з води методом ультрафільтрації.

### ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Як модельні використовували розчини сульфату купруму (II) з концентрацією 5 мг/дм<sup>3</sup>, що були

отримані як на дистильованій, так і на водопровідній воді. Полікатіонітом був водорозчинний полімер Zetag-7547 з концентраціями від 1 до 10 мг/л, оскільки він застосовувався в попередніх дослідженнях [4].

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 плівку на основі ароматичного поліаміду з селективним піперазиновим шаром. Процес проводили в режимі тупикової фільтрації, для чого застосували непроточну комірку об'ємом 1 дм<sup>3</sup> за швидкості обертання магнітної мішалки 200 об/хв. з діапазоном робочого тиску 0,1–0,5 Мпа і витратах води 0,06 дм<sup>3</sup>/год. Залишкову концентрацію іонів міді вимірювали фотокolorиметрично з диетилдитіокарбаматом натрію за стандартною методикою [5].

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

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

Криву залежності А від величини рН можна розчленувати на дві ділянки. Так, в діапазоні рН від 3 до 5 відбувається збільшення А від 41 до 93% внаслідок утворення полімерного комплексу міді з полікатіонітом. На другій ділянці незначне зростання ступеня очищення при рН 5–10 спричинене наявністю нерозчинних частинок колоїдних розмірів.

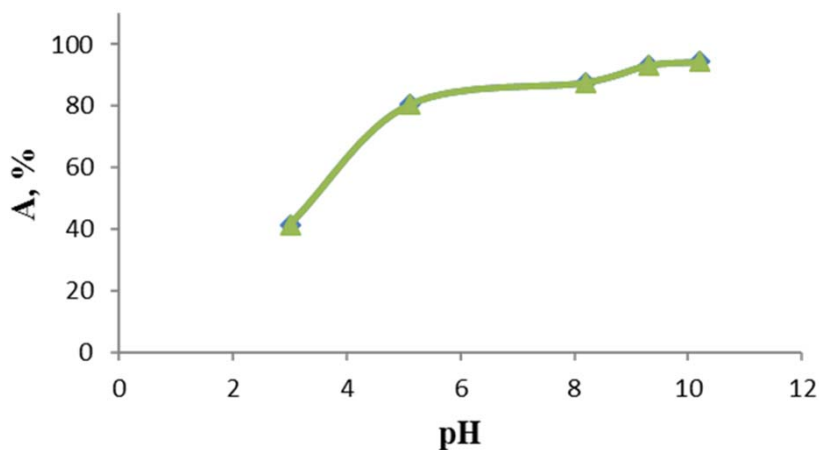


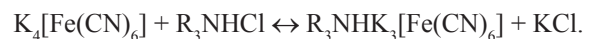
Рис. 1. Залежність ступеня очистки А з Cu<sup>2+</sup> від рН вихідного розчину

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<sup>2+</sup> 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 в пробах утворюються важкорозчинні у воді сполуки в такій кількості, яка повністю забиває пори фільтра мембрани, тому ефективність процесу знижується.

Відомо, що залістистоціаніста кислота легко утворює онієві сполуки, серед яких найбільш стійкими й детально вивченими є амонійні солі [6]. Враховуючи те, що комплекс [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> має явно виражений аніонний характер, можливим є отримання змішаних солей фероціаніду за реакцією іонного обміну:



Взаємодія фероціаніду калію з катіонними полімерами може проходити в кілька стадій. Якщо з фероціанідом будуть реагувати амініні або амонійні групи з різних молекул, відбуватиметься їхнє зшивання. Такий процес може супроводжуватися зниженням розчинності комплексу, утворенням колоїдних або нерозчинних сполук, крім цього, проходити в розведе-

