

<sup>1</sup>ТРОХИМЕНКО Г. Г., к.б.н., доц.; <sup>2</sup>ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.  
<sup>1</sup>Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова  
<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний університет»

## ЗАХИСТ ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ЙОНАМИ МІДІ

*На підставі даних моніторингу поширення іонів міді в природних водоймах внаслідок антропогенного впливу запропоновано створення локальних замкнутих систем водокористування для запобігання скидів мідьмістких стоків. Показано, що в гальванічних виробництвах можна досягти ефективного вилучення іонів міді з промивних вод іонним обміном із повторним використанням очищеної води. Вивчено десорбцію іонів міді з катіоніту й відновлення регенераційних розчинів електролізом із вилученням міді у вигляді металевого порошку. Запропоновано маловідходну технологію вилучення іонів міді з промивних вод.*

**Ключові слова:** важкі метали, іонний обмін, регенерація іоніту, електродіаліз, баромембранні процеси, замкнуті водоциркуляційні системи.

© Трохименко Г. Г., Гомеля М. Д., 2016.

**Постановка проблеми.** Стан гідросфери викликає все більше занепокоєння. Попри зменшення обсягів промислового виробництва в Україні, інтенсивність забруднення природних вод зростає. У поверхневі води щорічно скидається понад 10 млрд м<sup>3</sup> стічних вод за загальної потужності очисних споруд 8 млрд м<sup>3</sup>. Понад 50 % забору чистої води припадає на промисловість, а частка стічних вод є ще більшою, оскільки сільське господарство характеризується значним безповоротним водоспоживанням.

Гостро постали проблеми забруднення водних об'єктів важкими металами, зокрема йонами міді. Уміст іонів міді в природних водах Бузького лиману коливається в межах 0,0089...0108 мг/дм<sup>3</sup>, що перевищує ГДК для водойм рибогосподарського призначення (0,005 мг/дм<sup>3</sup>) [1]. У літній період уміст іонів міді у водах Бузького лиману перевищує ГДК у 2...5 разів [2]. У водах річки Інгулець – найбільшої правої притоки нижньої течії Дніпра – спостерігали концентрацію іонів міді від 2,6 у нижній до 5 мг/дм<sup>3</sup> у верхній її частині [3].

Основними джерелами надходження іонів важких металів є промислові підприємства. Попри те, що сполуки, які утворюються внаслідок гідролізу важких металів, є малорозчинними (що сприяє хибному уявленню про їхній малий вміст у природних водоймах), реальна ситуація є набагато складнішою. Це обумовлено накопиченням малорозчинних сполук важких металів у донних відкладеннях і концентруванням їх у водоростях. При цьому для міді коефіцієнт акумуляції в донних відкладеннях становить 1755,71, у водоростях – 7016,2 [1]. Як наслідок – різке підвищення вмісту важких металів у воді внаслідок евтрофікації водойм, накопичення важких металів у донних відкладеннях і гідробіонтах [4].

Іншою стороною проблеми є накопичення важких металів в активному мулі біохімічних станцій очищення комунально-побутових і промислових стічних вод. Це призводить до накопичення багатьох мільярдів тонн відпрацьованого активного мулу на десятках тисяч гектарів родючих земель. Через високий вміст важких металів найпростіший шлях переробки цих відходів – компостування та використання як добрив – є закритим.

