

## ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 504.5:628.33

М. Д. Гомеля<sup>1</sup>  
 В. П. Іванова<sup>1</sup>  
 І. М. Трус<sup>1</sup>  
 Є. С. Булгаков<sup>1</sup>

### ЗАСТОСУВАННЯ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ В ПРОЦЕСІ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

*Забруднення природних водойм іонами важких металів є доволі гострою проблемою, незважаючи на значні науково-технічні досягнення в галузі природних і стічних вод. Серед відомих способів очищення води, в якій важкі метали містяться в мікроорганізмах, найбільший інтерес викликають способи з мембранним очищенням. Досліджено процеси мембранного очищення води від іонів важких металів з сильно розбавлених розчинів. Показано, що продуктивність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування сильно розбавлених розчинів сульфату кадмію залежить від робочого тиску і є близькою до показників, отриманих з використанням дистильованої води. Встановлено на прикладі виділення іонів міді, кадмію і свинцю за концентрацій  $\sim 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>, що селективність мембрани дуже низька і не перевищує 10 %. З використанням комплексонів у деяких випадках селективність мембрани досягала 100 % зі зниженням вихідної концентрації іонів металів до  $10^{-8}$  мг/дм<sup>3</sup>. При цьому іони металів накопичувалися в концентратах в еквівалентних кількостях. З використанням Трилону Б, селективність іонів міді на перших стадіях зростає до 69...77 %. З використанням ОЕДФК селективність досягає 100 % протягом всього процесу фільтрації. Використовуючи як комплексон НТМФК, за концентрацій міді  $10^{-3}$ ... $10^{-7}$  мг/дм<sup>3</sup> досягнуто повне видалення міді з води з концентраціями по НТМФК 25...50 мг/дм<sup>3</sup>. За вмістом НТМФК 10 мг/дм<sup>3</sup> селективність міді досягла 26 %. В процесі очищення води від кадмію менш ефективно використання композиції Акватону і ДДТН та нульової селективності з використанням НТМФК. Водночас ОЕДФК забезпечував повне утримання кадмію. Використання цих комплексних речовин неефективно для виведення іонів свинцю  $Pb^{2+}$  з води. Для фільтрування суспензій карбонату кальцію разом з карбонатом свинцю його видаляють з води, використовуючи мембрану ОПМН-П.*

**Ключові слова:** нанофільтрація, мембрани, важкі метали, перміат, концентрат, очищення води.

#### Вступ

Одними з пріоритетних неорганічних токсикантів, що зумовлюють негативний вплив на стан біосфери і організм людини, є важкі метали, до яких відносяться більшість d-елементів (ртуть, мідь, цинк, кадмій, нікель, кобальт та інші). Вони потрапляють в навколишнє середовище головним чином з промисловими стічними водами багатьох галузей виробництва (металургія, гірничодобувна, целюлозно-паперова промисловість, гальванічні виробництва), і, накопичуючись у ґрунті, донних відкладеннях, шламах, можуть далі мігрувати в підземні і поверхневі води. Тому вилучення важких металів з водних середовищ на сьогоднішній день є досить актуальним завданням [1].

У багатьох випадках для моніторингу водних об'єктів використовуються недостатньо точні методи і прилади контролю для того, щоб оцінити справжній стан водойм. Тому розробка чутливих, що не потребують дорогого лабораторного обладнання, методик визначення залишкових кількостей важких металів у водах є актуальним завданням [2]. Згідно з [3] концентрація іонів важких металів в природних водоймах Миколаївської області в деяких випадках перевищує допустиму концентрацію для водойм рибогосподарського призначення. А за евтрофікації водойм вміст важ-

ких металів в Дніпро-Бузькому лимані перевищує ГДК в 2—5 разів [4]. В окремих водоймах відмічено концентрацію важких металів на рівні  $\sim 5$  мг/дм<sup>3</sup> [5]. Зумовлено це накопиченням важких металів у донних відкладеннях, концентруванням їх в гідробіонтах і зворотним переходом у воду після розкладання рослин, що відмирають, водоростей, фіто- і зоопланктону внаслідок евтрофікації водойм [6].

