

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук

В.П. МАЛІН, аспірант

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

В.М. ГАЛІМОВА, кандидат технічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ

КОНЦЕНТРУВАННЯ ІОНІВ МІДІ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЇЇ ДЕСОРБЦІЇ З КАТІОНІТІВ В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

Приведено результати досліджень по визначенню ефективності катіоніту DOWEX-МАК-3 та КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води за їх низьких концентрацій. Суттєвого підвищення ефективності вилучення іонів міді досягнуто при використанні іоніту в кислій та сольовій формі. Показано, що десорбція іонів міді ефективно проходить в кислому середовищі і практично не відбувається при обробці іоніту сольовим розчином.

Ключові слова: катіоніт, важкі метали, сорбція, обмінна ємність іоніту, регенерація, концентрування.

Приведены результаты исследований по определению эффективности катионита DOWEX-МАК-3 и КУ-2-8 при извлечении ионов меди из воды при их низких концентрациях. Существенного повышения эффективности извлечения ионов меди достигнуто при использовании ионита в кислой и солевой форме. Показано, что десорбция ионов меди эффективно проходит в кислой среде и практически не происходит при обработке ионита соевым раствором.

Ключевые слова: катионит, тяжелые металлы, сорбция, обменная емкость ионита, регенерація, концентрирования.

Results of researches on determination the effectiveness of DOWEX-МАК-3 and КУ-2-8 cation resin with removing copper ions from water from their low concentration are given. Significant efficiency removal of copper ions is reached using resin in acid and salt form. It is shown that the desorption of copper ions effectively passes in acidic environment and practically doesn't occur when handling resin salt solution.

Key words: cation exchanger, heavy metals, sorption, exchange capacity of the resin regeneration, concentration.

Останні десятиліття по всьому світу посилюються вимоги щодо захисту навколишнього середовища від різного роду забруднювачів, в тому числі і від важких металів, включаючи і іони міді. Забруднення важкими металами

призводить до накопичення їх в осадах і активному мулі станціях водоочистки, що призводить до накопичення твердих відходів, які неможливо утилізувати. Переробка їх на органічні добрива неможлива через наявність токсичних металів.

Висока токсичність при низьких дозах і здатність до накопичення в живих організмах пояснює зростаючу потребу до корекції змісту металів в стоках згідно всесвітнім нормам.

Основними джерелами надходження міді в природні води є стічні води хімічних, металургійних виробництв, стічні води підприємств добувної промисловості (шахтні води), стічні води атомних та теплових електростанцій, машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), сільськогосподарські стоки (мідьмістки добрива) [1, 78].

Основна функція оперативного моніторингу заключається в постійному спостереженні та контролі за станом навколишнього середовища за допомогою чутливих, надійних, простих та недорогих засобів контролю.

Метою роботи було визначення ефективності застосування слабокислотного катіоніту *DOWEX-МАК-3* та сильнокислотного катіоніту *KУ-2-8* для концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді в процесах пробопідготовки та встановлення ступеню десорбції іонів міді з катіоніту, що знаходиться переважно в кальцій-магнієвій формі.

Гарні результати отримано при використанні для вилучення іонів міді з води катіонітом *DOWEX-МАК-3* в динамічних умовах. В даному випадку проводили сорбцію на катіоніті в кислій та Na^+ -формі з розчинів міді у водопровідній воді при концентрації $1...30 \text{ мг/дм}^3$. При вилученні міді на іоніті в кислій формі відбувається суттєве пом'якшення води та значне зниження її лужності. При цьому, по мірі насичення іоніту іонами жорсткості залишкова концентрація міді зростає з 0 до $1,6 \text{ мг/дм}^3$ при початковій концентрації 30 мг/дм^3 . При сорбції на катіоніті в Na^+ -формі значно зростає ємність іоніту по іонам жорсткості – від 2771 г-екв/дм^3 для катіоніту в кислій формі до 4099 г-екв/дм^3 для іоніту в сольовій формі. При цьому ємність по іонах міді дещо знижується – від 836 г-екв/дм^3 до 824 г-екв/дм^3 . Лужність води при використанні катіоніту в Na^+ -формі практично не змінюється. Проте рН середовища при використанні іоніту в кислій формі зростає з $2,00...3,15$ до $6,35...6,36$ по мірі сорбції іонів жорсткості та міді.