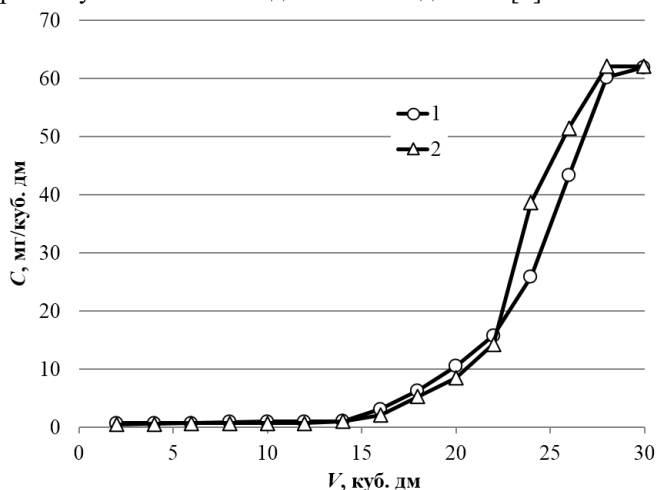
Найбільш надійним шляхом захисту водойм від забруднення важкими металами є створення замкнутих локальних систем водокористування в промисловості з вилученням важких металів із води й поверненням їх у виробництво. Такий підхід є доцільним, якщо врахувати високу ціну важких металів і їхній токсичний вплив на природне середовище.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним із найбільш перспективних технологічних процесів, що допомагають створювати замкнені системи водокористування в гальванічних виробництвах, є іонний обмін, який дозволяє вилучати йони важких металів із води, повертаючи її для повторного використання. При цьому вода є знесолею і придатною для використання в багатьох технологічних процесах. Авторами праць [4, 5] вивчено процеси іонообмінного вилучення іонів міді з води та оцінено ефективність різних іонообмінних матеріалів. Важливим аспектом є визначення умов ефективною регенерації іонітів і вилучення міді з регенераційних розчинів. Без вирішення цих проблем створення маловідходної технології очищення води є нереальним [5, 6]. У праці [7] описано методи електрохімічного перероблення регенераційних розчинів. Проте проблематичним залишається знесення регенераційних розчинів, отриманих після відновлення аніонітів.

**Мета статті** – вивчення іонообмінного вилучення іонів міді з розведеного водного розчину, регенерації аніоніту розчинами сірчаної кислоти й сульфату натрію, визначення умов відновлення регенераційних розчинів електролізом та електродіалізом; розроблення маловідходної технології очищення промивних вод електрохімічного міднення як елементу замкнутої системи промивання деталей.

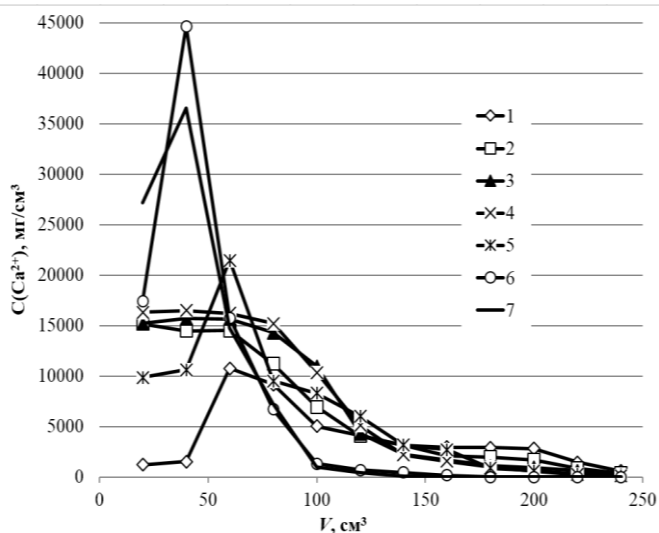
**Викладення основного матеріалу.** Використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, що є найбільш доступним і характеризується високою сорбційною ємністю, хімічною стійкістю і високою механічною міцністю. Розчин сульфату міді у кількості 15 см<sup>3</sup>/хв фільтрували крізь 20 см<sup>3</sup> цього катіоніту у Na<sup>+</sup>- і H<sup>+</sup>-формах. Діаметр колонки – 2 см. Катіоніт регенерували 3, 5, 8 і 10-відсотковими розчинами сірчаної кислоти,

5, 10 і 15-відсотковими розчинами сульфату натрію з витратою 3 см<sup>3</sup>/хв. Концентрацію йонів міді, кислотність розчину визначали за відомими методиками [6].



