

УДК 66.081.6+546.732

А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА БАРОМЕМБРАННУЮ ОЧИСТКУ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
kryvoruchko@ukr.net

*Исследована возможность использования полиэлектролита и глинистых минералов в процессах баромембранной очистки вод, загрязненных  $Co(II)$ . Определено влияние ионной силы раствора на удаление  $Co(II)$  методом обратного осмоса. Показано, что применение монтмориллонита в баромембранных процессах очистки вод, содержащих кобальт, является эффективным и перспективным.*

**Ключевые слова:** высокомолекулярные полиэлектролиты, глинистые минералы, нанофильтрация, обратный осмос, ультрафильтрация.

**Введение.** В сточных водах ряда угольных предприятий обнаружены тяжелые металлы (ТМ), в том числе кобальт, в концентрациях выше допустимых [1 – 3]. С учетом неудовлетворительного уровня очистки данных вод и их многолетнего воздействия на водные ресурсы, такой их состав может в дальнейшем привести и уже приводит к сокращению объемов природных водных источников, пригодных к использованию как для хозяйственно-питьевых, так и технических целей. Тема шахтной воды очень специфическая, но в то же время она имеет и больший контекст: это тема питьевой воды, доступа воды, менеджмента [4, 5].

Повторное использование воды в мировой практике направлено, прежде всего, на сокращение использования дефицитной высококачественной питьевой воды для непитьевых нужд, сохранение природных ресурсов, снижение их загрязнения, а также обеспечение нормативного уровня очистки сточных вод перед их сбросом в окружающую среду.

© А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова, 2015

Однако в нашей стране на сегодняшний день основной объем сточных вод не используется, а сбрасывается в природную водную среду, что касается и шахтных вод [1].

Кроме того, развитие гальванических производств, а также разные аварийные выбросы на предприятиях приводят к повышению концентрации ТМ (как, например, кобальта) не только в сточных, но даже и в питьевых водах. Поэтому очистка таких вод представляется чрезвычайно необходимой [6 – 8].

Существует много методов удаления ионов ТМ из вод (сорбция, коагуляция, флотация и др.). [9 – 12]. В настоящее время широкое применение в этом плане получили мембранные методы, в частности баромембранные, как в чистом виде, так и гибридные [13 – 18].

Цель данной работы – исследование возможности применения баромембранных методов (ультрафильтрации (УФ), нанофильтрации (НФ), обратного осмоса (ОО)) для очистки загрязненных вод от Со(II), а также выяснение роли глинистых минералов и высокомолекулярных полиэлектролитов в указанных процессах.

**Методика эксперимента.** Рабочие растворы кобальта готовили из соли  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ("х.ч") растворением соответствующей навески в дистиллированной воде с концентрацией Со(II) в них по 10 – 50 мг/дм<sup>3</sup>. Значение рН рабочих растворов составляло 7 – 8.

Эксперименты проводили в тупиковом режиме на стандартной ячейке УФМ объемом 1 дм<sup>3</sup> при рабочем давлении 200 кПа и интенсивном перемешивании раствора над мембраной с помощью магнитной мешалки (~300 об/мин). В работе использовали полисульфонамидную ультрафильтрационную мембрану УПМ-20 (средний размер пор ~ 20 нм), композитную полиамидную нанофильтрационную мембрану ОПМН-П (средний размер пор < 10 нм) и обратноосмотические мембраны ОПАМ-КН и ОФАМ (средний размер пор < 3 нм) производства фирмы "Владипор", Россия.

В ходе кратковременных обратноосмотических экспериментов при очистке вод, содержащих кобальт, отбирали пробы пермеата объемом 40 см<sup>3</sup>. Степень отбора при этом составляла 0,6. Концентрация кобальта – 10 – 50 мг/дм<sup>3</sup>.

При длительных экспериментах исследуемые растворы с исходной концентрацией Со(II) в них по 10 мг/дм<sup>3</sup> продавливали, постоянно доливая их в ячейку после достижения степени отбора пермеата 0,95. Отбирали пробы пермеата объемом по 150 – 200 см<sup>3</sup>.

Содержание Со(II) определяли спектрофотометром Unicо 1201 с использованием нитрозо-R-соли ( $\lambda = 420$  нм) [19].