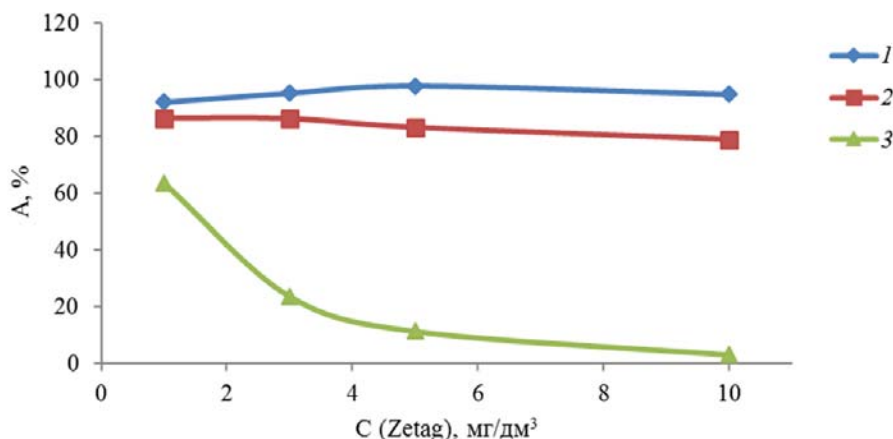


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонів міді від концентрації поліелектроліту Zetag-7547:

1 — після фільтрування та ультрафільтрації на дистильованій воді; 2 — на водопровідній воді; 3 — без використання попереднього фільтрування

них розчинах, у яких компоненти використовуються в концентраціях 1–15 мг/дм<sup>3</sup>. 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<sup>2+</sup>.

Для проведення реакції взаємодії міді з катіонним полімером Zetag — 7547 і фероціанідом калію брали розчини флокулянту з концентраціями 1–15 мг/дм<sup>3</sup> і розчини фероціаніду калію з концентрацією 1–10 мг/дм<sup>3</sup>.

Ефективність зв'язування іонів Cu<sup>2+</sup> 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/дм<sup>3</sup> відбувається

досить ефективне вилучення іонів міді з розчину, при цьому ступінь очищення складає 80–94%.

Використання методу ультрафільтрації для доочистки розчинів призвело до підвищення ступеня вилучення іонів Cu<sup>2+</sup> із розчинів до 99,6% (табл. 1).

Слід відзначити, що в очищеній воді в результаті аналізу зафіксовано залишків фероціаніду й полікатіоніту.

**ВИСНОВКИ.** 1. Вивчено особливості процесів очищення забруднених іонами міді вод методом комплексоутворення ультрафільтрації. 2. Визначено оптимальні параметри для ефективного очищення вод від іонів Cu<sup>2+</sup> методом комплексоутворення-ультрафільтрації: низький робочий тиск 0,3 МПа; рН (5–10); співвідношення масових концентрацій поліелектроліту й металу. 3. Показано, що використання фероціаніду калію для модифікації полікатіоніту збільшує ступінь вилучення іонів міді.

Таблиця 1. Ступінь вилучення комплексів Cu<sup>2+</sup> з фероціанідом калію і полікатіонітом Zetag-7547 з використанням фільтрування (Ф) і ультрафільтрації (УФ)

Концентрація K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], мг/дм <sup>3</sup>	Полікатіоніт Zetag-7547							
	Ступінь вилучення іонів Cu <sup>2+</sup> 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

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] **Тепла Г. А.** Важкі метали як фактор забруднення навколишнього середовища [Текст] / Г. А. Тепла // Астраханський вісник екологічної освіти. — 2013. — № 1 (23). — С. 182–192.
- [2] **Гребенюк В. Д.** Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств [Текст] / В. Д. Гребенюк, Т. Т. Соболевская, А. Г. Махно // Химия и технология воды. — 1969. — Т. 11. — № 5. — С. 407–421.
- [3] Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом комплексообразования / ультрафильтрации [Текст] / А. Делалио, В. В. Гончарук, Б. Ю. Корнилович, Л. Ю. Юрлова, Г. Н. Пшинко // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25. — № 6. — С. 564–573.
- [4] **Гомеля М. Д.** Очистка стічних вод від іонів міді методом комплексоутворення та флокуляції [Текст] / М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко, Є. В. Мельниченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки: Науково-технічний збірник. — 2016. — Вип. 27. — С. 85–89.
- [5] **Лурье Ю. Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1984. — 448 с.
- [6] **Тананаев И. В.** Химия ферроцианидов [Текст] / И. В. Тананаев, Г. Б Сейфер, Ю. А Харитонов. — М. : Наука, 1961. — 320 с.

---

© О. М. Терещенко, Є. В. Мельниченко, І. М. Макаренко

Надійшла до редколегії 14.03.2017

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК  
канд. біол. наук, доц. Г. Г. Трохименко