*Невирішеною частиною проблеми є створення процесів глибокого очищення води від іонів важких металів. Це стосується як водопідготовки, так і очищення стічних вод. Крім того, дуже важливим є створення ефективних процесів концентрування сильно розведених розчинів іонів важких металів для підвищення точності їх визначення доступними методами аналізу.*

Одним з найпростіших і поширеніших методів концентрування неорганічних сполук у водних розчинів є метод дистиляції. Однак за дуже низьких концентрацій іонів металів виникає необхідність упарювати дуже великі об'єми води, що робить метод громіздким і непрактичним. Крім того, під час упарювання метали частково відлітають з водяною парою, що за низьких концентрацій металів приводить до значного зростання похибок досліджень. З використанням зворотного осмосу значна частина концентрату знаходиться в комунікаціях установки, частина металів сорбується мембраною, що ускладнює встановлення кількісного співвідношення вмісту металів в розчинах, концентратах і перміатах. Крім того, осмотичне концентрування металів передбачає використання тиску  $> 5 \dots 10$  бар. Найпростішим і надійнішим методом є нанофільтрація, де в комірці просто розділяється вихідний розчин на перміат і концентрат [7]. На прикладі іонів жорсткості показано, що селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П невисока і змінюється в межах від 50 % до 87 % в залежності від рН середовища. У слабкокислих розчинах селективність мембрани нижче [8]. Однак використання комплексонів дозволяє істотно підвищити ефективність виділення металів з водних розчинів навіть у процесах ультрафільтрації [9].

*Метою роботи є визначення ефективності нанофільтрації для очищення розбавлених розчинів іонів важких металів, створення ефективних, високоточних методів концентрування іонів важких металів для підвищення достовірності їх аналітичного контролю.*

### Результати досліджень

У роботі використовували комірку для баромембранного очищення води об'ємом 1 дм<sup>3</sup>, розраховану на роботу з тиском до 5 атм. У неї поміщали мембрану ОПМН-П діаметром 12 см. Тиск створювали компресором. Як модельні, використовувалися розчини сульфату міді, сульфату кадмію і нітрату свинцю в дистильованій воді з концентрацією іонів металів від 1 до  $1 \cdot 10^{-8}$  мг/дм<sup>3</sup>. Концентрацію іонів важких металів визначали методом інверсійної хронопотенціометрії [10]. Як комплексоци, використовували нітрилтриметіленфосфонову кислоту (НТМФК), оксиетилідендифосфонову кислоту (ОЕДФК), їх натрієві солі, трилон Б, діетілдітіокарбамінат натрію (ДДТН), полігексаметіленполігуанідіну гідрохлорид (Акватон).

Характеристики водопровідної води:

$J = 4,0 \dots 5,2$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Ca^{2+}} = 3,0 \dots 3,6$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Mg^{2+}} = 0,6 \dots 1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $\Sigma = 4,1 \dots 5,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Cl^{-}} = 27 \dots 40$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_{SO_4^{2-}} = 30 \dots 45$  мг/дм<sup>3</sup>, рН = 7,0...7,5.

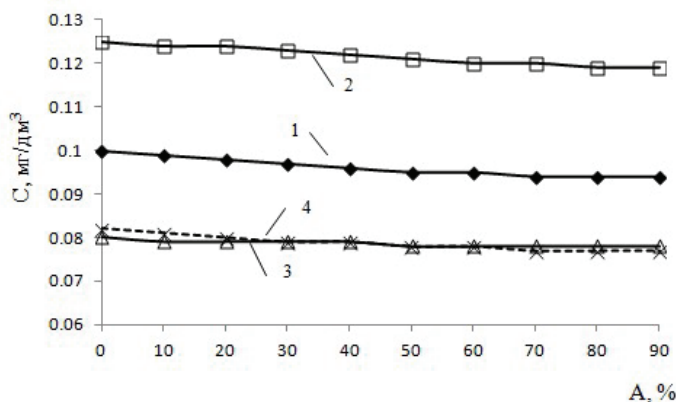


Рис. 1. Залежність концентрації: 1 — іонів міді; 2 — кадмію; 3, 4 — свинцю від ступеня відбору перміату (A) при фільтруванні розчинів через мембрану ОПМН-П за робочого тиску 0,3 МПа та рН: 2,66 (3); 6,20 (1; 2; 4) ( $C_{K1} = 0,154$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{K2} = 0,131$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{K3} = 0,084$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{K4} = 0,091$  мг/дм<sup>3</sup>)

Досліджено продуктивність мембрани ОПМН-П в залежності від робочого тиску і ступеня відбору перміату. В цьому випадку продуктивність залежить від робочого тиску і практично не залежить від ступеня відбору перміату і концентрації солі металу. Пояснюється це дуже низькою концентрацією солі, а відповідно і дуже низьким осмотичним тиском, який за концентрацій 0,1...1,0 мг/дм<sup>3</sup> надзвичайно невеликий.

