

УДК 504.5:628.33

**Гомеля Н.Д.**

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

**Иванова В.П.**

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

**Иваненко Е.И.**

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

**Галимова В.М.**

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*В статье исследованы процессы извлечения тяжелых металлов из разбавленных растворов с использованием обратноосмотической мембраны Filmtec TW 30-1812-50. Показано, что при фильтровании раствора сульфата меди с концентрацией меди от 2 мг/дм<sup>3</sup> до 5 мг/дм<sup>3</sup> удалось достичь полного ее извлечения. Установлена зависимость продуктивности мембраны от степени отбора пермиата. Селективность мембраны по ионам цинка и никеля составила 60,51–80,74% и 71–95% соответственно. При использовании комплексона удалось достичь эффективного извлечения кадмия, селективность мембраны составила 91–95%. Данную методику можно использовать при концентрировании проб для анализа содержания кадмия в воде.*

**Ключевые слова:** обратный осмос, тяжелые металлы, мембрана, пермиат, концентрат.

**Постановка проблемы.** В настоящее время остро стоит проблема загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов. Кроме токсического воздействия на живые и растительные организмы, ионы металлов имеют тенденцию к накоплению в пищевых цепях, что усиливает их опасность для человека. Попадая в водоемы, они длительное время находятся в наиболее опасной ионной форме и, даже переходя в связанное состояние (коллоидную форму, донные осадки или другие малорастворимые соединения), продолжают представлять потенциальную угрозу для биологических объектов [1, с. 19]. Тяжелые металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты, негативное воздействие которых проявляется уже при низких концентрациях. Специалистами по охране природных ресурсов среди металлов-токсикантов выделена приоритетная группа. В нее входят кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром как наиболее опасные металлы для здоровья чело-

века и животных. Из них ртуть, свинец и кадмий наиболее токсичны [2, с. 183].

**Анализ последних исследований и публикаций.** Для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред чаще всего используют химическое осаждение, ионный обмен, сорбцию на природных и синтетических материалах, а также мембранные и электрохимические методы. В качестве сорбентов часто используют углеродные сорбенты, кремнеземы, золы, карбонатсодержащие техногенные отходы, а также угли, полученные при сжигании твердых органических отходов. Недостатком дынных методов является образование большого количества высокотоксичных элюатов, которые необходимо подвергать дополнительному обезвреживанию и утилизации. Кроме того, возникает проблема и по утилизации отработанного сорбционного материала [3, с. 128]. Привлекают методы ионного обмена с использованием природных и синтетических материалов. Основным недостатком метода является необходимость подачи на ионообменные установки сточных вод, предвари-

тельно очищенных от взвешенных веществ, ионов железа и других органических веществ, и с малой временной жесткостью, а также образование после регенерации растворов, которые необходимо подвергать дополнительному обезвреживанию. Среди электрохимических методов наибольшее распространение получили электрокоагуляция, электрофлотация и гальванокоагуляция, которые характеризуются высокой производительностью и малой чувствительностью к изменениям условий проведения процесса очистки. Необходимо отметить, что данные методы не всегда обеспечивают требуемую степень очистки при снижении концентрации ионов в растворе, что сопровождается увеличением энергетических затрат [4, с. 9; 5, с. 102]. Широкое применение получили мембранные методы, основанные на контакте раствора, который подлежит разделению, с полупроницаемой мембраной с одной ее стороны. Так обратнoосмотический метод используется для глубокой очистки и деминерализации воды. Обратнoосмотические мембраны по селективным свойствам самые избирательные и эффективные по коэффициенту разделения растворов. У них самые малые поры. Средний процент задерживания обратнoосмотическими мембранами – 97–99% всех растворенных веществ. Как правило, они используются в этапах доочистки природной и сточной воды [6, с. 195; 7, с. 348].

