

**В.Р. Водянка, А.С. Макаров, М.Н. Балакина,  
С.Д. Борук, Д.Д. Кучерук**

## **ПРИМЕНЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА В ПРОЦЕССАХ БАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

*Исследована возможность применения тиосемикарбазида как комплексообразователя при проведении баромембранной очистки растворов, полученных при химической обработке поверхности металлов. Концентрация  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в исходных растворах обусловлена стандартной предварительной очисткой сточных вод на уровне 70 мг/дм<sup>3</sup>. Обнаружено, что оптимальная концентрация комплексообразователя составляет 10 мг/дм<sup>3</sup>.*

**Ключевые слова:** баромембранная очистка, ионы, комплексообразование, коэффициент задерживания, нанофильтрация, степень извлечения, ультрафильтрация.

**Введение.** Загрязнение окружающей среды, например гидросферы, соединениями тяжелых металлов создает широкий спектр экологических проблем. Соединения тяжелых металлов, в первую очередь водо- и жирорастворимые, являются высокотоксическими веществами, аккумуляция которых в окружающей среде приводит к нарушению экологического равновесия и негативно влияет на условия жизни людей [1 – 3]. Значительная часть сточных вод с высокой концентрацией солей меди и железа образуется при проведении химической обработки поверхности металлических изделий.

Эффективная очистка вод как сбрасываемых в водоемы после использования, так и загрязненных природных перед их применением в быту или производстве является одной из важных и сложных социальных и технологических задач, решение которой возможно путем применения мембранных методов очистки. Повышение эффективности указанных методов возможно путем связывания ионов металла в комплексные соединения, имеющие меньшую подвижность и надежно фиксирующиеся на поверхности мембран или адсорбентов. Таким образом, применение комплексообразователей позволяет решить проблему не только сокращения количества соединений металлов, сбрасываемых со сточными водами, но и значительного снижения скорости их миграции в окружающей среде (в первую очередь, в грунте или донном иле) [4 – 8].

© В.Р. ВОДЯНКА, А.С. МАКАРОВ, М.Н. БАЛАКИНА, С.Д. БОРУК, Д.Д. КУЧЕРУК, 2011

Свойство образовывать с ионами тяжелых металлов комплексные соединения, как показали проведенные нами исследования [9, 10], имеют производные тиосемикарбазида, что обусловило его выбор в качестве вещества-комплексообразователя.

Цель данной работы – исследование влияния комплексообразующих свойств тиосемикарбазида на параметры процесса баромембранной очистки сточных вод, образовавшихся при нейтрализации отработанных растворов химической обработки поверхности изделий из стали марки Ст10 и медных сплавов.

**Методика эксперимента.** В качестве комплексообразователя для ионов железа и меди в отработанных растворах использовали тиосемикарбазид:  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{CS} - \text{NH}_2$ . Получаемые комплексные соединения устойчивы только в кислой среде (при pH 2,3÷4) и при нейтрализации разрушаются. В спектрах поглощения исчезают линии, характерные для тиосемикарбазидных комплексов железа (pH 5,5÷6,5) и меди (pH 6,5÷7,5).

Влияние тиосемикарбазида на степень очистки определяли с помощью непроточной баромембранной ячейки путем принудительного фильтрования исходных растворов через мембрану. В опытах использовали мембраны "Владипор" (ЗАО "Полимерсинтез", г. Владимир, Россия):

- ультрафильтрационная композитная мембрана на основе ароматического полисульфонамида "Сульфон-4Т" марки УПМ-20;
- нанофильтрационная композитная полимерная мембрана на подложке из полиамида марки ОПМН-П.

Перед проведением измерений мембраны опрессовывали под давлением 2,5 МПа до достижения постоянных значений удельной производительности по дистиллированной воде.

Эффективность работы мембраны характеризовали двумя параметрами – коэффициентом задерживания  $R$  и ее удельной производительностью  $I_v$ . Как известно [7], основными факторами, которые влияют на эти показатели, является рабочее давление, природа и концентрация очищаемого раствора [8].

Концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах определяли титриметрическим методом с погрешностью 0,5%. Она в таких растворах находится в диапазоне 60÷70 мг/дм<sup>3</sup>, что обусловлено предварительным разведением отработанных растворов и степенью их предварительной очистки. Тиосемикарбазид вводили в исследуемые растворы с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>, при этом получены оптимальные результаты очистки сточных вод. При более низких концентрациях комплексообразователя степень очистки ниже, а повышение концентрации не приводит к улучшению параметров процесса при увеличении стоимости его проведения.

**Результаты и их обсуждение.** Как показали исследования (рис. 1), при проведении ультрафильтрационной очистки повышение рабочего давления от 0,1 до 0,25 МПа сопровождается ростом коэффициентов задерживания ионов железа и меди за счет уплотнения образованного на мембранной поверхности слоя тиосемикарбазидных комплексов. В дальнейшем рост замедляется и, начиная с  $P = 0,75$  МПа, достигает значений, которые превышают 99%.

В интервале от 0,1 до 1,0 МПа удельная производительность мембраны УПМ-20 в обоих исследуемых случаях повышается более чем в 10 раз и носит линейную зависимость. Дальнейшее повышение давления сопровождается незначительным ростом удельной производительности за счет образования осадка на поверхности мембраны.

Проведенные эксперименты позволили определить условия ультрафильтрационной очистки растворов, содержащих ионы железа и меди, связанные в тиосемикарбазидные комплексы. Максимальные значения коэффициентов задерживания достигаются при давлении 0,75 МПа, последующее повышение давления нецелесообразно.

Исследование влияния исходной концентрации  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  на степень очистки показало (рис. 2), что в диапазоне от 5 до 70 мг/дм<sup>3</sup> удельная производительность мембраны УПМ-20 практически не изменяется и составляет  $\sim 0,2$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) для растворов, содержащих железо, и  $\sim 0,17$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) – для растворов, содержащих медь. Извлечение  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  во всех случаях составляет более чем 99,9% (таблица).

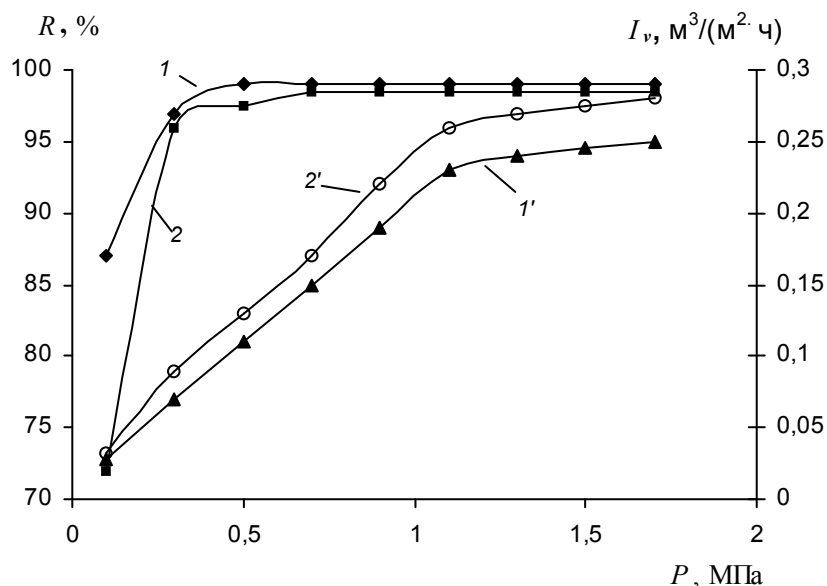


Рис. 1. Зависимость коэффициентов задерживания  $R$  (1 – ионов железа; 2 – ионов меди) и удельной производительности мембраны  $I_v$  (1' – по раствору, содержащему железо, 2' – по раствору, содержащему медь) от величины рабочего давления