Як видно з рис. 1, за концентрацій іонів металів міді, кадмію і свинцю, відповідно, 0,100; 0,125; 0,080 і 0,082 мг/дм<sup>3</sup> ефективність очищення води від іонів важких металів на нанофільтраційній мембрані

була дуже низькою, що можна пояснити високим рівнем розведення розчинів.

Селективність мембрани досягала 4,8 % для іонів кадмію і 6,0; 6,1 %, відповідно для міді та свинцю. З  $pH = 2,66$  для свинцю селективність падала до 2, 26 %. Селективність мембрани суттєво зростає з використанням комплексоутворювачів. Так, використовуючи Трилон Б з концентрацією 0,005 N, селективність за іонами міді зростає до 69...77 % на перших стадіях фільтрування і знижується до 47,9...47,5 % зі збільшенням ступеня відбору перміату до 90 %. З використанням ОЕДФК в концентрації 50 мг/дм<sup>3</sup> селективність досягає 100 % протягом всього фільтрування за вихідних концентрацій іонів міді  $1,85 \cdot 10^{-3}$  мг/дм<sup>3</sup> і  $1,0 \cdot 10^{-5}$  мг/дм<sup>3</sup>. З використанням як комплексона

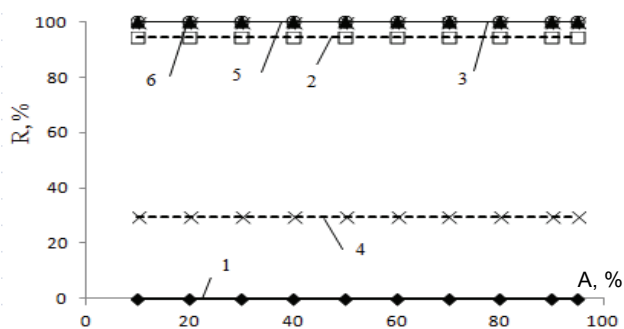


Рис. 2. Залежність селективності мембрани ОПМН-П за іонами кадмію (1—6) від ступеня відбору перміату у разі очищення розчину сульфату кадмію з концентрацією кадмію : 0,125 (1), 0,100 (2; 3), 0,010 (4); 0,015 (5),  $3,8 \cdot 10^{-6}$  за використання: 1 — комплексонів НТМФК (50 мг/дм<sup>3</sup>); 2 — Трилон Б (0,005 N); 3, 5, 6 — ОЕДФК (50 мг/дм<sup>3</sup>), Акватон (50 мг/дм<sup>3</sup>); 4 — ДДТН (20 мг/дм<sup>3</sup>)

нітрилтриметіленфосфонової кислоти (НТМФК) за концентрацій міді  $10^{-3} \dots 10^{-7}$  мг/дм<sup>3</sup> досягнуто повне виділення міді з води за концентрацій НТМФК 25...50 мг/дм<sup>3</sup>. У разі вмісту НТМФК 10 мг/дм<sup>3</sup> селективність за міддю досягла 26 %. Як показали подальші дослідження, фосфонатні комплекси не є універсальними для інших важких металів. У разі очищення води від кадмію крім Акватону, ДДТН, трилону Б, використовували НТМФК і ОЕДФК.

Як видно з рис. 2, досить високу селективність забезпечував трилон Б ( $R = 94$  %).

Менш ефективним виявилось використання композиції Акватону і ДДТН і нульову селективність забезпечувала НТМФК. При цьому ОЕДФК навпаки забезпечувала повне утримання кадмію. Очевидно, що структура молекули НТМФК забезпечувала утворення моноядерних комплексів, добре розчинних у воді, що приводило до зниження селективності мембрани. Структура молекули ОЕДФК забезпечувала утворення поліядерних комплексів, які добре затримувалися мембраною в процесі фільтрування розчину.

Цікаво також зазначити, що використання раніше розглянутих комплексонів неефективне у разі виділення з води іонів свинцю  $Pb^{2+}$  і з використанням мембрани ОПМН-П. Це зумовлено тим, що іони свинцю не утворюють стійких комплексів з використаними реагентами. Однак вони легко переходять в нерозчинний стан у разі співосадження з карбонатом кальцію.