**Рис. 1 – Криві сорбції йонів міді із модельного розчину  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+} = 62,0 \text{ мг/дм}^3$ ) на  $20 \text{ см}^3$  катіоніту КУ-2-8 у  $\text{H}^+$ - (1) і  $\text{Na}^+$ -формах (2)**

ПОДС<sub>1</sub> = 2193 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДС<sub>2</sub> = 2252 мг-екв/дм<sup>3</sup>



**Рис. 2 – Криві десорбції йонів міді з  $20 \text{ см}^3$  катіоніту КУ-2-8 при пропусканні розчинів сірчаної кислоти концентрацією 3 (1), 5 (2), 8 (3) і 10 % (4) і сульфату натрію концентрацією 5 (5), 10 (6) і 15 % (7)**

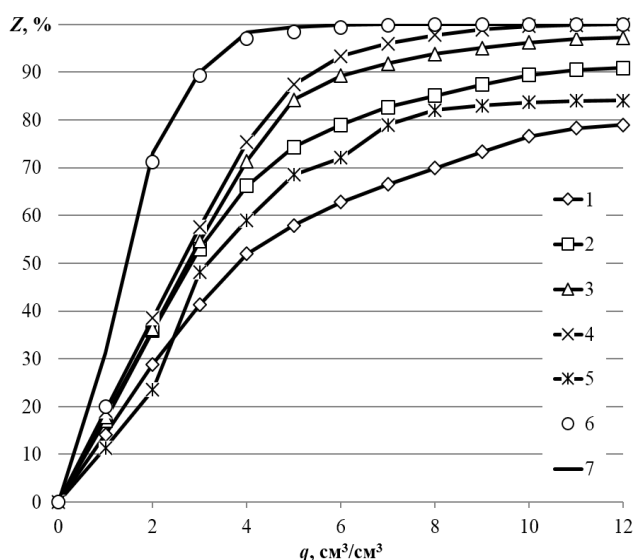
розчину сульфату міді (точніше, розчини, що містили 11,826 г/дм<sup>3</sup> йонів міді та 204, 320 чи 612 мг-екв/дм<sup>3</sup> сірчаної кислоти).

Для електрохімічного відновлення регенераційних розчинів використовували одно- й двокамерний електролізери місткістю 100 і 200 см<sup>3</sup>, відповідно. У двокамерному електролізері використовували аніонну мембрану МА-41. Катод та анод – пластини площею 8,75 см<sup>2</sup> відповідно із нержавіючої сталі й титану, вкритого оксидом рутенію.

Установлено, що за використаної кількості йоніту йони міді вилучаються достатньо ефективно, проте їхній проскок за одноступеневого катіонування становить 0,5...0,7 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1) Повна обмінна динамічна ємність (ПОДС) катіоніту в кислій формі – 2193, у сольовій 2252 мг-екв/дм<sup>3</sup>. До проскоку концентрації міді на рівні 10 мг/дм<sup>3</sup> обмінна динамічна ємність (ОДС) іоніту в кислій формі – 1910, у сольовій – 1920 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Концентрацію йонів міді на рівні 10 мг/дм<sup>3</sup> вибрали як допустиму, тому що цей рівень допускається у ванній промивання. Із перевищенням цієї концентрації на виході фільтр слід регенерувати.

Установлено, що ступінь десорбції міді зростає зі збільшенням питомої витрати регенераційного розчину (рис. 2, 3). Найвищі концентрації спостерігаються у перших 4...5 пробах регенераційного розчину. При цьому з іоніту вимивається 58...98 % сорбованих йонів міді. Ефективність процесу зростає з підвищенням концентрації кислоти чи солі. У розчинах солей регенерація відбувається краще, оскільки катіоніт КУ-2-8 має вищу селективність за іонами натрію порівняно з протонами. За високих концентрацій кислоти й сульфату натрію (10...15 %) відбувається повна регенерація катіоніту. У разі оброблення 15-відсотковим розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  повної регенерації досягнуто за питомої витрати регенераційного розчину 7 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>.

Оскільки в разі кислої регенерації утворюються кислі розчину сульфату натрію, як модельні розчини під час електрохімічного відновлення міді використовували кислі



**Рис. 3 – Залежність ступеня десорбції іонів міді з 20 см<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 від питомої витрати регенераційного розчину сірчаної кислоти концентрацією 3 (1), 5 (2), 8 (3) і 10 % (4), і сульфату натрію концентрацією 5 (5), 10 (6) і 15 % (7)**

сірчаної кислоти. При цьому ефективність залежить як від концентрації йонів міді в регенераційному розчині, так і кислотності в анодній області (табл. 2).

