



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290845>

УДК 546.732:[66.081.63+678.7]

ПОЄДНАННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З МЕМБРАННОЮ ОЧИСТКОЮ ВОДИ ВІД ІОНІВ КОБАЛЬТУ(II)

Ірина РОМАНЮКІНА¹, Людмила ЮРЛОВА¹, Владислав ІВАЩЕНКО²

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
бульв. Вернадського, 42, м. Київ 03142, Україна

²Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського
просп. Берестейський, 37, м. Київ 03056, Україна

e-mail: ir.molekyla@gmail.com

Не дивлячись на те, що останніми десятиліттями якість наукових досліджень та їх кількість зростає, стан навколишнього природного середовища через його антропогенне забруднення лише погіршується. Незважаючи на зменшення потужностей промислового виробництва, спостерігається зростання рівня забруднення природних вод, як поверхневих, так і підземних. Тому, безперечно, проблема охорони водних об'єктів від забруднення різними типами хімічних речовин та сполук є досить гострою та актуальною.

Серед великої кількості органічних та неорганічних екоотоксикантів окрему велику групу складають важкі метали, які завдяки своїй високій здатності до розчинення можуть завдавати мутагенну та токсичну дію на усі об'єкти біосфери. Потрапивши у живий організм, важкі метали здатні накопичуватися у різних тканинах та органах, що може спричиняти їх дисфункцію [1, 2]. Джерелами забруднення важкими металами навколишнього природного середовища взагалі, а також водних об'єктів зокрема, залишаються такі галузі промисловості, як гірнична, металургійна, хімічна, гальванічна та ін. Існуючі методи очистки стічних вод цих виробництв від важких металів не завжди дають очікуваний ефект та можуть мати складнощі при експлуатації очисних споруд. А ті методи, які здатні забезпечити високий ступінь видалення важких металів зі стічних вод, часто потребують великих експлуатаційних витрат, що зазвичай є економічно недоцільним [3, 4].

Серед іонів важких металів одним з найбільш небезпечних є кобальт, ГДК у питній воді якого складає $< 0,1 \text{ мг/дм}^3$. Накопичення до 50 мг кобальту в організмі людини може викликати ретикулоцитоз, більшої кількості – незворотні токсичні ураження [5]. В природних водах сполуки кобальту перебувають у розчиненому і у зваженому станах, кількісне співвідношення між якими визначається рН середовища, температурою та хімічним складом води. В умовах, які характерні для природних поверхневих вод, кобальт існує у вигляді Co^{2+} , домінуючими формами Co(II) при $\text{pH} > 8$ залежно від концентрації є Co(OH)_3^- , CoOH^+ та Co(OH)_2 (див. рис. 1). У присутності окиснювачів у водних середовищах можливе існування в помітних концентраціях Co^{3+} [6]. Іони Co(II) все в більшій кількості потрапляють у природні водні джерела шляхом недостатньо очищених стічних вод підприємств атомної енергетики,

металообробки, гальванічного виробництва (в тому числі і внаслідок процесів кобальтування), а також через фільтрати полігонів твердих побутових відходів.

До основних методів очистки води від іонів кобальту відносяться реагентні, електрохімічні, іонообмінні, сорбційні та мембранні. Найбільш розповсюджені реагентні методи, пов'язані з хімічним осадженням малорозчинних сполук. Перевага цих методів – простота реалізації, проте у стоки в такому випадку потрапляють нові хімічні речовини, тобто відбувається вторинне забруднення, а отримані

осади мають великий об'єм [7]. Електрохімічні методи вилучення іонів кобальту та інших важких металів є передовими та високоефективними, вони дозволяють видалити цінні компоненти без використання хімічних реагентів шляхом впровадження досить простих та автоматизованих процесів. Але головний недолік цих методів – дуже висока вартість електроенергії. Використання процесів іонного обміну має свої обмеження. Їх більш інтенсивному поширенню перешкоджає обов'язкова попередня підготовка води (наприклад, вилучення завислих речовин, нафтопродуктів, іонів заліза, тощо) [8].

Сорбційний метод є досить поширеним та достатньо ефективним, особливо на стадії доочистки, та дає можливість видалення іонів кобальту до значень, менших за його ГДК. Найчастіше у якості сорбентів використовують активоване вугілля різних марок. Але часто вони мають високу вартість, що разом з необхідністю проведення регенерації відпрацьованого сорбента призводять до здорожчання очистки. Тому останні десятиліття стрімко розвивається новий напрямок в галузі очистки води – використання недорогих природних глинистих мінералів або відходів промислового та сільськогосподарського виробництва для створення селективних сорбентів, в тому числі і для вилучення іонів кобальту [9, 10].