Использовали глинистый минерал монтмориллонит природный Черкасского месторождения (Украина). Размер частиц сорбента –  $\leq 0,25$  мм. Предварительно определенная сорбционная емкость монтмориллонита по Со(II) составляла 5 мг/г. Сорбент готовили согласно общепринятой методике [20], причем его в длительных экспериментах в количестве 1 г/дм<sup>3</sup> добавляли только в первый 1 дм<sup>3</sup> исследуемой системы и он находился в ячейке в течение всего процесса.

В качестве высокомолекулярного полиэлектролита применяли полиакриламид (ПАА).

Исходя из полученных экспериментальных данных были рассчитаны коэффициент задерживания ( $R$ ) Со(II) [21] исследуемыми мембранами, трансмембранный поток ( $J_v$ ) и степень отбора пермеата ( $\phi$ ) [22].

**Результаты и их обсуждение.** При использовании полимерной мембраны ОФАМ для очистки воды от Со(II) коэффициент его задерживания составляет 0,90. В таблице приведены данные, характеризующие влияние ПАА на коэффициент задерживания Со(II) указанной мембраны. Как видно, наивысший коэффициент задерживания (0,999) получен при добавлении в очищаемую систему ПАА.

В случае применения полимерной мембраны ОПАМ-КН для очистки воды от Со(II) коэффициент его задерживания равен 0,93 (рис. 1, кривая 1)). Если же в загрязненную воду вводили ПАА, то степень очистки возрастала до 0,99 (кривая 2).

Также были проведены исследования по определению влияния ионной силы раствора на коэффициент задерживания Со(II) мембраной ОФАМ. Для этого в исходный раствор, содержащий кобальт, добавляли NaCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и полиэлектролит (см. таблицу).

*Влияние ионной силы раствора на коэффициент задерживания Со(II) обратноосмотической мембраной ОФАМ*

Со(II), мг/дм <sup>3</sup>	Вводимые добавки			Коэффициент задерживания Со(II) мембраной ОФАМ
	NaCl	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ПАА мг/дм <sup>3</sup>	
	г/дм <sup>3</sup>			
25,0	–	–	–	0,90
25,0	1,0	–	–	0,73

Продолжение таблицы.

25,0	–	–	25,0	0,999
25,0	1,0	–	25,0	0,84
25,0	–	1,0	–	0,93
25,0	–	1,0	25,0	0,97

Из представленных в таблице данных видно, что введение NaCl или  $H_3BO_3$  негативно влияет на коэффициент задерживания Co(II), существенно его уменьшая. Однако добавление ПАА в очищаемый раствор несколько нивелирует влияние ионной силы раствора, создаваемой NaCl или  $H_3BO_3$ . Как показано выше, процесс очистки вод, содержащих кобальт, наиболее эффективен в присутствии комплексообразующего реагента. Это происходит, возможно, из-за более существенного изменения как структуры мембраны, так и состояния воды в ней [23].

Кроме полиэлектролитов, в исследованиях применяли дешевый и безопасный глинистый минерал монтмориллонит Черкасского месторождения. На рис. 1 показано влияние монтмориллонита на обратно-осмотическое удаление Co(II) мембраной ОПАМ-КН (кривая 3), ПАА (кривая 2) и монтмориллонита совместно с ПАА (кривая 4).

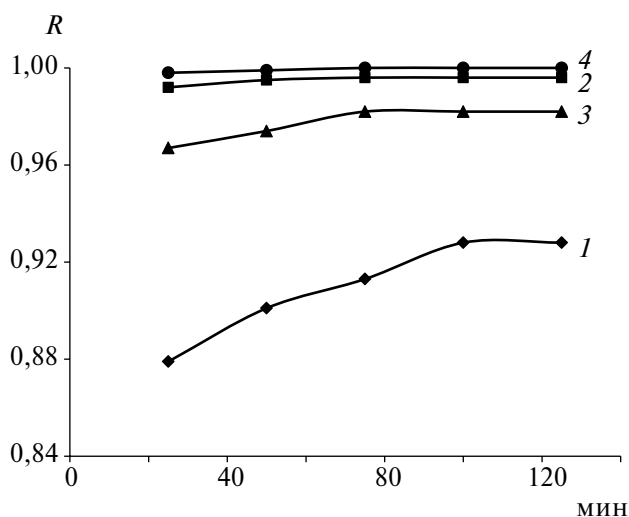


Рис. 1. Изменение коэффициентов задерживания ионов Co(II) мембраной ОПАМ-КН при фильтровании раствора, содержащего кобальт, в отсутствие добавок (1), при добавлении ПАА (2), монтмориллонита (3) и монтмориллонита вместе с ПАА (4).