Для катіоніту в сольовій формі відзначено зростання рН до $9,97...10,30$ із поступовим зниженням до $8,05...8,45$. Очевидно, що при використанні іоніту в кислій формі сорбція міді та іонів твердості відбувається лише за рахунок переходу гідрокарбонатів у вугільну кислоту, що розпадається на діоксид вуглецю та воду. Саме тому рН середовища не знижується нижче $2,8...3,1$. В іншому випадку при підкисленні води та зниженні рН нижче 2 слабокислотний катіоніт втрачає свої іонообмінні властивості за рахунок низького ступеню дисоціації карбоксильних груп.

В цілому, зниження рН середовища сприяє переходу іонів міді в воді в Cu^{2+} -форму, що сприяє кращому їх вилученню іонним обміном. З іншої сторони при низьких значеннях рН знижується здатність слабокислотного

катионіту до іонного обміну, як це було відзначено вище. Саме тому спостерігається зниження ступеню вилучення іонів жорсткості на катионіті в кислій формі (рис. 1) при високих значеннях ступеню вилучення іонів міді.

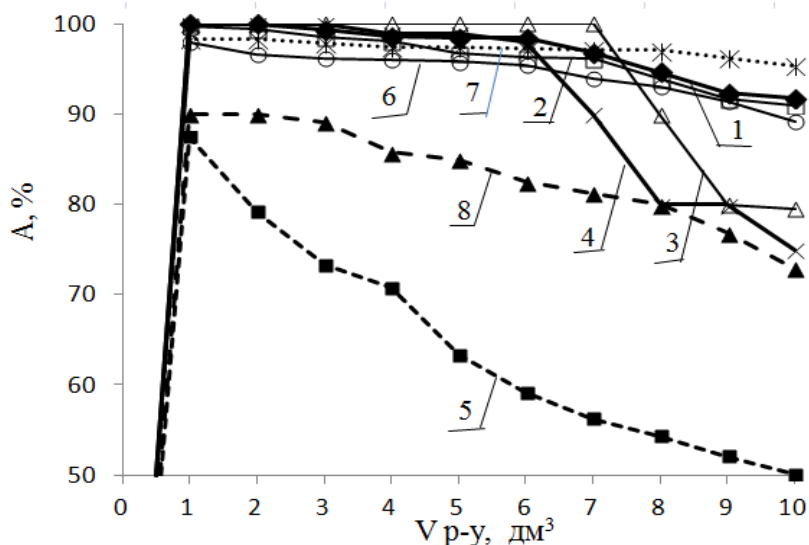


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення іонів міді (1;2;3;4) та іонів жорсткості (5;6;7;8) від пропущеного об'єму розчинів міді у водопровідній воді ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, рН = 7,81) ($C_{Cu} = 30$ (1;2;5;6); 2 (3;7); 1 (4;8) мг/дм³) через катионіт *DOWEX-МАК-3* в кислій (1;4;5;8) та Na^+ (2;3;6;7) формі ($V_i = 10$ см³)

Якщо порівняти еквівалентні співвідношення концентрацій іонів жорсткості у воді та співвідношення обмінних ємностей іоніту по даних іонах при їх вилученні в динамічних умовах при фільтруванні 10 дм³ розчинів міді у водопровідній воді через 10 см³ катионіту (табл.1), то можна побачити, що при використанні катионіту в Na^+ -формі ці співвідношення практично однакові як при концентрації міді 2 мг/дм³ так і при 30 мг/дм³. При використанні іоніту в кислій формі ці співвідношення відрізняються на 9 та 34% в сторону підвищення сорбційної ємності по міді. Ця тенденція посилюється при підвищенні концентрації іонів міді. Очевидно селективність іоніту по міді в слабкислому середовищі дещо вища за селективність по іонах жорсткості, (точніше по іонах магнію), в порівнянні із нейтральним або слаболужним середовищем.