**Таблиця 1 – Вплив тривалості  $t$  електролізу напругою 5 В\* на ефективність відновлення йонів міді з кислих розчинів сульфату міді**

$t$ , хв.	$I$ , А			$C_{Cu^{2+}}$ , мг/дм <sup>3</sup>			$K$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>			$B$ , %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	–	–	–	11826,0	11826,0	11826,0	204	320	612	–	–	–
60	0,482	0,490	0,510	8304,0	8505,0	8610,0	315	424	713	64,0	57,1	53,1
120	0,490	0,495	0,515	4582,1	4674,0	4714,1	432	547	835	65,2	65,9	63,5
180	0,491	0,489	0,497	1260,7	1370,1	1520,4	537	647	936	57,1	56,9	54,1
240	0,178	0,185	0,193	201,3	332,0	450,2	571	680	970	50,2	47,4	46,7
300	0,061	0,057	0,075	59,4	50,6	120,3	574	681	975	39,7	41,3	37,1
360	0,031	0,021	0,042	21,3	21,2	60,1	575	681	974	10,2	12,0	12,2
420	0,022	0,015	0,030	6,7	6,4	12,4	575	682	975	5,8	8,8	7,2
480	0,010	0,012	0,025	5,1	5,9	6,9	575	683	976	1,3	0,3	0,2

\* Кислотність вихідних розчинів: I – 204, II – 320, III – 612 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

**Таблиця 2 – Залежність ефективності відновлення іонів міді в двокамерному електролізері (аніонна мембрана МА-41) від тривалості  $t$  електролізу напругою 25 В й кислотності в анодній області**

$t$ , хв.	$I$ , А			$C_{Cu^{2+}}$ , мг/дм <sup>3</sup>			$K$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>			$B$ , %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	–	–	–	13778,0	13778,0	13778,0	52,0	280,0	540,0	–	–	–
60	0,384	0,390	0,400	9278,0	9281,0	9291,0	143,8	371,8	631,6	98,68	97,12	94,95
120	0,385	0,395	0,401	4722,0	4746,0	4754,3	236,8	464,3	724,2	99,69	96,69	95,32
180	0,382	0,387	0,398	202,6	230,5	520,1	329,0	556,5	810,4	99,54	99,45	89,51
240	0,012	0,020	0,045	58,3	59,7	104,1	332,0	560,0	818,9	93,40	74,35	77,04
300	0,005	0,019	0,022	22,0	29,6	62,7	332,7	560,4	819,7	54,68	13,63	15,76
360	0,004	0,018	0,016	11,4	9,2	18,31	333,0	560,5	820,6	21,62	10,05	14,42
420	0,003	0,016	0,015	5,6	5,9	8,21	333,1	560,7	820,9	16,29	1,58	5,01
480	0,003	0,014	0,013	0,9	4,6	2,05	333,2	560,8	820,7	13,20	0,76	3,75

У цілому, після електролізу концентрацію йонів міді в розчинах сульфату натрію вдалося знизити до 0,9...4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Повторне використання цих розчинів для регенерації катіоніту є ефективним, так само як і чистих розчинів сульфату натрію. При цьому найвища ефективність відновлення міді спостерігалася в перші 3...4 год, коли концентрація міді була високою. Із зменшенням концентрації міді в катодній області і зростанням кислотності в анодній опір системи зростав, а вихід за струмом зменшувався. Із підвищенням вихідної концентрації кислоти в анодній області зменшувалися як швидкість відновлення міді, так і її вихід за струмом. Це знову ж пояснюється підвищенням опору системи. Схожа тенденція спостерігалася й під час