Досить перспективними для вилучення іонів кобальту із забруднених вод є мембранні технології, які останнім часом отримали широке застосування в галузі водоочистки. З метою пошуку економічно раціональних та ресурсозберігаючих методів і технологій очистки забруднених іонами важких металів (у тому числі й кобальту) стічних вод вчені все частіше використовують можливості комбінації баромембранного розділення з іншими методами обробки забрудненої води (сорбцією, іонним обміном, міцелоутворенням, комплексоутворенням, тощо) [11, 12].

Розробка і впровадження нових технологій дозволять мінімізувати вплив забруднених стічних вод на навколишнє природне середовище, а їх якісна очистка збільшить об'єми води для повторного використання в технологічних циклах.

Мета даної роботи – розглянути можливість використання комбінованого методу для ефективною очистки забруднених вод від іонів Co(II) , що поєднує баромембранне розділення з комплексоутворенням.

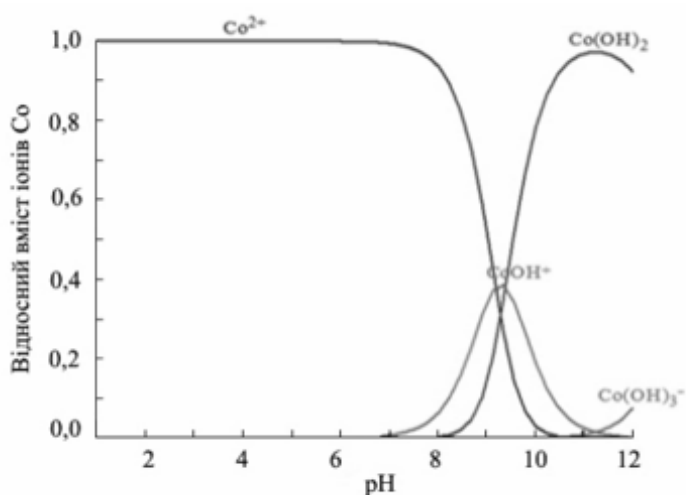


Рис.1 Діграма стану іонів кобальту в розчині в залежності від pH

Запропонований метод полягає в тому, що в кобальтвмісний розчин вводиться високомолекулярний поліелектроліт, який утворює з іонами кобальту міцні комплексні з'єднання великого розміру, що дозволяє затримувати їх на мембранах.

Дослідження проводилися в стандартній непроточній тупиковій комірці місткістю 1,0 дм³ при робочому тиску 0,2 МПа з інтенсивним перемішуванням розчину над мембраною за допомогою магнітної мішалки (≈ 300 об/хв) з використанням полімерної мембрани ОПАМ (низьконапірної зворотного осмосу) та більш продуктивної ультрафільтраційної мембрани УПМ-20. Діаметр пор використаних мембрани (за даними виробника) – 10 - 50 нм; товщина мембрани складає 0,3 мм. Мембрана представляє собою полімерну плівку на целюлозній основі. Зразки пермеату (об'ємом 0,04 дм³) відбиралися до досягнення стабільних значень коефіцієнтів затримання кобальту. Концентрацію металу в досліджуваних розчинах визначали фотометричним методом з використанням стандартної методики аналізу з нітрато-*R*-сіллю [13]. Після отримання експериментальних результатів було розраховано основні характеристики баромембранних процесів: коефіцієнт затримання *Co*(II) мембраною *R* та об'ємний потік крізь цю мембрану *J_v* [14].

У якості комплексоутворювачів використовували ПАА – поліакриламід з молекулярною масою 1500 та 10000; а також ПЕІ – поліетиленімін з розгалуженою будовою та молекулярною масою 2000 та 60000. Відомо, що дані полімери утворюють достатньо стійкі комплекси з іонами кобальту [15]. Полімери використовували марки «Sigma-Aldrich», США.

При роботі з застосуванням полімерної мембрани ОПАМ для очистки води від іонів *Co*(II) отримали достатньо високий коефіцієнт затримання – 0,930. При введенні у забруднені зразки ПАА та ПЕІ з різною молекулярною масою коефіцієнти затримання зростають до 0,999 (див. табл. 1). Але, зрозуміло, що показники об'ємного потоку крізь зворотноосмотичну мембрану є невисокими. Для зниження енерговитратності процесу очистки проведено дослідження з використанням ультрафільтраційної мембрани. Так, вдалося досягти коефіцієнта затримання іонів *Co*(II) 0,920 при об'ємному потоці, що дорівнює 7,5 дм³/м²*год.

Таблиця 1.