Таблиця 1

Залежність відношення обмінної ємності (ОЄ) катионіту *DOWEX-МАК-3* ($V_i = 10$ см³) по іонах жорсткості та міді від співвідношення концентрацій даних іонів в водопровідній воді ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, рН = 7,8) при сорбції в динамічних умовах ($V_p = 10$ дм³)

№ п/п	[Cu], мг/дм ³	Форма іоніту	Ж/[Cu], мг-екв/мг-екв	ОЄ _ж /ОЄ _{Cu²⁺} , мг-екв/мг-екв
1	1,0	H ⁺	152,50	139,90
2	2,0	Na ⁺	76,20	77,97
3	30,0	H ⁺	5,08	3,33
4	30,0	Na ⁺	5,08	4,97

В цілому можна сказати, що ступінь вилучення міді в присутності іонів жорсткості на слабокислотному катіоніті *DOWEX-МАК-3* в динамічних умовах досить високий і зростає із зменшенням концентрації міді у воді.

Дуже важливим аспектом при іонообмінному концентруванні іонів крім сорбції є десорбція даних іонів при регенерації катіоніту.

При регенерації іоніту розчинами соляної кислоти (рис.2), було показано, що ефективність десорбції іонів міді зростає при підвищенні кислотності розчину за зростання питомої витрати реагенту (см^3 розчину на см^3 іоніту).

Ступінь десорбції іонів міді сягає 95,6-100,0 %. При кислотності розчину 3,6 г-екв/ дм^3 при мінімальній кількості сорбованої міді – 10,5 мг на 20 см^3 іоніту повної десорбції іонів міді досягнуто при об'ємі регенераційного розчину 120 см^3 . Концентрація іонів міді в ньому $87,5 \text{ мг/дм}^3$. При початковій концентрації міді при сорбції 1 мг/дм^3 та об'ємі розчину 10000 см^3 концентрація міді зростає у 87 раз при зменшенні об'єму у 83 рази. В цілому концентрація міді зростає більше як у 7000 разів. Цей ефект можна посилити при випаровуванні та висушуванні регенераційних розчинів, що при їх об'ємах $100 \dots 200 \text{ см}^3$ не складе значної проблеми. Проте необхідно визначити, чи буде ефективно відбуватися концентрування міді на іоніті при її вихідних концентраціях менших за 1 мг/дм^3 на 1,2,3 і більше порядків. Лише в цьому випадку метод буде мати практичне значення.