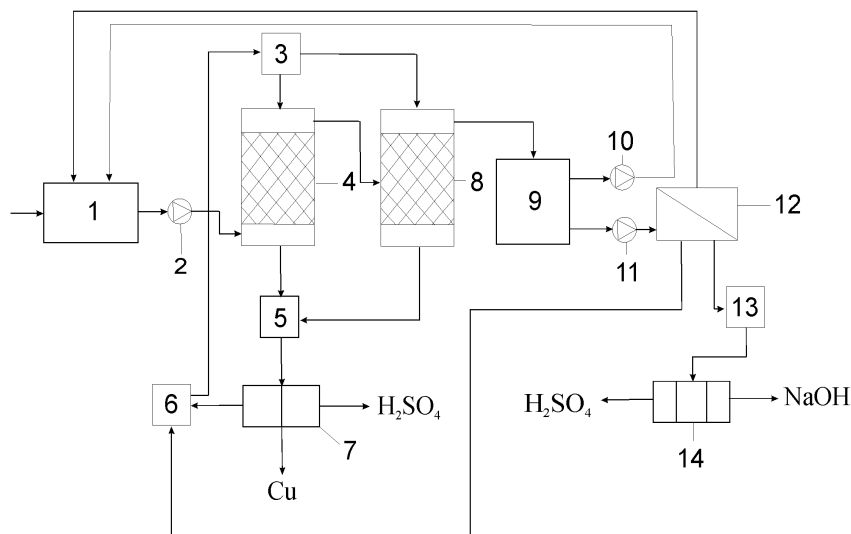
Електроліз вели за напруги 5 В протягом 6 год (табл. 1). Протягом цього часу концентрація міді зменшилася до 5...7 мг/дм<sup>3</sup>, а кислотність зростала (залежно від початкової вмісту кислоти) до 575...976 мг-екв/дм<sup>3</sup> (2,8...4,8 %). Цих концентрацій достатньо для повторного використання отриманої кислоти для регенерації катіоніту. Проте ефективність регенерації не є достатньо високою (див. рис. 2 і 3).

Складнішою є проблема регенерації суміші сульфату міді та сульфату натрію, що утворюються при регенерації іоніту сульфатом натрію. При використанні однокамерного електролізера отримують суміш сульфату натрію й сірчаної кислоти із слідами міді. Такий розчин при повторному використанні слід додатково нейтралізувати. Але в разі застосування двокамерного електролізера цієї проблеми не існує.

У разі розміщення розчинів сульфату міді й сульфату натрію в катодній області й слабого розчину сірчаної кислоти в анодній області при виділенні міді у вигляді порошку в анодній області відбувається накопичення розчину

електролізу кислих розчинів. Але в цьому випадку процес внаслідок відсутності мембрани відбувався за меншої напруги. З цієї ж причини вихід міді за струмом був значно нижчим – на рівні 54...65 проти 89...99 % – у разі використання мембрани. Основною перевагою використання двокамерного електролізера є отримання очищеного розчину сульфату натрію, придатного для повторного використання, й розчину сірчаної кислоти як побічного продукту.

Результати дослідження дозволили розробити технологічну схему локальної установки очищення промивних вод процесів міднення від іонів міді (рис. 4).



1 – ванна для промивання; 2, 10, 11 – насоси; 3, 6 – резервуари розчину сульфату натрію; 4, 8 – катіонообмінні фільтри; 5 – резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 7, 14 – електролізери; 9 – резервуар очищеної води; 12 – зворотньоосмотичний фільтр; 13 – резервуар концентрату

**Рис. 4 – Схема вилучення іонів міді з промивних вод міднення із сульфатно-мідних електролітів**

У цьому випадку вода з ванни для промивання деталей 1 послідовно проходить катіонні фільтри 4 і 8, заповнені катіонітом КУ-2-8 у  $\text{Na}^+$ -формі. У разі, коли промивні води містять сульфат міді, на катіоніті затримуються йони міді, а у воді залишається сульфат натрію. За його концентрацій до  $500 \dots 700 \text{ мг/дм}^3$  воду можна повторно використовувати для промивання деталей. Щоб запобігти засоленню, частину очищеної води знесолюють на зворотньоосмотичному фільтрі 12. За концентрації міді в промивній воді на рівні  $10 \text{ мг/дм}^3$  завдяки одному фільтроциклу можна знесолувати лише 0,29 % від об'єму промивної води. Тому зворотньоосмотичний фільтр доцільно вмикати періодично – із зростанням мінералізації промивної води. Концентрат зворотнього осмосу міститиме сульфат натрію. Його варто спрямовувати для компенсування втрат розчину сульфату натрію під час регенерації катіоніту та електролізному очищенні.