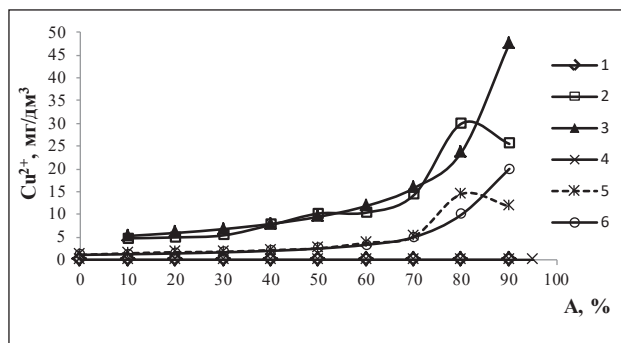
Нерешенной частью научной проблемы является изучение процессов очистки воды от тяжелых металлов и их концентрирования при фильтровании растворов через обратнoосмотическую мембрану. Известно, что на поверхности мембраны задерживается значительное количество не только ионов жесткости, но и ионов натрия, калия и других однозарядных катионов и анионов. Поэтому концентрирование ионов тяжелых металлов из растворов в природных, водопроводных или сточных водах является более сложной проблемой.

**Постановка задачи.** Целью работы является оценка эффективности обратнoосмотической мембраны в процессах извлечения и концентрирования тяжелых металлов из разбавленных растворов.

**Изложение основного материала исследования.** При изучении процессов обратнoосмотического извлечения ионов меди из разбавленных водных растворов использовали растворы сульфата меди объемом 5–15 дм<sup>3</sup> с концентрацией меди от 2 мг/дм<sup>3</sup> до 5 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрацию тяжелых металлов определяли с помощью метода инверсионной хронопотенциометрии [8, с. 680].

Растворы фильтровали через мембрану низкого давления Filmtec TW 30-1812-50. Как видно из рис. 1,

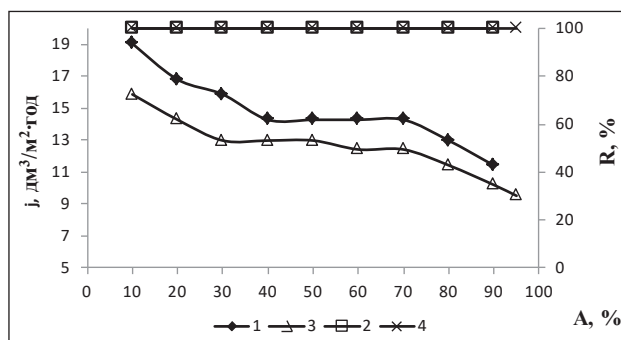
при концентрации меди 1,00–4,75 мг/дм<sup>3</sup> и рабочем давлении 0,3 МПа достигнуто полное извлечение меди из воды.



**Рис. 1.** Зависимость концентрации ионов меди в пермиате (1, 2), в концентрате (3, 4), теоретически рассчитанной в концентрате (5, 6) от степени отбора пермиата при фильтровании раствора сульфата меди в дистиллированной воде с концентрацией меди 4,75 (1; 3, 5) и 1,0 (2, 4, 6) мг/дм<sup>3</sup> (P = 0,3 МПа) через обратнoосмотическую мембрану низкого давления Filmtec TW 30-1812-50

При этом при фильтровании растворов до степени отбора пермиата 70% практически полностью совпадали значения концентрации ионов меди в концентратах с теоретически рассчитанными. В предпоследней пробе отмечено повышение концентрации меди в концентрате, по сравнению с расчетным значением. Скорее всего, это связано с вымыванием ионов меди с примембранного слоя вследствие концентрационной поляризации.

О концентрировании ионов меди на мембране можно судить по снижению производительности мембраны с повышением степени отбора пермиата (рис. 2). Снижение производительности при степени отбора пермиата 90% достигает ~ 3 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Селективность мембраны при этом была неизменной и составляла 100%.