Следует отметить, что одновременное использование ПАА и монтмориллонита приводит к повышению степени очистки воды от  $\text{Co(II)}$  мембраной ОПАМ-КН до 0,999 (см. рис. 1, кривая 4).

На рис. 2 представлены величины трансмембранного потока, полученные при очистке воды, содержащей кобальт, с применением монтмориллонита и ПАА. Как видно, при добавлении монтмориллонита трансмембранный поток уменьшается более существенно (см. рис.2, кривые 3, 4), чем при добавлении ПАА (кривая 2). Это может быть связано с тем, что частички монтмориллонита могут несколько перекрывать устья пор мембраны, уменьшая таким образом трансмембранный поток.

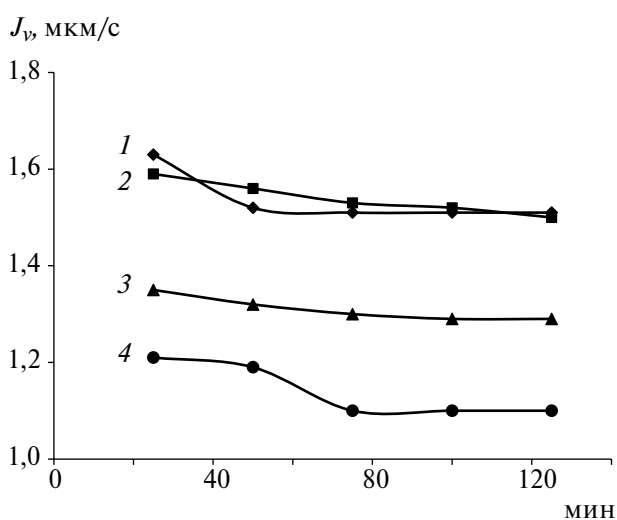


Рис. 2. Изменение трансмембранного потока мембраны ОПАМ-КН при фильтровании раствора, содержащего кобальт, в отсутствие добавок (1), при добавлении ПАА (2), монтмориллонита (3) и монтмориллонита вместе с ПАА (4).

Поскольку при обратноосмотической очистке вод, содержащих кобальт, с использованием монтмориллонита получены высокие коэффициенты задерживания  $\text{Co(II)}$ , то необходимо было исследовать влияние этого сорбента на УФ- и НФ-процессы очистки таких вод. В этом случае были проведены длительные эксперименты. Методика их проведения описана выше.

Исследования по использованию монтмориллонита в ультрафильтрационном процессе показали, что при очистке изучаемых вод коэф-

коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$  составляет 0,80 – 0,95 (рис. 3, кривая  $1'$ ), тогда как при такой же очистке, но без использования глинистого минерала, аналогичный показатель значительно ниже – 0,70 – 0,80 (кривая  $1$ ). В первом случае высокую степень очистки можно связать с образованием на поверхности исследуемой мембраны вторичной структуры, сформированной как из частиц монтмориллонита, так и гидроксокомплексов  $\text{Co(II)}$ , которые образуются в условиях проведения экспериментов [24].

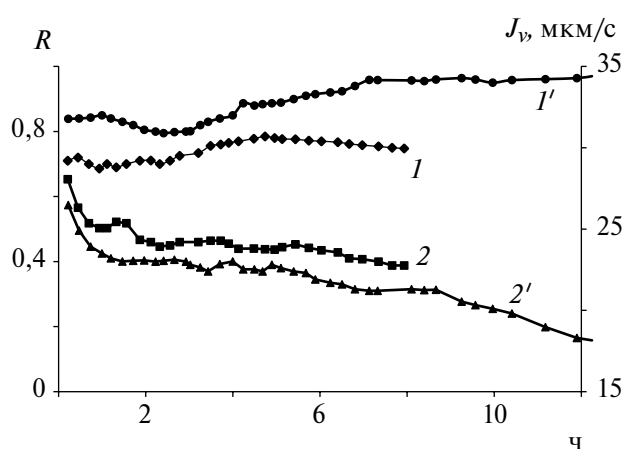


Рис. 3. Изменение коэффициентов задерживания  $\text{Co(II)}$  мембраной УПМ-20 ( $1, 1'$ ) и трансмембранного потока ( $2, 2'$ ) при фильтрации систем, которые содержали кобальт ( $1, 2$ ) или кобальт и монтмориллонит ( $1', 2'$ ).

