

УДК 628.16.069

**Вивчено процеси вилучення іонів міді з води методом флотації при застосуванні катіонних флокулянтів та сульфонолу в присутності іонів жорсткості. Показано, що алюмінат натрію забезпечує вилучення іонів важких металів з води**

**Ключові слова:** флотація, іони міді, алюмінат натрію

**Изучены процессы извлечения ионов меди из воды методом флоатации при использовании катионных флокулянтов и сульфанола в присутствии ионов жесткости. Показано, что алюминат натрия обеспечивает извлечение ионов тяжелых металлов из воды**

**Ключевые слова:** флоатация, ионы меди, алюминат натрия

**The processes extract copper ions from water by flotation using cationic flocculants and Sulphonole in the presence of hardness ions are studied. It is shown that sodium aluminate provides extraction of heavy metal ions from water**

**Keywords:** flotation, the copper ions, sodium aluminate

# ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ З ВОДИ ТЕПЛООБМІННИХ ЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ

**Т.О. Шаблій**

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра екології і технології рослинних полімерів  
Національний технічний університет України «Київський  
політехнічний інститут»

Контактний тел.:(044) 454 91 40; 066-123-35-42

E-mail: dsts1@ukr.net

## 1. Постановка проблеми

При експлуатації систем охолодження в промисловості та енергетиці відбувається забруднення води іонами міді внаслідок корозії мідних та латунних елементів теплообмінного обладнання. Концентрація іонів міді часто перевищує допустимі рівні при скиді продувочних вод в природні водойми. При попаданні в природні водойми іони міді включаються в трофічні ланцюги живлення. При цьому концентрація міді зростає при переході від нижчого рівня трофічного ланцюга до вищого на 2–3 порядки. Тому на сьогодні існують досить жорсткі норми по прийому стічних вод у водойми рибогосподарського призначення. Збільшення фонові концентрації по іонах міді при скиді стічних вод у таких водоймах допускається не більше ніж на 1 мкг.

Особливо гостро ця проблема стоїть на атомних електростанціях, де об'єми води в водооборотних системах охолодження значно більші в порівнянні з іншими об'єктами енергетики та промисловості.

Проблема ускладнюється тим, що концентрація іонів міді є дуже низькою (приблизно 50 мкг/дм<sup>3</sup>), а об'єми вод, що скидаються на продувку, можуть досягати 600000 м<sup>3</sup>/добу на одній станції.

Тому на сьогодні досить гостро стоїть проблема вилучення іонів міді з води в системах охолодження. Їх вилучення з води ускладнюється присутністю іонів жорсткості, концентрація яких досягає 4–6 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Ефективність очищення від іонів міді при цьому різко

знижується. За таких умов малоефективними будуть сорбційні методи очищення, так як обмінна ємність сорбентів залежить від концентрації компоненту і при низьких концентраціях ємність буде незначною. Враховуючи великі об'єми води, які утворюються на атомних станціях, об'єми відходів сорбентів будуть надто великими і проблеми по їх захороненню будуть не менш складними, ніж вилучення самих іонів з води.

Як більш ефективний можна розглядати варіант з використанням стадії пом'якшення води для систем охолодження, що дозволить перейти до замкнутих систем охолодження та до безпродувочного режиму роботи даних систем. Але в цьому випадку не можна допускати підвищення вмісту іонів міді в оборотних водах і в ставках охолоджувача вище норми, тому що це в значній мірі буде впливати на стан гідробіонтів ставка та підземні ґрунтові води, які можуть контактувати із ставком охолоджувачем. Тому і в випадку застосування стадії пом'якшення води проблема очищення від іонів міді при низьких концентраціях залишається.

## 2. Аналіз попередніх досліджень

Як відомо, метод флотації за своєю інтенсивністю та продуктивністю переважає більш відомі методи очищення, такі як відстоювання, фільтрування, екстракцію та ін. [1, 2]. Флотаційні камери можуть мати

великі розміри і можуть забезпечувати продуктивність понад 100000 м<sup>3</sup>/добу.

### 3. Постановка задачі

Метою даної роботи було вивчення процесів флоатаційного очищення низькоконцентрованих розчинів від іонів міді, визначення ефективності різноманітних комплексоутворювачів та реагентів при очищенні води від іонів міді, оцінка впливу солей жорсткості на процеси очищення води.

### 4. Методика досліджень

В роботі була використана флоатаційна пневматична установка. Ефективність процесу флоатації оцінювали за ступенем видалення іонів міді із стандартного розчину (Z, %) та ступенем переходу води в піну (β, %). В якості піноутворювача використовували сульфолон НП-3 з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>, як реагенти для зв'язування міді використовували поліетиленімін (ПЕІ), акватон, який є 30%-ним розчином полігексаметилполігуанідін гідрохлориду, діетилдітіокарбамін натрію (ДДКН), гексаціаноферат калію. Вилучення іонів міді проводилось як з дистильованої, так і з водопровідної води.