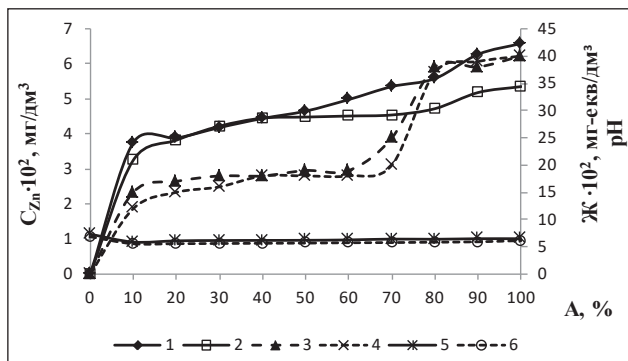


**Рис. 2.** Зависимость производительности (1, 2) мембраны низкого давления Filmtec TW 30-1812-50 и ее селективности (3, 4) по ионам меди от степени отбора пермиата при фильтровании раствора сульфата меди в дистиллированной воде с концентрацией меди 4,75 (1, 3) и 1,0 (2, 4) мг/дм<sup>3</sup> (P = 0,3 МПа)

Подобные результаты получены при фильтровании раствора меди в дистиллированной воде с концентрацией по  $\text{Cu}^{2+}$  2,54 мкг/дм<sup>3</sup>. В данном процессе также достигнуто полное извлечение ионов меди из воды. При этом реальные концентрации меди в концентрате практически совпадали с теоретически рассчитанными значениями до степени отбора пермиата 70%. В данном случае также наблюдалось значительное снижение производительности мембраны, что можно объяснить процессами гелеобразования на мембране.

Для предотвращения гелеобразования на мембране в исходный раствор добавляли трилон Б с концентрацией 5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Необходимо отметить, что при использовании комплексона производительность мембраны практически такая же, как и без использования комплексонов.

При извлечении ионов цинка, кадмия и никеля из водопроводной воды происходило значительное ее умягчение. Кроме того, даже при использовании комплексона – оксиэтилендиенфосфоновой кислоты (ОЭДФК) не достигнуто полного извлечения ионов тяжелых металлов. Так, при извлечении ионов цинка из водопроводной воды при начальных концентрациях цинка 0,1687 мг/дм<sup>3</sup> и 0,1625 мг/дм<sup>3</sup> при дозе ОЭДФК 50 мг/дм<sup>3</sup> концентрация цинка в процессе ионного обмена снижалась до 32–66 мкг/дм<sup>3</sup>, жесткость снижалась до 0,12–0,40 мг-экв/дм<sup>3</sup> (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации ионов цинка (1, 2) и жесткости (3, 4) в пермиате и pH (5, 6) от степени отбора пермиата при фильтровании растворов через обратноосмотическую мембрану низкого давления Filmtec TW 30-1812-50 с концентрацией цинка 0,1625 мг/дм<sup>3</sup> (1, 3, 5) (pH = 7,32, Ж = 5,00 мг-экв/дм<sup>3</sup>) и 0,1687 мг/дм<sup>3</sup> (2, 4, 6) (pH = 6,85, Ж = 5,50 мг-экв/дм<sup>3</sup>) (P = 0,4 МПа) при использовании комплексона ОЭДФК с концентрацией 50 (2, 4, 6) мг/дм<sup>3</sup>

Однако в данном случае получено высокий уровень соответствия реального химического состава концентратов теоретически расчи-

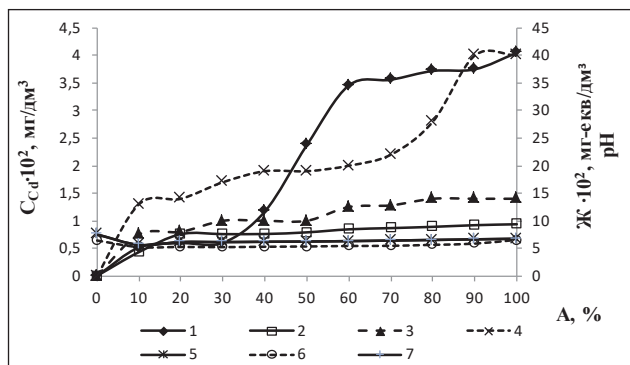
танному. Это касается как концентрации ионов цинка, так и концентрации ионов жесткости. В случае ионов цинка максимальное отклонение реальных концентраций от рассчитанных составляло 0,065 мг/дм<sup>3</sup> (относительная погрешность 36%), среднее отклонение – 0,001 мг/дм<sup>3</sup> (относительная погрешность 2%).