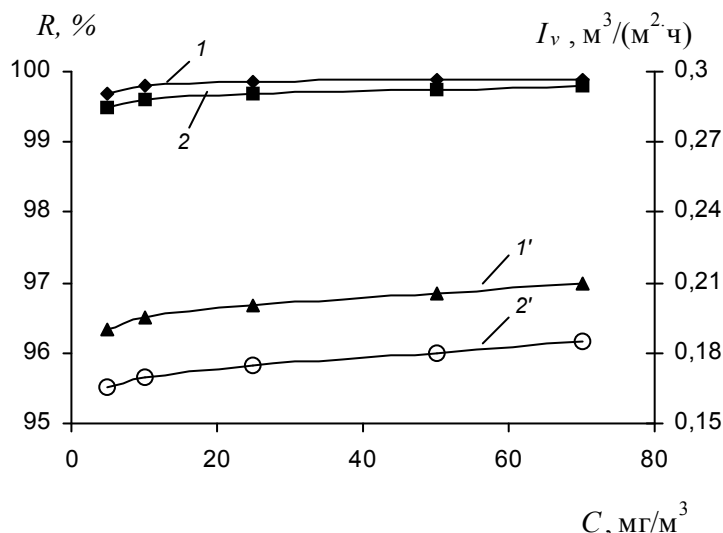


Рис. 2. Зависимость коэффициентов задерживания (1 – ионов железа; 2 – ионов меди) и удельной производительности мембраны УПМ-20 (1' – по раствору, содержащему железо, 2' – по раствору, содержащему медь) от концентрации ионов в исходных растворах при  $P=0,75$  МПа

Зависимость степени извлечения  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  от их исходной концентрации при проведении ультрафильтрационной очистки

Исходная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация после очистки, мг/дм <sup>3</sup>	
	$Fe^{3+}$	$Cu^{2+}$
5	0,000	0,030
10	0,070	0,010
25	0,075	0,0325
50	0,040	0,055
70	0,049	0,091

Важной динамической характеристикой работы мембраны является кинетика возрастания концентрации ионов в пермеате в зависимости от объема пропущенного через мембрану раствора. Этот параметр характеризуется степенью отбора пермеата – отношением величины потока пермеата  $Q_{\text{перм}}$  к общему потоку раствора  $Q_{\text{общ}}$ . По окончании процесса степень отбора составляет 100%. Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют, что коэффициенты задерживания ионов железа и меди практически не зависят от степени отбора пермеата и остаются близкими к 100%, даже при соотношении  $Q_{\text{перм}}/Q_{\text{общ}} = 96\%$ .

Зависимость коэффициента задерживания от степени отбора пермеата для обоих исследуемых растворов имеет одинаковый характер, но зависимости удельной производительности от указанного параметра, полученные для растворов, содержащих железо и медь, принципиально отличаются (рис. 3). При проведении очистки растворов, содержащих медь, производительность мембраны мало зависит от степени отбора пермеата и составляет  $\sim 0,18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ; содержащих железо – сопровождается резким снижением производительности мембраны. Первоначально производительность мембраны составляет  $0,17 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . При достижении значений степени отбора пермеата  $60 \div 70\%$  производительность снижается до  $\sim 0,027 \div 0,019 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , или на  $84 \div 88\%$ . Согласно принятым нормам мембрану необходимо очищать при снижении продуктивности на  $10 \div 15\%$  [11], т. е. в данном случае почти в первые же минуты работы мембраны.

Вероятно, при проведении ультрафильтрации растворов, содержащих медь, на поверхности мембраны образуется осадок со структурой, которая не мешает раствору проникнуть сквозь мембрану, или частицы осадка легко перемешиваются при фильтровании. При ультрафильтрации растворов, содержащих железо, снижение удельной производительности указывает на образование динамической мембраны [12].