## Висновки

1. Встановлено, що використання нанофільтраційної мембрани ОПМН-П дає високу продуктивність і низьку селективність при фільтруванні сильно розбавлених розчинів важких металів. Продуктивність мембрани зростає зі збільшенням робочого тиску з 1,5 до 4 атм.

2. Показано зростання селективності мембрани до 100 % з використанням комплексонів навіть для фільтрування дуже розбавлених розчинів. ОЕДФК і НТМФК забезпечують кількісне виділення міді з води в межах концентрацій від 1 до  $1 \cdot 10^{-8}$  мг/дм<sup>3</sup>. Повністю виділити іони кадмію з води можна тільки з використанням ОЕДФК.

3. Досліджено, що застосування комплексонів ОЕДФК, НТМФК, Акватона, трилону Б, ДДТН не впливає на селективність мембрани для виділення іонів свинцю  $Pb^{2+}$ . У разі фільтрування суспензій карбонату кальцію разом з карбонатом свинцю він виділяється з води кількісно з використанням мембрани ОПМН-П.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Ю. Я. Колида, А. С. Антонова, Т. Н. Кропачева, і В. И. Корне, «Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов», *Вестник удмуртского университета «Физика и химия»*, № 4, с. 52, 2014.
- [2] А. Ш. Рамазанов, и Е. Г. Касим, «Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения», *Аналитика и контроль*, т. 19, № 3, с. 259, 2015.
- [3] Г. Г. Трохименко, та Н. В. Циганюк, «Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії», на *II Міжн. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*, Миколаїв, 2011, с. 446-448.
- [4] О. О. Шумілова, та Г. Г. Трохименко, «Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами», *Вісник НУК: електронне видання*, № 1, с. 56-62, 2012.
- [5] Г. Г. Трохименко, та Н. В. Циганюк, «Визначення пріоритетних металів-забрудників у поверхневих водах р. Інгу-

лець» на VIII Міжн. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження, Миколаїв, 2013, с. 267-274.

[6] Н. В. Циганюк, та Г. Г. Трохименко, «Встановлення вмісту важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії» на VII Міжн. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні, Миколаїв, 2012, с. 269-271.

[7] О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, и В. В. Гончарук, «Влияние высокомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации.» *Химия и технология воды*, т. 34, № 3, с. 232-243, 2012.

[8] М. Д. Гомеля, І. М. Трус, та В. М. Грабітченко, «Нанофільтраційне опріснення слабо мінералізованих вод.» *Вопросы химии и химической технологии*, № 1, с. 98-102, 2014.

[9] L.Yu. Iurlova, and A. P. Kryvoruchko, "Remove of Pb (II) from contaminated water by polymer-supported ultrafiltration," *Adsorption Science and Technology*, v. 22, № 7, pp. 543-551, 2004.

[10] И. В. Суровцев, В. М. Галимова, В. М. Манк, и В. А. Копилевич, «Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии.» *Химия и технология воды*, т. 31, № 6, с. 677-687, 2009.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 22.01.2018

**Гомеля Микола Дмитрович** — д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів;

**Іванова Вероніка Петрівна** — інженер хімік-технолог кафедри екології та технології рослинних полімерів;

**Трус Інна Миколаївна** — канд. техн. наук, асистент кафедри екології та технології рослинних полімерів, e-mail: inna.trus.m@gmail.com ;

**Булгakov Євгеній Сергійович** — студент інженерно-хімічного факультету.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

**M. D. Gomelia<sup>1</sup>**  
**V. P. Ivanova<sup>1</sup>**  
**I. M. Trus<sup>1</sup>**  
**Ye. S. Bulgakov<sup>1</sup>**