### 5. Виклад основного матеріалу

ПЕІ використовувався в дозах 2–10 мг/дм<sup>3</sup>, концентрація іонів міді змінювалась від 25 до 100 мг/дм<sup>3</sup>. Результати по очищенню води з використанням ПЕІ приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність ефективності флоатаційного вилучення іонів міді з водопровідної води від дози ПЕІ

Реагент	Доза реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм піни, см <sup>3</sup>	Концентрація іонів міді, мг/дм <sup>3</sup>		Z, %	β, %
			вихідна	залишкова		
ПЕІ; сульфолон	2;10	10	25	1.0	96.00	6.67
			11	35	2.0	94.29
		15	50	2.5	95.00	10.00
			8	75	3.0	96.00
		7	100	17.0	83.00	4.67
			5;10	10	25	2.5
	10	35			2.3	93.43
	10	50		2.0	96.00	6.67
		10		75	2.5	96.67
	10	100		7.0	93.00	6.67
		10;10		5	25	6.0
	7		35		4.0	88.57
	8		50	5.5	89.00	5.33
			5	75	6.0	92.00
	8		100	9.5	90.50	5.33

Як видно з табл. 1, ефективність вилучення міді є досить високою. Вже при дозі ПЕІ 2 мг/дм<sup>3</sup> ступінь вилучення міді досягає 83–96%. Кращі результати от-

римані при концентраціях міді 25–75 мг/дм<sup>3</sup>, при цьому ступінь очищення не нижче 94%. Ефективність очищення зростає при підвищенні дози ПЕІ до 5 мг/дм<sup>3</sup>. При подальшому підвищенні дози ПЕІ збільшення ефективності очищення не відмічено.

Слід зазначити, що в цілому з підвищенням дози ПЕІ до 5–10 мг/дм<sup>3</sup> ефективність очищення збільшується при концентрації міді 100 мг/дм<sup>3</sup> до 90–93%. У випадку використання композиції ПЕІ з сульфонолом ступінь переходу в піну не перевищує 3% і знижується з підвищенням дози ПЕІ. При дозі ПЕІ 5 мг/дм<sup>3</sup> досягається найвищий ступінь переходу розчину в піну – 7%.

Значно нижчою ефективність очищення від іонів міді була при вилученні її з дистильованої води. Очевидно, в водопровідній воді за вищих значень рН та в присутності іонів жорсткості значно ефективніше відбувається перехід іонів міді в нерозчинні сполуки та комплекси. В дистильованій воді за тих же умов і концентрацій ПЕІ максимальна ефективність вилучення досягала 70–72%, а залишкова концентрація іонів міді була не нижче 20 мг/дм<sup>3</sup>. Можливо це пов'язано з тим, що в дистильованій воді погіршується піноутворення, ступінь переходу в піну в даному випадку на рівні 2–3%, а за високих концентрацій ПЕІ досягає 7%.

Крім ПЕІ, як комплексоутворювач, в даній роботі використовувався ще акватон (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив акватону та гексаціаноферату калію на ефективність вилучення іонів міді з водопровідної води методом флоатації

Реагент	Доза реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм піни, см <sup>3</sup>	Концентрація іонів міді, мг/дм <sup>3</sup>		Z, %	β, %
			вихідна	залишкова		
1	2	3	4	5	6	7
Акватон; сульфолон	2;10	1	25	1.0	96.00	0.67
			1	35	1.5	95.71
		1	50	3.0	94.00	0.67
			1	75	6.5	91.33
		1	100	7.0	93.00	0.67
			5;10	1	25	1.5
	1	35			3.0	91.43
	1	50		1.0	98.00	0.67
		1		75	6.5	91.33
	1	100		8.5	91.50	0.67
		10;10		3	25	1.0
	3		35		1.5	95.71
2	50		1.5	97.00	1.33	
	5		75	2.5	96.67	3.33
5	100		5.0	95.00	3.33	
	Акватон; гексаціаноферат калію		2;10	1	25	3.0
2		35		3.5	90.00	1.33
1		50		4.0	92.00	0.67
0		75		3.5	95.33	0.00
Акватон; гексаціаноферат калію	2;10	1	100	6.5	93.50	0.67