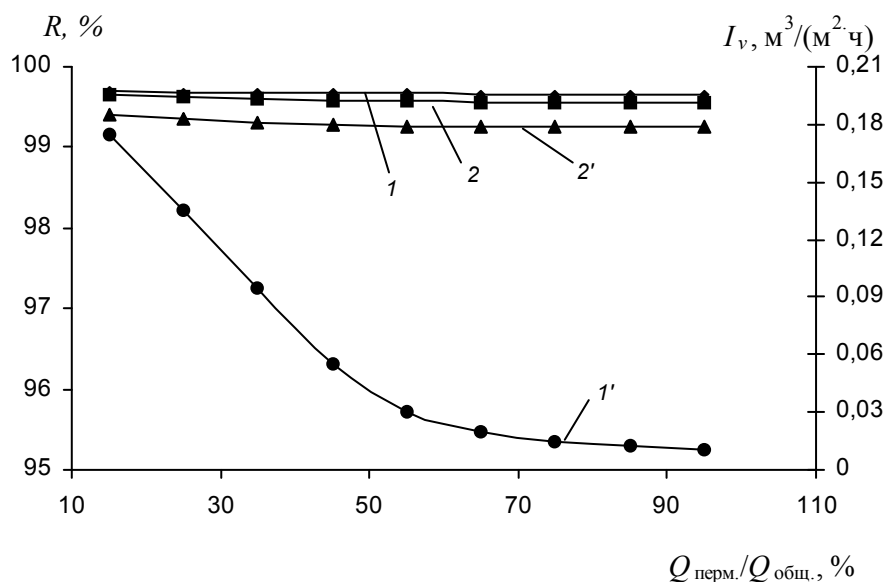


Рис. 3. Зависимость коэффициентов задерживания (1 – ионов железа; 2 – ионов меди) и удельной производительности мембраны УПМ-20 (1' – по раствору, содержащему железо, 2' – по раствору, содержащему медь) от степени отбора пермеата при  $P = 0,75 \text{ МПа}$

Как показали полученные результаты (рис. 4), при проведении ультрафильтрационной очистки коэффициенты извлечения ионов железа и меди практически не зависят от степени отбора пермеата и достигают почти 100% даже при максимальных значениях данного параметра.

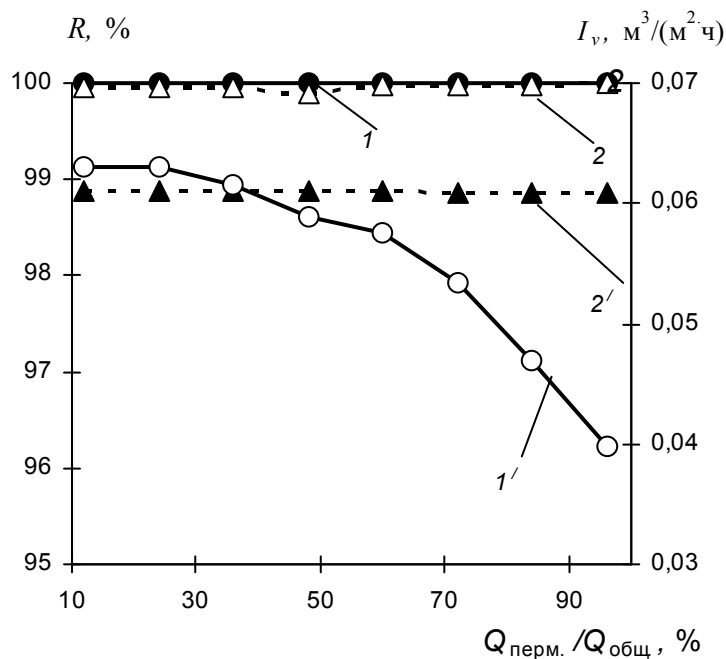


Рис. 4. Зависимость коэффициентов задерживания (1 – ионов железа; 2 – ионов меди) и удельной производительности мембраны ОПМН–П (1' – по раствору, содержащему железо; 2' – по раствору, содержащему медь) от степени отбора пермеата

Большое влияние на механизм процесса ультрафильтрации оказывает активная реакция среды (рН). Исходный раствор, содержащий железо, имеет значение рН 2,95; содержащий медь – 3,40, в то время как рН начала гидратообразования для растворимых соединений железа составляет 2,3, соединений меди – 5,5 [12]. Таким образом, ультрафильтрацию раствора, содержащего железо, проводили при рН 3, когда уже образовывались нерастворимые гидроксосоединения  $\text{Fe}^{3+}$ , которые создали на мембранной поверхности плотный слой осадка, что привело к снижению удельной производительности мембраны.