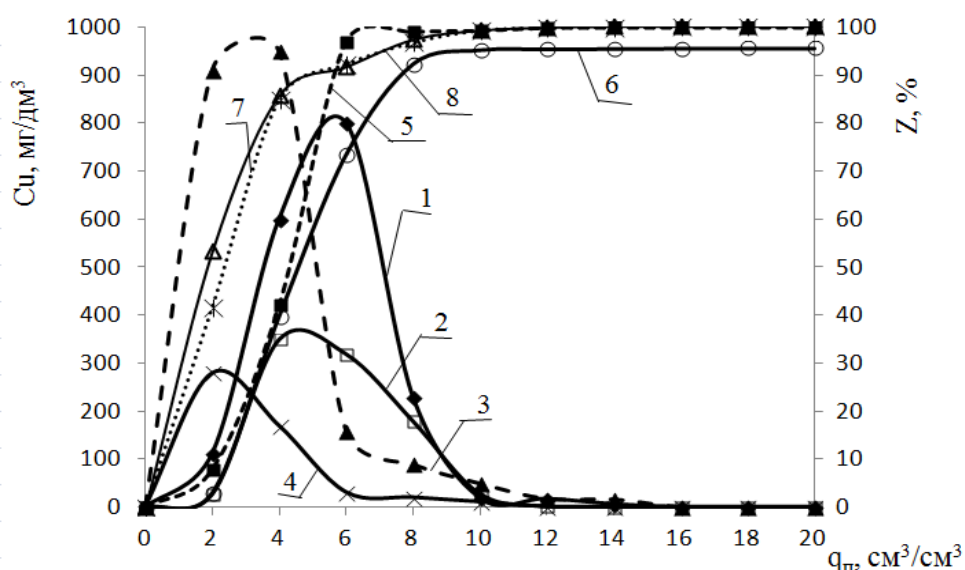


Рис. 2. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1;2;3;4), ступеню їх десорбції (5;6;7;8) від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти концентрацією $1,9 \text{ г-екв/дм}^3$ (1;2;5;6) та $3,6 \text{ г-екв/дм}^3$ (3;4;7;8) через катіоніт *DOWEX-МАК-3* в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) з кількістю сорбованих іонів міді, мг: 29,4 (1;5), 19,0 (2;6), 43,8 (3;7), та 10,5 (4;8)

Крім розчинів соляної кислоти для регенерації іоніту використали 10%-й розчин хлористого натрію (рис.3). Як і слід було сподіватися [2, 54] ефективність десорбції іонів жорсткості була досить низькою. Ступінь

десорбції не перевищувала 28% при питомій витраті розчину $12 \text{ см}^3/\text{см}^3$. І це тоді, коли обмінна ємність іоніту по міді сягала $2459 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$, а по іонах жорсткості всього $332 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$. Очевидно, що карбоксильні групи катіоніту утворюють більш стійкі сполуки з іонами міді, як з іонами кальцію і магнію і тим більше, як з іонами натрію.

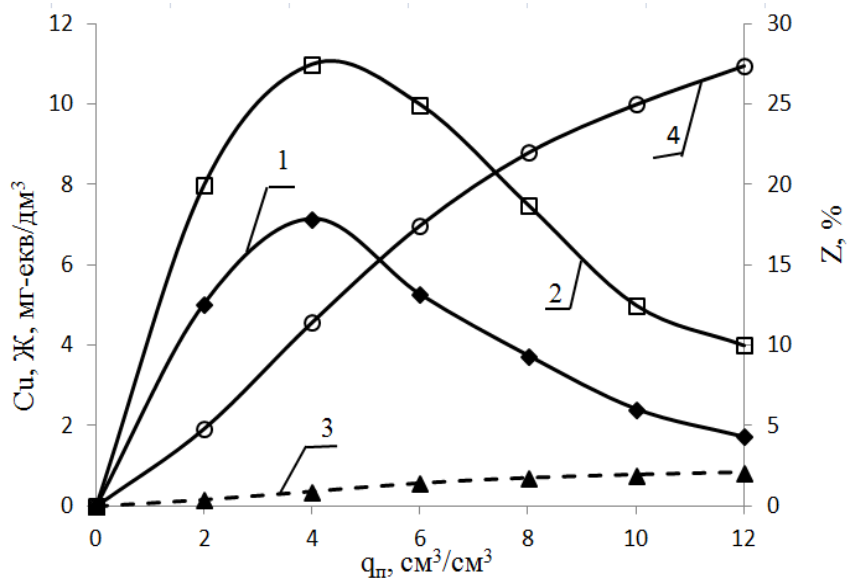


Рис. 3. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), іонів жорсткості (2), ступеню десорбції міді (3) та іонів жорсткості (4) від пропущеного об'єму 10% розчину NaCl через катіоніт DOWEX-МАК-3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} формі ($\text{ОДЄ}_{\text{Cu}^{2+}} = 2459 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, $\text{ОДЄ}_{\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}} = 332 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$)

Високу ефективність кислотної регенерації іоніту можна пояснити не селективністю по іонах H^+ , а переходом карбоксильних груп іоніту в кислому середовищі із дисоційованої в асоційовану форму із низькою здатністю до іонного обміну.