## Application of Baromembrane Methods for Water Treatment from Ions of Hard Metals

<sup>1</sup>National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

*Pollution of natural reservoirs with heavy metal ions is a rather acute problem, despite significant scientific and technical achievements in the field of natural and sewage treatment. Among the well-known methods of water purification, in which heavy metals are contained in microorganisms, membrane treatment methods are of greatest interest. The processes of membrane water purification from heavy metal ions from highly dilute solutions are investigated. It is shown that the performance of the OPMN-P nanofiltration membrane in the filtration of highly dilute solutions of cadmium sulfate depends on the working pressure and is close to the values obtained with the use of distilled water. It has been found out on the example of the allocation of copper, cadmium and lead ions at concentrations of ~ 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, that the membrane selectivity was very low and did not exceed 10%. When using complexons in some cases, the selectivity of the membrane reached 100 % with a decrease in the initial concentration of metal ions to 10<sup>-8</sup> mg/dm<sup>3</sup>. In this case, metal ions accumulated in concentrates in equivalent quantities. So with the use of Trilon B, the selectivity of copper ions increases to 69...77 % in the first stages. When using OEDFK, the selectivity reaches 100 % throughout the entire filtration. When used as a complexons NTMFK at copper concentrations of 10<sup>-3</sup>...10<sup>-7</sup> mg/dm<sup>3</sup>, full removal of copper from water at the concentrations of NTMFC 25...50 mg/dm<sup>3</sup> was achieved. At the content of NTMFC 10 mg/dm<sup>3</sup>, the copper selectivity reached 26 %. When purifying water from cadmium, it was less effective to use the composition of Aquaton and DDTN and zero selectivity provided NTMFK. At the same time, OEDFK provided complete maintenance of cadmium. The use of these complexons was ineffective in the release of lead ions Pb<sup>2+</sup> from water. When filtering slurries of calcium carbonate together with lead carbonate, it is released quantitatively from water by using an OPMN-P membrane.*

**Keywords:** nanofiltration, membranes, heavy metals, permeate, concentrate, water purification.

**Gomelia Mykola D.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Ecology and Technology of Plant Polymers;

**Ivanova Veronika P.** — Engineer Chemist-technologist of the Chair of Ecology and Technology of Plant Polymers;

**Trus Inna M.** — Cand. Sc. (Eng.), Assistant of the Chair of Ecology and Technology of Plant Polymers, e-mail: inna.trus.m@gmail.com ;

**Bulgakov Yevgen S.** — Student of Engineering-Chemical Department

Н. Д. Гомеля<sup>1</sup>  
 В. П. Иванова<sup>1</sup>  
 И. Н. Трус<sup>1</sup>  
 Е. С. Булгаков<sup>1</sup>

## Применение баромембранных методов при очистке воды от ионов тяжелых металлов

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Загрязнение природных водоемов ионами тяжелых металлов стало довольно острой проблемой, несмотря на значительные научно-технические достижения в области природных и сточных вод. Среди известных способов очистки воды, в которой тяжелые металлы содержатся в микроорганизмах, наибольший интерес вызывают способы с мембранной очисткой. Исследованы процессы мембранной очистки воды от ионов тяжелых металлов из сильно разбавленных растворов. Показано, что производительность нанофильтрационной мембраны ОПМН-П при фильтровании сильно разбавленных растворов сульфата кадмия зависит от рабочего давления и близка к показателям, полученным при использовании дистиллированной воды. Установлено на примере выделения ионов меди, кадмия и свинца с концентрацией  $\sim 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>, что селективность мембраны очень низкая и не превышает 10 %. С использованием комплексонов в некоторых случаях селективность мембраны достигала 100 % со снижением исходной концентрации ионов металлов до  $10 \dots 8$  мг/дм<sup>3</sup>. При этом ионы металлов накапливались в концентратах в эквивалентных количествах. Итак, с использованием Трилона Б, селективность ионов меди на первых стадиях возрастает до 69...77 %. С использованием ОЭДФК селективность достигает 100 % в течение всего процесса фильтрации. Используя в качестве комплексона НТМФК при концентрации меди  $10^3 \dots 10^7$  мг/дм<sup>3</sup> достигнуто полное удаление меди из воды с концентрациями по НТМФК 25...50 мг/дм<sup>3</sup>. При содержании НТМФК 10 мг/дм<sup>3</sup>, селективность меди достигла 26 %. В процессе очистки воды от кадмия менее эффективным было использование композиции Акватона и ДДТН, и нулевую селективность обеспечил НТМФК. В то же время ОЭДФК обеспечивал полное удержание кадмия. Использование этих комплексонов было неэффективным при выделении ионов свинца Pb<sup>2+</sup> из воды. В процессе фильтрования суспензий карбоната кальция вместе с карбонатом свинца его удаляют из воды, используя мембрану ОПМН-П.

**Ключевые слова:** нанофильтрация, мембраны, тяжелые металлы, пермиат, концентрат, очистка воды

**Гомеля Николай Дмитриевич** — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и технологии растительных полимеров;

**Иванова Вероника Петровна** — инженер химик-технолог кафедры экологии и технологии растительных полимеров;

**Трус Инна Николаевна** — канд. техн. наук, ассистент кафедры экологии и технологии растительных полимеров, e-mail: inna.trus.m@gmail.com ;

**Булгаков Евгений Сергеевич** — студент инженерно-химического факультета