Проведенный расчет экспериментальных данных в координатах уравнений конвективного фильтрования [13] позволил определить механизм фильтрования растворов, содержащих железо (рис. 5). Кинетические характеристики каждого процесса характеризуются линейной зависимостью в соответствующих координатах. Данные расчетов показали, что в

течение первого часа фильтрование протекает с постепенной закупоркой пор многими частицами (см. рис. 5, а, кривая 1). В последующие 80 мин процесс фильтрования проходит по промежуточному механизму (кривая 2), на последнем этапе – с образованием осадка на поверхности мембраны (рис. 5, б).

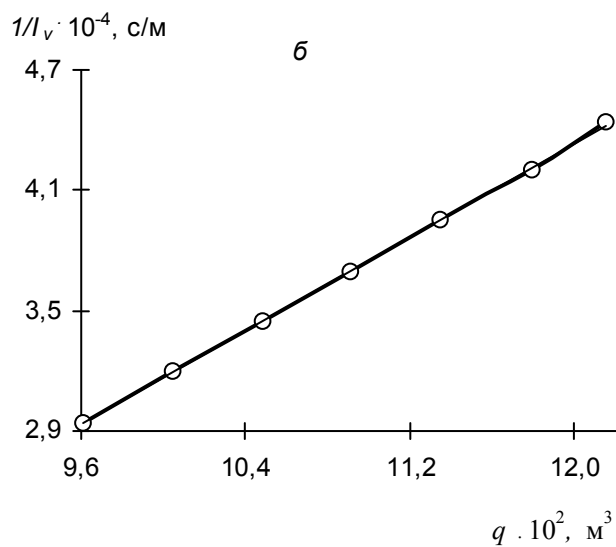
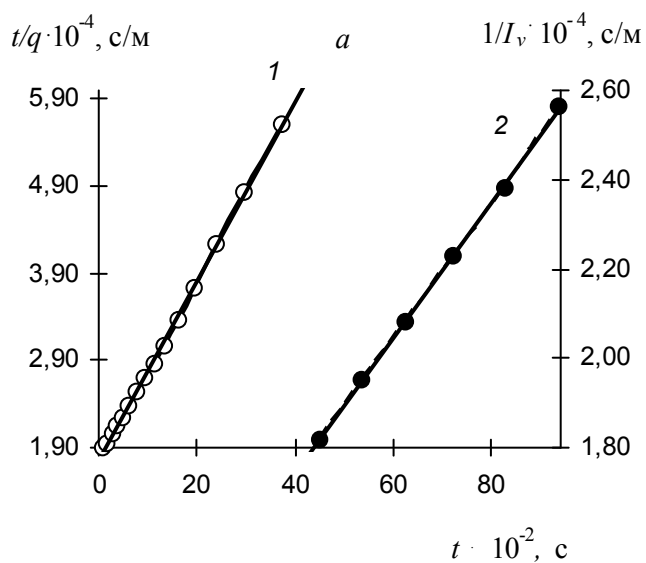


Рис. 5. Кинетические зависимости процесса ультрафильтрации раствора, содержащего железо, в координатах уравнений конвективного фильтрования (мембрана УПМ-20,  $P = 0,75$  МПа)

Следует отметить, что интенсивность роста общего сопротивления мембраны при увеличении количества отобранного фильтрата уменьшается с переходом от фильтрования с закупоркой каждой поры одной частицей к фильтрованию с постепенной закупоркой каждой поры многими частицами (см. рис.5, *a*, кривая 1), затем к фильтрованию промежуточного типа (кривая 2) и, в конечном итоге, к фильтрованию с образованием осадка на поверхности мембраны (см. рис.5, *б*). Закупорка пор при ультрафильтрации раствора, содержащего железо, делает этот процесс чрезвычайно неэкономичным, что обуславливает необходимость поиска другого метода очистки. Таким методом может быть нанофильтрация, которая является промежуточным процессом между ультрафильтрацией и обратным осмосом.