	Мембрана ОПАМ		Мембрана УПМ-20	
	<i>R</i>	<i>J_v</i> , дм ³ /м ² *год	<i>R</i>	<i>J_v</i> , дм ³ /м ² *год
<i>Co</i> (II) без добавок	0,930	0,44	0,215	9,0
<i>Co</i> (II)+ПАА ₁₅₀₀	0,970	0,43	0,800	8,5
<i>Co</i> (II)+ПАА ₁₀₀₀₀	0,999	0,41	0,880	7,6
<i>Co</i> (II)+ПЕІ ₂₀₀₀	0,980	0,42	0,850	8,0
<i>Co</i> (II)+ПЕІ ₆₀₀₀₀	0,999	0,40	0,920	7,5

Отримані результати свідчать про можливість успішного використання полімерних комплексоутворювачів в процесі мембранної очистки води, яка забруднена іонами *Co*(II). Так, високий ступінь очистки отримали для ПАА₁₀₀₀₀ та ПЕІ з різною молекулярною масою при роботі з мембраною ОПАМ; для ПЕІ₆₀₀₀₀ – з мембраною УПМ-20. Об'ємний потік крізь ультрафільтраційну мембрану суттєво вищий (порівняно зі зворотноосмотичною мембраною), тому варто підкреслити, що вибір мембрани залежить від завдання, яке треба вирішити в конкретному випадку (отримання високого ступеня очистки води від іонів *Co*(II) чи вищої продуктивності мембранного розділення).

Література:

1. Monisha, J., Tenzin, T., Naresh, A., Blessy B. M. and Krishnamurthy, N. B. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60 – 72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
2. Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R., Sadeghi, M. (2021). Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. *Frontiers in Pharmacology: Section Predictive Toxicology*, 12. doi: 10.3389/fphar.2021.643972.
3. Wang, Z., Luo, P., Zha, X., Xu, C., Kang, S., Zhou, M., Nover, D., Wang, Y. (2022). Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil. *Journal of Cleaner Production*, 379 (2), 134043. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134043.
4. Femina, C. C., Kamalesh, T., Kumar, P. S., Rangasamy, G. (2023). A critical review on the sustainable approaches for the removal of toxic heavy metals from water systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62, 22, 8575 – 8601. doi: 10.1021/acs.iecr.3c00709.
5. Leysens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F., Maes, L. (2017). Cobalt toxicity in humans – a review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, 387, 15, 43 – 56. doi: org/10.1016/j.tox.2017.05.015.
6. Linnik, P. N. and Nabivanets, B. I. (1984). The state of metal ions in natural waters. *Clean – soil, air, water*, 12, 4, 335 – 361. doi: org/10.1002/ahch.19840120402.
7. Quito, K. G., Huang, Y. H. and Lu, M. C. (2022). Recovery of cobalt and copper from single- and co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation. *Sustainable Environment Research*, 32, 31. doi: org/10.1186/s42834-022-00140-z.
8. Trus, I. M., Gomelya, M. D., Makarenko, I. M., Khomenko, A. S., Trokhymenko, G. G. (2020). The study of the particular aspects of water purification from the heavy metal ions using the method of nanofiltration. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 4, 117 – 123. doi: org/10.33271/nvngu/2020-4/117.
9. Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X. (2011). Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal*, 4, 19 – 31. doi: 10.2174/1876530001104010019.
10. Halysh, V., Trus, I., Radovenchyk, I., Gomelya, M. and Fleisher, H. (2020). *Complex technologies of water sorption purification from heavy metal ions*. Kyiv: Condor. [in Ukrainian]
11. Sain, D. (2020). A review of micellar enhanced ultrafiltration technique in the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Chemical Engineering Research Updates*, 7, 34 – 46. doi: org/10.15377/2409-983X.2020.07.5.
12. Fuks, L., Mi'skiewicz, A. and Zakrzewska-Kołtuniewicz, G. (2022). Sorption-assisted ultrafiltration hybrid method for treatment of the radioactive aqueous solutions. *Chemistry*, 4, 1076 – 1091. doi: org/10.3390/chemistry4030073.
13. Upor, E., Mohai, M. and Novak, G. (1985). *Photometric methods in inorganic trace analysis*. Budapest: Published by Akademiai Kiado.
14. Tsapiuk, E.A. (1997). Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one and two solutes. *Journal of Membrane Science*, 124, 107 – 117.
15. Ayalew, Z. M., Guo, X., Zhang, X. (2022). Synthesis and application of polyethyleneimine (PEI)-based composite/nanocomposite material for heavy metals removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, 100158. doi: org/10.1016/j.hazadv.2022.100158.