В отсутствие монтмориллонита слой формируется собственно лишь из гидроксокомплексов  $\text{Co(II)}$ , поэтому коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$  в этом случае значительно ниже.

Трансмембранный поток в процессе УФ-очистки вод, содержащих кобальт, без монтмориллонита (см. рис. 3, кривая 2) уменьшился с 28,0 до 21,2 мкм/с. При использовании же глинистого минерала (кривая 2') этот показатель уменьшился с 26,5 до 18,1 мкм/с. Изменение трансмембранного потока можно связать с образованием на поверхности мембраны-подложки УПМ-20 слоя из частиц монтмориллонита и гидроксокомплексов кобальта. Частицы монтмориллонита могут перекрывать устья пор данной мембраны, уменьшая таким образом трансмембранный поток и увеличивая коэффициенты задерживания.

Исследования с использованием монтмориллонита в НФ-очистке вод, содержащих кобальт, показали, что коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$  равен 0,99 (рис. 4, кривая  $I'$ ), однако без его использования аналогичный показатель был также высок – 0,98 (кривая  $I$ ). Высокую степень очистки можно связать (как и при УФ-очистке) с образованием на поверхности исследуемой мембраны вторичной структуры – динамической мембраны, сформированной как из частиц монтмориллонита, так и гидроксокомплексов  $\text{Co(II)}$ , которые образуются в условиях проведения экспериментов [24].

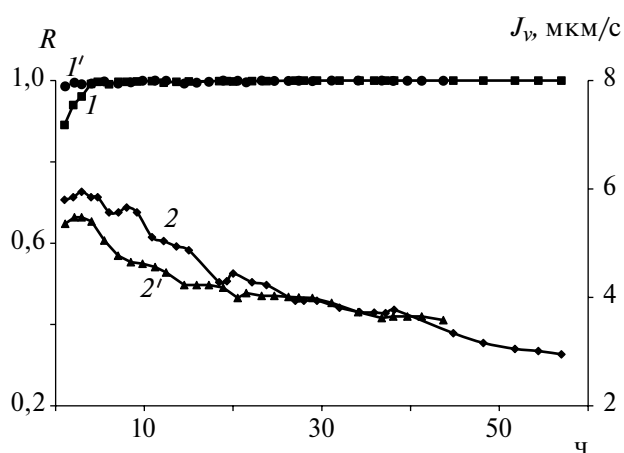


Рис. 4. Изменение коэффициента задерживания  $\text{Co(II)}$  мембраной ОПМН-П ( $I, I'$ ) и трансмембранного потока ( $2, 2'$ ) при фильтрации систем, которые содержали кобальт ( $1, 2$ ) или кобальт и монтмориллонит ( $I', 2'$ ).

Трансмембранный поток при НФ-очистке вод, содержащих кобальт, без монтмориллонита (см. рис. 4, кривая 2) уменьшился с 5,9 до 3,8 мкм/с. Использование же монтмориллонита (кривая 2') позволило этот показатель снизить с 5,2 до 3,0 мкм/с. Изменение трансмембранного потока можно связать с образованием на поверхности ОПМН-П слоя из частиц монтмориллонита и гидроксокомплексов кобальта. Частицы монтмориллонита могут перекрывать устья пор этой мембраны, уменьшая таким образом трансмембранный поток и увеличивая коэффициент задерживания.

**Выводы.** Показано, что введение полиэлектролитов в раствор, содержащий кобальт, приводит к увеличению коэффициента задерживания исследуемыми обратноосмотическими мембранами ОПАМ-КН и ОФАМ. Увеличение ионной силы раствора существенно влияет на

коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$  мембраной ОФАМ, уменьшая его. Добавление полиэлектролита в растворы, содержащие  $\text{Co(II)}$  и некоторые соли, несколько нивелирует негативное влияние ионной силы раствора на коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$ . Использование монтмориллонита в баромембранных процессах очистки вод, загрязненных  $\text{Co(II)}$ , является эффективным и перспективным, поскольку при очистке раствора, содержащего кобальт, как методом нанофильтрации, так и методом обратного осмоса получены высокие коэффициенты задерживания  $\text{Co(II)}$  (0,99 – 0,999). Наиболее эффективно применение монтмориллонита и в процессе УФ-очистки указанного раствора, поскольку коэффициент задерживания  $\text{Co(II)}$  в этом случае увеличивается от 0,75 до 0,95.