Нанофильтрация – баромембранный процесс разделения, в котором мембраны задерживают частицы и растворенные вещества размером  $> 2$  нм [14], что исключает попадание частицы гидроксосоединений в поры мембраны. Исследования проводили на мембране ОПМН-Н при  $P = 1,5$  МПа [15].

Как и при ультрафильтрационной очистке, удельная производительность мембраны ОПМН-П при фильтровании раствора, содержащего медь, остается практически постоянной и колеблется в пределах  $0,0608 \div 0,0610$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч). При очистке раствора, содержащего железо, производительность мембраны в зависимости от степени отбора пермеата снижается, хотя и не так резко, как в случае ультрафильтрации. Необходимость проведения очистки мембраны возникает при достижении степени отбора пермеата 72%.

Различия характера полученных зависимостей удельной производительности мембран от степени отбора пермеата для растворов, содержащих железо, при ультрафильтрации и нанофильтрации обусловлены меньшим размером пор нанофильтрационной мембраны. Размер частицы гидроксосоединений железа не позволяет им проникать внутрь пор, что подтверждают проведенные расчеты кинетических закономерностей процесса нанофильтрации по уравнениям конвективного фильтрования [13] (рис. 6).

Полученные данные свидетельствуют, что процесс фильтрования сопровождается образованием осадка на поверхности мембраны. Отложение осадка проходит в два этапа, что может быть обусловлено или заполнением первого слоя частицами гидроксосоединений железа и появлением второго, или участием двух видов осадкообразующих частиц – гидроксосоединений и тиосемикарбазидных комплексов железа.

Проведенные исследования указывают на целесообразность применения баромембранных методов очистки сточных вод от ионов железа и



меди. Для повышения эффективности процесса очистки необходимо проводить предварительное связывание ионов металлов в комплексные соединения. Очищенные растворы могут сбрасываться в городские канализационные сети или использоваться на предприятиях в системах замкнутого водоснабжения. При очистке растворов, содержащих медь, лучшие результаты достигаются при проведении ультрафильтрации, содержащих железо – нанофильтрации.

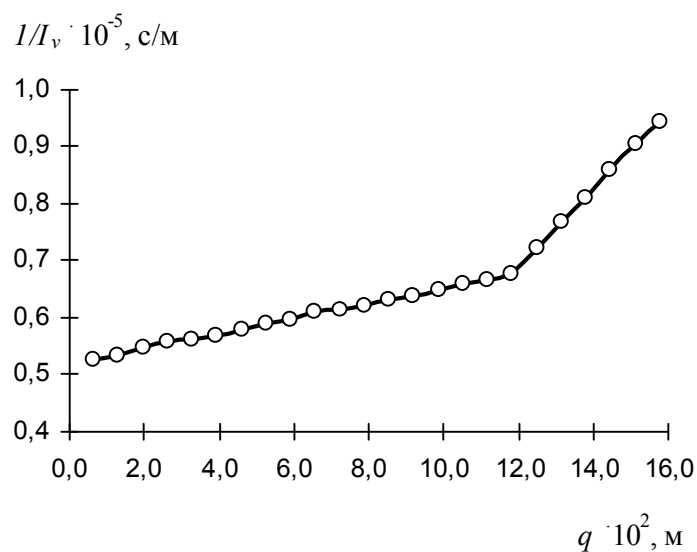


Рис. 6. Кинетические закономерности процесса ультрафильтрации раствора, содержащего железо, в координатах уравнений теории конвективного фильтрования (мембрана ОПМН-П)

Концентрации ионов железа и меди в очищенных растворах составляют соответственно 0,007 и 0,07 мг/дм<sup>3</sup>. Очищенный раствор можно не только вернуть в оборотный цикл на производстве, но и сбрасывать в городскую канализационную сеть.