**Продовження таблиці 2**

1	2	3	4	5	6	7
Акватон; гексаціаноферат калію; сульфонол	5;10;10	0	25	0.0	100.00	0.00
		1	35	2.5	92.85	0.67
		1	50	2.5	95.00	0.67
		1	75	4.0	94.67	0.67
		0	100	6.0	94.00	0.00
	10;10;10	2	25	0.0	100.00	1.33
		3	35	1.0	95.65	2.00
		3	50	2.0	96.00	2.00
		3	75	4.0	94.67	2.00
		3	100	7.0	93.00	2.00

Даний флокулянт забезпечує високу ефективність очищення від іонів міді з водопровідної води. Так, при дозі флокулянту 2 мг/дм<sup>3</sup> ступінь очищення складає 91–96% у всьому діапазоні використаних концентрацій міді. При цьому ступінь переходу води в піну не перевищував 1%. Це дуже важливо з точки зору утворення мінімальних об'ємів відходів в процесі очищення води. При подальшому підвищенні дози реагентів відмічено незначне підвищення ефективності очищення води і то не у всіх випадках. Але при цьому при дозі вищій 10 мг/дм<sup>3</sup> спостерігалось підвищення ступеню переходу в піну до 2-3%. Незначним був ефект даного реагенту при вилученні іонів міді з дистильованої води. В даному випадку ступінь очищення не перевищував 77%. Як і у випадку з ПЕІ, незначним було піноутворення, при концентрації акватону до 10 мг/дм<sup>3</sup> включно ступінь переходу в піну не перевищував 1% і лише при концентрації акватону 15 мг/дм<sup>3</sup> – 2%.

Для підвищення ефективності з використанням даного реагенту були застосовані композиції, які включали сульфонол, акватон та гексаціаноферат калію.

Як видно з табл. 2, включення в композицію гексаціаноферату калію забезпечує суттєве підвищення вилучення іонів міді, особливо при високих концентраціях міді у воді. При дозі акватону і гексаціаноферату калію по 10 мг/дм<sup>3</sup> та концентрації міді 25 мг/дм<sup>3</sup> було досягнуто повного вилучення іонів міді, при цьому ступінь переходу води в піну складав 1.33%. Використання такої композиції в дистильованій воді було малоефективним. В цілому це призводить лише до покращення піноутворення, а ступінь очищення не перевищував 54%.

Цікаво було застосувати як комплексоутворювач для вилучення іонів міді ДДКН, який використовується для утворення забарвлених комплексів при аналізі на мідь. Результати по застосуванню композицій на основі ДДКН при вилученні іонів міді приведені в табл. 3. В цьому випадку при дозі ДДКН 5 мг/дм<sup>3</sup> було досягнуто ступеню очищення 97%, при вихідній концентрації міді 100 мг/дм<sup>3</sup> залишкова концентрація складала 2.5 мг/дм<sup>3</sup>. При дозі ДДКН на рівні 10 мг/дм<sup>3</sup> було досягнуто повного вилучення іонів міді з води при її концентраціях 25 та 35 мг/дм<sup>3</sup>, а при вихідній концентрації 50 мг/дм<sup>3</sup> залишкова концентрація становила 1 мг/дм<sup>3</sup>, а ступінь очищення перевищував 97%. Слід відмітити, що у випадку повного очищення води при концентрації міді 25 мг/дм<sup>3</sup>, ступінь переходу в піну складав 0.67%. Це дуже непогані показники для методу пневматичної

флотації. При подальшому підвищенні дози ДДКН не забезпечувалось суттєвого підвищення ефективності очищення, так як і включення в композицію ПЕІ. Флотація з дистильованої води із застосуванням даного реагенту, як і в усіх інших випадках, була малоефективною.

Незважаючи на високу ефективність флотаційного очищення води від іонів міді в присутності іонів жорсткості перспектива використання даного методу при очищенні вод, що скидаються при пропуску систем електростанцій, є малоімовірною. Значно перспективнішим може бути вилучення іонів міді з води водоциркуляційних систем ТЕС, ТЕЦ та АЕС при реагентному пом'якшенні води.

**Таблиця 3**

**Вплив дози ДДКН на ступінь переходу в піну та на ефективність вилучення іонів міді з водопровідної води методом флотації**

Реагент	Доза реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Об'єм піни, см <sup>3</sup>	Концентрація іонів міді, мг/дм <sup>3</sup>		Z, %	β, %
			вихідна	залишкова		
ДДКН; сульфонол	5;10	2	25	4.0	84.00	1.33
		4	35	3.0	91.42	2.67
		3	50	1.0	98.00	2.00
		5	75	4.0	94.67	3.33
		5	100	2.5	97.50	3.33
	10;10	1	25	0.0	100.00	0.67
		5	35	0.0	100.00	3.33
		7	50	1.0	98.00	4.67
		10	75	1.0	98.67	6.67
		10	100	3.5	96.50	6.67

В цьому випадку, поряд з кондиціонуванням води, щодо осадковідкладення паралельно буде вирішуватись проблема очищення вод циркуляційних систем від іонів міді. Оскільки алюмінат натрію суттєво впливав на вилучення залишкових кількостей магнію та кальцію з води [3], то було цікавим визначити його вплив на ефективність вилучення іонів міді при пом'якшенні води. Тому було досліджено вплив алюмінату натрію на ефективність видалення іонів міді з води. Результати приведені в табл. 4.