Регенерація катіоніту в фільтрі 4 відбуватиметься після проскоку концентрації міді на рівні  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Після регенерації фільтр 4 використовується для доочищення води на другій стадії, а фільтр 8 на першій – основній стадії очищення води від іонів міді.

Якщо утворюється надлишок концентрату, що містить сульфат натрію, його можна електрохімічним методом переробляти в луг і сірчану кислоту [7, 8]. У той же спосіб можна концентрувати сірчану кислоту, що утворюється під час відновлення регенераційних розчинів в електролізері 14. У цілому, ці методи перероблення солей дозволяють отримувати сірчану кислоту й луг концентрацією до 40 %, що надає можливість їхнього використання як хімічних реагентів.

**Висновки.** Визначено ефективність вилучення іонів міді з водних розчинів на катіоніті КУ-2-8 у кислій й сольовій формах. Доведено, що ємність катіоніту за йонами міді за її концентрації  $\sim 60$  і  $10 \text{ мг/дм}^3$  перевищує 2000 і  $1900 \text{ мг-екв/дм}^3$ .

Установлено залежність ефективності регенерації катіоніту в  $\text{Ca}^{2+}$ -формі від концентрації розчину сірчаної кислоти чи сульфату натрію. Показано, що розчини сульфату натрію забезпечують високу ефективність регенерацію катіоніту за меншої питомої витрати розчину.

Вивчено електрохімічне вилучення міді відновленням на катоді з кислих і нейтральних розчинів. Установлено, що кисла регенерація є достатньо ефективною за кислотності розчинів до  $1000 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Застосування двокамерного електролізера дозволяє отримувати очищений розчин сульфату натрію й розчини сірчаної кислоти.

Запропоновано схему локальної установки для вилучення іонів міді з промивних вод міднення деталей. Вилучення іонів міді відбувається на катіоніті КУ-2-8 у  $\text{Na}^+$ -формі. Знесолення води забезпечує зворотньоосмотичний фільтр. Регенераційні розчини відновлюють електродіалізом з отриманням мідного порошку з розчинів сульфату натрію й сірчаної кислоти.

### Список використаної літератури

1. Трохименко Г. Г. Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Інновації в суднобудування та океанотехніці : 7-ма міжнар. наук.-техн. конф., Миколаїв, 5–8 жовт. 2011 р. : тез. доп. – Миколаїв : НУК, 2011. – С. 446–448.
2. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами [Електронний ресурс] / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісн. Нац. ун-ту кораблебудування. – 2012. – № 1. – С. 56–62. – Режим доступу : <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/2019> (дата звернення 14.07.2015).
3. Трохименко Г. Г. Визначення пріоритетних металів-забрудників у поверхневих водах р. Інгулець / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Проблеми екології та енергозбереження у суднобудуванні : 8-ма міжнар. наук.-техн. конф., Миколаїв, 20–22 вер. 2013 р. : тези доп. – Миколаїв : НУК, 2013. – С. 267–274.
4. Очистка сульфатного кобальтового електролита от меди и никеля методом ионного обмена / М. Б. Грейвер, С. Б. Кожухов, А. И. Юрьев и др. // Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ : 13-я междунар. науч. конф., Москва, 8–12 нояб. 2004 г. : тез. докл. – М., 2004. – С. 231–232.
5. Макаренко І. М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І. М. Макаренко, Ю. В. Носачова, О. І. Іваненко // Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1 (12). – С. 54–59.
6. Шаблій Т. О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем / Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передових технологій. – 2010. – № 318 (45). – С. 10–13.
7. Трус І. М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 4 (64). – С. 10–13.
8. Трус І. М. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію / І. М. Трус, М. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 20–23.

Надійшла до редакції 16.12.2015