С нашей точки зрения, наиболее экологически целесообразным, учитывая рН очищенных растворов, является повторное применение очищенной воды в технологическом процессе. Кроме сокращения выбросов отработанных растворов, это позволит сократить объемы кислот, необходимых для получения рабочих растворов.

Образовавшиеся после фильтрации концентрированные остатки, как показали проведенные исследования, можно очищать по стандартной схеме очистки сточных вод от ионов железа и меди.

**Выводы.** Таким образом, применение комплексообразователя тиосемикарбазида при проведении баромембранной очистки сточных вод от ионов железа и меди позволяет значительно сократить объемы сбрасываемых вод за счет возвращения в технологический цикл более 90% очищенной воды. Показано, что ионы  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  с тиосемикарбазидом образуют комплексные соединения при низких значениях рН, что дает возможность сократить объемы потребляемых предприятием кислот.

**Резюме.** Досліджена можливість застосування тиосемікарбазиду як комплексоутворювача під час баромембранного очищення розчинів хімічної обробки поверхні металів. Концентрація  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$  в вихідних розчинах забезпечувалась стандартною попередньою очисткою стічних вод на рівні 70 мг/дм<sup>3</sup>. Простежено, що сама оптимальна концентрація комплексоутворювача складає 10 мг/ дм<sup>3</sup>.

*V.R. Vodyanka, A.S. Makarov, M.M. Balakina, S.D. Boruk, D.D. Kycheryk*

## **USING OF THIOSEMICARBAZYDE IN THE BAROMEMBRANE WASTEWATER CLEENING TECHNOLOGIES**

### Summary

An effect of adding thiosemicarbazide (as an agent of complexing) to the compositions for the metal surface chemical treatment on effectiveness of the wastewater baromembrane cleaning has been investigated. Concentration of  $Fe^{3+}$  u  $Cu^{2+}$  ions in the source solutions was ensured by the standard preliminary wastewater treatment procedure (70 mg/dm<sup>3</sup>). The most optimal complexation agent content was found as 10 mg/dm<sup>3</sup>.

1. *Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочник.* – М.: Химия, 1989. – 368 с.
2. *Линник П.Н.* // Гидробиол. журн. – 1999. – **35**, №1. – С. 22 – 41.
3. *Обухов А.И.* / Почвоведение. – 1988. – №5. – С. 78 – 81.
4. *Муллер М.* Введение в мембранную технологию. – М: Мир, 1999. – 513 с.
5. *Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф.* Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. – Киев: УМК ВО, 1992. – 216 с.
6. *Брык М.Т., Цапюк Е.А.* Ультрафильтрация. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
7. *Свитцов А.А., Абылгазиев Т.Ж.* // Успехи химии. – 1991. – **60**, № 11. – С. 2463 – 2468.

8. *Брык М.Т., Кочкодан В.М.* // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 1. – С. 19 – 46.
9. *Борук С.Д., Кушнір В.М., Водянка В.Р.* // Тези доп. конф. "Домбровські хімічні читання 2005" (Чернівці, 21 – 23 вересня 2005 року). – Чернівці: Рута, 2005. – С. 55.
10. *Борук С.Д., Кушнір С.В., Водянка В.Р. та ін.* // Наук. вісн. Чернівець. ун-ту. – Чернівці: Рута, 2005. – С. 99 – 104.
11. *Обессоливание* воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
12. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы: Теория и расчет. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
13. *Фильтрование: теория и практика* разделения суспензий. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
14. *Дытнерский Ю.И., Жилин Ю.Н., Волчек К.А. и др.* // Хим. пром-сть. – 1984. – **8**. – С. 477 – 479.
15. *Полимерные мембраны "Владипор"*. – Владимир: ЗАО НТЦ "Владипор", 1999. – 23 с.

Нац. ун-т им. Ю. Федьковича МОН Украины,  
г. Черновцы;  
Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 13.07.2010