Очевидно, що в даному випадку при сорбції іонів міді можна використовувати слабокислотний катіоніт в Na^+ -формі незалежно від гідрокарбонатної лужності води та в H^+ -формі при достатній гідрокарбонатній лужності. Регенерацію іоніту доцільно проводити кислотними розчинами.

При фільтруванні розчинів сульфату міді у водопровідній воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 1; 30 \text{ мг}/\text{дм}^3$) через катіоніт в кислої формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) спостерігалось як значне пом'якшення води так і її очищення від іонів міді. При цьому мідь вилучалась повністю за початкової концентрації іонів міді $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$ в перших 3 дм^3 води, за концентрації $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ – в перших 4 дм^3 води. При цьому жорсткість води знижувалась до $0,08 \dots 0,28 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$. Ступінь очищення від іонів міді в 6 дм^3 води сягав $99,6 \dots 100,0\%$ незалежно від початкової концентрації іонів міді (рис. 4).

При подальшому фільтруванні води ступінь вилучення іонів міді знижується до $75,0$ та до $62,0\%$ (рис.4). В цілому ступінь вилучення міді в останніх пробах вищий при її вихідній концентрації $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$, в порівнянні із концентраціями 2 та $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$, і знижується із зменшенням концентрації.

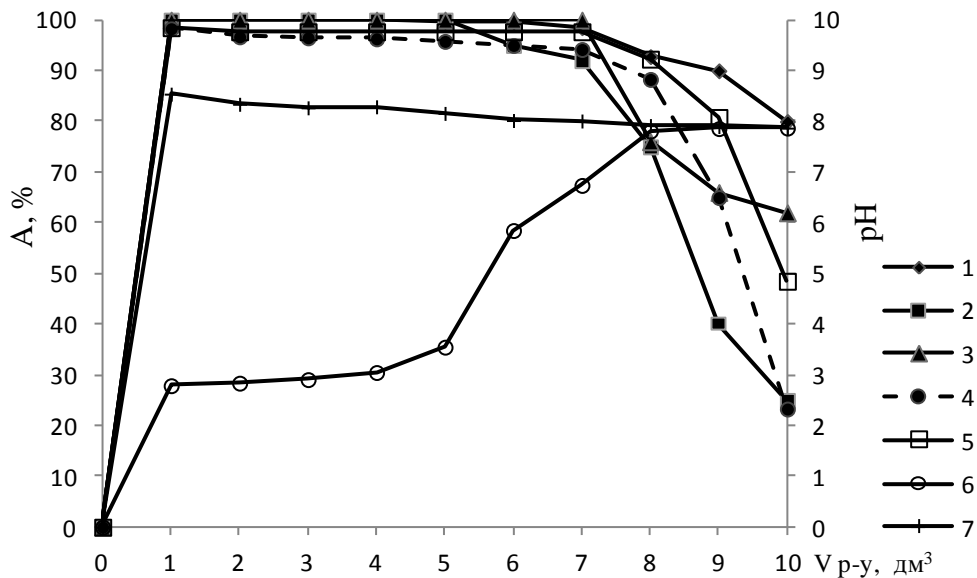


Рис. 4. Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3), іонів жорсткості (4; 5), та реакції середовища (6; 7) від об'єму пропущеної водопровідної води (Ж = 5,2 мг-екв/дм³, рН = 7,86) з концентрацією іонів міді 30 (1; 4; 6), 2 (3; 5; 7) та 1 (2) мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 (V_i = 20 см³) в Н⁺ (1; 2; 4; 6) та Na⁺ (2;7) формі

Це обумовлено тим, що в цілому ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням їх вмісту у вихідному розчині. В усіх випадках ефективність вилучення іонів міді знижується по мірі переходу іоніту з кислої або Na⁺ форми в Ca²⁺, Mg²⁺ форму.