**Резюме.** Досліджено можливість використання поліелектроліту та глинистих мінералів у процесах баромембранної очистки вод, забруднених  $\text{Co(II)}$ . Визначений вплив іонної сили розчину на видалення  $\text{Co(II)}$  із забрудненої води методом зворотнього осмосу. Показано, що застосування монтморилоніту в баромембранних процесах очистки кобальтвмісних вод є ефективним та перспективним.

*A.P. Kryvoruchko, L.Yu. Yurlova*

## THE INFLUENCE OF DIFFERENT ADDITIVES ON BAROMEMBRANE PURIFICATION OF COBALT CONTAINING-WATERS

### Summary

We have studied the possibility of using of polyelectrolyte and clay minerals in the baromembranes purification processes of water contaminated by  $\text{Co(II)}$ . The influence of ionic strength on the removal of  $\text{Co(II)}$  from contaminated water by reverse osmosis was determined. It was shown that application of montmorillonite in baromembrane purification processes of cobalt containing water is an effective and promising.



## Список использованной литературы

- [1] *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2005. – 400 с.*
- [2] *Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. – Днепропетровск: Молодеж. экол. Лига приднепровья, 2000. – 61 с.*
- [3] *Павличенко А.В., Кроик А.А. // Наук. вісн. НГУ. – 2013. – № 5. – С. 93 – 99.*
- [4] *Серпокрылов Н. С., Вильсон Е. В., Гетманцев С. В., Марочкин А. А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. – М.: Изд-во асоц. строит. вузов, 2009. – 264 с.*
- [5] *Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. – М.: ДеЛи принт,, 2007. – 280 с.*
- [6] *Fu F., Wang Q. // J. Environ. Management. – 2011. – 92, N3. – P. 407 – 418.*
- [7] *Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H., Babel S. // Chem. Eng. J. – 2006. – 118, N 1/2. – P. 83 – 98.*
- [8] *Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B. // J. Environ. Management. – 2011. – 92, N 10. – P. 2355 – 2388.*
- [9] *Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E. // Chemosphere. – 2004. – 56, N 2. – P. 91 – 106.*
- [10] *Polat H., Erdogan D. // J. Hazard. Materials. – 2007. – 148, N 1/2. – P. 267 – 273.*
- [11] *Li X., Liu S., Na Z. et al. // Ecol. Eng. – 2013. – 60, November. – P. 160 – 166.*
- [12] *Barakat M.A. // Arab. J. Chem. – 2011. – 4, N 4. – P. 361 – 377.*
- [13] *Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T. Advanced membrane technology and applications. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 994 p.*
- [14] *Samper E., Rodriguez M., De la Rubia M.A., Prats D. // Separ. and Purif. Technol. – 2009. – 65, N 3. – P. 337 – 342.*
- [15] *Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. – М.: Изд-во асоц. строит. вузов, 2009. – 232 с.*
- [16] *Fane A.G., Tang C.Y., Wang R. // Reference Module in Earth Systems and Environ. Sci., from Treatise on Water Sci. – 2011. – 4. – P. 301 – 335.*
- [17] *Yurlova L.Yu., Kryvoruchko A.P. // J. Water Chem. and Technol – 2010. – 32, N 6. – P. 358 – 364.*
- [18] *Yurlova L.Yu., Kryvoruchko A.P., Dolenko S.O., Romaniukina I.Yu. //Ibid. – 2013. – 35, N 1. – P. 8 – 14.*

- [19] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 547 с.
- [20] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
- [21] *Tsapiuk E.A.* // J. Membrane Sci. – 1997. – **124**. – P. 107 – 117.
- [22] *Брык М.Т.* Енциклопедія мембран: У 2 т. – К.: Вид. дім "Києво-Могилян. акад.", 2005. – Т. 2. – 684 с.
- [23] *Kryvoruchko A.P., Atamanenko I.D., Yurlova L.Yu.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N 2. – P. 97 – 106.
- [24] *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 269 с.

Поступила в редакцию 01.04.2014 г.