Як видно з табл. 4, ефективність очищення зростає з підвищенням дози алюмінату натрію. Краще очищення відбувається при видаленні міді з водопровідної води. Але при дозі 1.0 мг-екв/дм<sup>3</sup> по алюмінату натрію досягнуто практично повного вилучення іонів міді як з водопровідної води, так із дистильованої води в усьому діапазоні концентрацій іонів міді. Очевидно, що вилучення іонів міді відбувається, як за рахунок гідролізу при підвищенні рН середовища, так і за рахунок утворення малорозчинних комплексів міді з алюмінатом. Про вплив гідролізу можна судити по результатам, отриманим при доведенні лугом рН до 6.0 – 9.0. Як видно з табл. 4, ступінь вилучення міді за рахунок гідролізу з водопровідної води при підвищенні рН з 6.0 до 9.0 зростає з 16.67 до 73.33%, а в дистильованій воді всього з 0.0 до 36.67%. Тому можна сказати, що в даному випадку глибоке очищення води

від іонів міді забезпечується утворенням нерозчинних комплексів з алюмінатом натрію.

## 6. Висновки

Таблиця 4

Вплив гідроксиду та алюмінату натрію на ефективність очищення води від іонів міді реакгентним методом

Реа-гент	Доза, мг-екв/дм <sup>3</sup>	рН		[Cu <sup>2+</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>			Z, %	
		I	II	початкова	залишкова		I	II
					I	II		
Na[Al(OH) <sub>4</sub> ]	0.50	6.90	8.00	25	1.5	6.0	94.00	76.00
		6.35	7.50	35	3.0	8.4	91.14	76.00
		6.35	7.10	50	4.5	12.3	91.00	75.40
		6.10	6.50	75	11.0	24.5	85.3	67.33
		5.95	6.50	100	23.0	47.5	77.0	52.50
	0.75	8.35	9.40	25	0.0	0.0	100.00	100.00
		8.05	9.10	35	0.0	0.5	100.00	98.57
		7.65	8.05	50	1.5	1.2	97.00	97.60
		7.15	6.90	75	5.0	4.0	93.33	94.67
	1.00	7.00	6.70	100	13.0	7.0	87.00	93.00
		8.69	9.65	25	0.0	0.0	100.00	100.00
		8.50	8.47	35	0.0	0.0	100.00	100.00
		7.90	7.95	50	0.0	0.0	100.00	100.00
		7.25	7.20	75	0.0	0.0	100.00	100.00
	NaOH	-	7.15	7.05	100	5.0	0.0	95.00
6.00			6.00	15	12.5	15	16.67	0.00
6.50			6.50	15	7.0	15	53.33	0.00
7.00			7.00	15	7.5	15	50.00	0.00
7.50			7.50	15	6.5	13.5	56.77	10.00
8.00			8.00	15	4.5	13.0	70.00	13.33
8.50			8.50	15	4.0	13.0	73.33	13.33
9.00	9.00	15	4.0	9.5	73.33	36.67		

I – кийівська водопровідна вода, II – дистильована вода

Вивчено процеси вилучення іонів міді з води методом флотації при застосуванні катіонних флокулянтів та сульфонолу в присутності іонів жорсткості. Показано, що при застосуванні флокулянтів в концентраціях 2-10 мг/дм<sup>3</sup> можна досягти ефективного очищення води від міді при ступені переходу води в піну 1.3 – 3.0%. На прикладі вилучення міді з води при її пом'якшенні, показано, що алюмінат натрію забезпечує повне вилучення іонів важких металів в діапазоні рН від 7.0 до 9.7 при використанні в дозах 0.5 – 1.0 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації металу від 0.780 до 3.125 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

### Література

- Гомеля М.Д., Шаблій Т.А. Вивчення ефективності коагулянтів та флокулянтів у процесах пом'якшення води // Екотехнології та ресурсосбереження. – 1999. - №6. – с. 60 – 64.
- Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов. Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Химия, 1985. – 352 с.
- Гомеля М.Д., Шаблій Т.О., Находько Ю.В. Пом'якшення води відпрацьованими лужними розчинами травлення алюмінію // Екотехнології та ресурсосбереження. – 1999. - №4. – с. 43 – 46.