Продуктивность мембраны падала с увеличением степени отбора пермиата. Селективность мембраны по ионам цинка достигала 60,51–80,74%, по ионам жесткости ~ 99,6%. Несмотря на относительно хорошее соответствие реального и теоретически рассчитанного состава концентратов, учитывая низкую селективность мембраны по цинку, данную методику нецелесообразно применять в процессах концентрирования цинка для повышения точности химического анализа.

Подобные результаты получены при извлечении никеля из водопроводной воды. В процессе извлечения ионов никеля с исходной концентрацией никеля 0,1582 мг/дм<sup>3</sup> концентрация в пермиате снизилась до 9–45 мкг/дм<sup>3</sup>. При использовании комплексона НТМФК с концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup> остаточная концентрация никеля составила 8,5–25,2 мкг/дм<sup>3</sup>. Скорее всего, эффективному извлечению ионов никеля мешают гидрокарбонат ионы и ионы жесткости. Учитывая низкую селективность мембраны по ионам никеля (71–95%), данную методику также не рекомендуется использовать при концентрировании данных ионов из разбавленных растворов.

Достаточно сложной и важной на сегодняшний день является проблема очистки воды от ионов кадмия. Исходя из его высокой токсичности и канцерогенных свойств, сегодня действующие с 2010 года на Украине санитарные нормы и правила регламентируют содержание кадмия на уровне 1 мкг/дм<sup>3</sup> и ниже. Большинство существующих технологий не обеспечивают необходимый уровень очистки. Поэтому важно проверить эффективность бытового обратноосмотического фильтра при очистке воды от кадмия.

Как видно из рис. 4, остаточные концентрации кадмия в пермиате без использования комплексона ОЭДФК достигают 5,150–40,50 мкг/дм<sup>3</sup>, что в разы превышает допустимый уровень. При использовании ОЭДФК в концентрации 50 мг/дм<sup>3</sup> уровень концентраций кадмия в пермиате достигает 4,3–9,4 мкг/дм<sup>3</sup>, что в 4–9 раз выше допустимого. Но это при исходных концентрациях кадмия 101–127 мкг/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 4.** Залежність концентрації іонів кадмія (1, 2) та жорсткості (3, 4) в перміаті та рН (5, 6) від ступеня отбору перміату при фільтруванні розчинів через оберотноосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією кадмія 0,1273 мг/дм<sup>3</sup> (1, 3, 5) (рН = 7,52, Ж = 4,64 мг-екв/дм<sup>3</sup>) і 0,1012 мг/дм<sup>3</sup> (2, 4, 6) (рН = 6,42, Ж = 4,40 мг-екв/дм<sup>3</sup>) (Р = 0,4 МПа) при використанні комплексу ОЕДФК з концентрацією 50 (2, 4, 6) мг/дм<sup>3</sup>

Если исходные концентрации будут на порядок ниже, то при селективности 91–95% для случая с использованием ОЕДФК остаточные концентрации кадмия будут близки к 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Очевидно, для полного извлечения ионов кадмия исходный раствор необходимо предварительно профильтровать перед обратным осмосом через анионообменный фильтр.

При концентрировании ионов кадмия и ионов жесткости на обратноосмотической мембране Filmtec TW 30-1812-50 уровень реальных концентраций кадмия в концентрате отклоняется от теоретически рассчитанного не более чем на 9%. При селективности мембраны 91–95% данные результаты являются вполне удовлетворительными, а метод может быть использован при концентрировании проб для анализа содержания кадмия в воде.

**Выводы.** Показано, что обратноосмотическая мембрана низкого давления Filmtec TW 30-1812-50 обеспечивает высокую эффективность очистки от ионов тяжелых металлов. Селективность мембраны при фильтровании растворов металлов была высокой, производительность мембраны падала с увеличением степени отбора пермиата. Установлено, что использование комплексонов не повлияло на производительность мембраны при извлечении ионов меди, цинка, никеля и кадмия.

При очистке водопроводной воды от ионов цинка и никеля остаточные их концентрации удалось снизить до норм ПДК. Несмотря на соответствие реального и теоретически рассчитанного состава концентратов, данную методику целесообразно использовать для повышения точности анализа по данным металлам.

При извлечении ионов кадмия селективность мембраны составила 91–96%.

#### Список литературы:

1. Алексеева А.А., Шайхиев И.Г., Степанова С.В. Очистка вод от ионов тяжелых металлов биосорбционными материалами на основе опала листовенных деревьев. Известия уфимского научного центра Ран. 2015. № 3. С. 19–30.
2. Тепла Г.А. Важкі метали як фактор забруднення навколишнього середовища. Астраханський вісник екологічної освіти. 2013. Т. 23. № 1. С. 182–192.
3. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents: A review / D. Rodrigues, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Freitas, A.M.P. Gomes, A.C. Duarte. Science of The Total Environment. 2013. V. 461–462. № 9. P. 126–138.
4. Никифорова Л.О., Белопольский Л.М. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ: теория и практика. Москва, 2007. 78 с.
5. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. Известия вузов. Серия «Прикладная химия и биотехнология». 2015. № 2 (13). С. 97–109.
6. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. Москва, 2007. 280 с.
7. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии / А.Г. Баландина, Р.И. Хангильдин, И.Г. Ибрагимов, В.А. Мартяшева. Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2015. № 5. С. 336–375.
8. Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии / И.В. Суровцев, В.М. Галимова, В.М. Манк, В.А. Копилевич. Химия и технология воды. 2009. Т. 31. № 6. С. 677–687.



## **ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ У ПРОЦЕСАХ ГЛИБОКОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

*У статті досліджено процеси вилучення важких металів із розбавлених розчинів з використанням зворотноосмотичної мембрани Filmtec TW 30-1812-50. Показано, що під час фільтрування розчину сульфату міді з концентрацією міді від 2 мкг/дм<sup>3</sup> до 5 мг/дм<sup>3</sup> вдалося досягти повного її вилучення. Установлено залежність продуктивності мембрани від ступеня відбору перміату. Селективність мембрани по іонах цинку й нікелю становить 60,51–80,74% і 71–95% відповідно. При використанні комплексона вдалось досягти ефективного вилучення кадмію, селективність мембрани становила 91–95%. Цю методику можна використовувати під час концентрування проб для аналізу вмісту кадмію у воді.*

**Ключові слова:** зворотній осмос, важкі метали, мембрана, перміат, концентрат.

## **EFFICIENCY OF USING BAROMEMBRANE METHODS IN THE PROCESSES OF DEEP WATER TREATMENT FROM IONS OF HEAVY METALS**

*The processes of heavy metals extraction from dilute solutions using the reverse osmosis membrane Filmtec TW 30-1812-50 were studied. It was shown when the copper sulfate solution was filtered with copper concentration from 2 µkg/dm<sup>3</sup> to 5 mg/dm<sup>3</sup>, it was possible to achieve its full extraction. The dependence of the membrane productivity on the degree of permiate selection was established. The membrane selectivity for zinc and nickel ions amounted to 60.51 to 80.74% and 71 to 95%, respectively. With the use of complexone, it was possible to achieve an effective recovery of cadmium, the membrane selectivity was 91–95%. This technique can be used in concentrating samples for the analysis of cadmium content in water.*

**Key words:** reverse osmosis, heavy metals, membrane, permiate, concentrate.