Ємність іоніту по іонах міді при вихідній концентрації 30 мг/дм³ в водопровідній воді складає 520 мг-екв/дм³, при концентрації 2 мг/дм³ – 28,3 мг-екв/дм³, при 1 мг/дм³ – 16,3 мг-екв/дм³.

Тобто, перехід від кислої до сольової форми іоніту мало впливає на його ємність по іонах міді.

При проведенні сорбції на катіоніті в кислої формі рН розчину, по мірі його переходу з Н⁺ в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ – форму, зростає з 2,79 до 7,87. При використанні іоніту в Na⁺ формі рН в перших пробах піднімається до 8,54 і поступово знижується до 7,87.

Таким чином в динамічних умовах на катіоніті в Na⁺ формі можна повністю вилучити мідь з водопровідної води при співвідношенні об'єму води до об'єму іоніту 700.

Проте важливим у даному випадку є і ефективність десорбції іонів міді з іоніту.

Так як при контролі концентрації іонів важких металів в присутності іонів жорсткості доцільно використовувати метод полярографії, де проби готують в розчинах соляної кислоти, то для десорбції міді з іоніту були використані розчини НСІ з концентрацією 1,9 та 3,6 г-екв/дм³. Результати приведені на рис. 5.

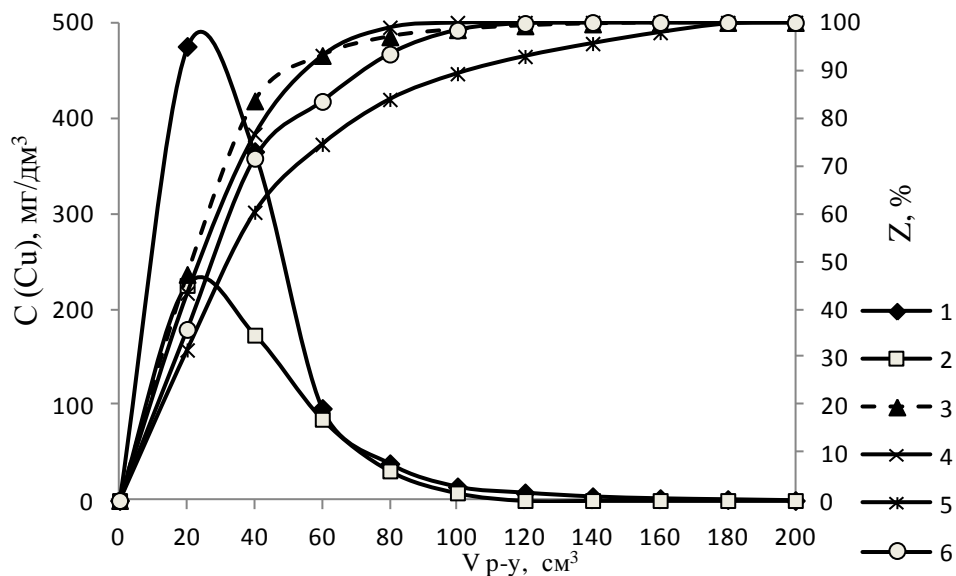


Рис. 5. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2), ступеню десорбції іонів міді (3; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 (1; 3; 5) та 3,6 (2; 4; 5) г-екв/дм³ при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ формі (V_i = 20 см³) (маса сорбованої міді 20,10 мг (1; 3; 5) та 10,38 мг (2; 4; 6))

При застосуванні даних розчинів кислоти досягнуто повної десорбції іонів міді та іонів жорсткості. Повної десорбції іонів міді при кислотності розчину 1,9 н досягнуто при пропусканні 160 см³ розчину через 20 см³ іоніту.

Питома витрата розчину 8 см³/см³.

В разі 3,6 н розчину кислоти повної десорбції міді досягнуто при питомій витраті розчину 5 см³/см³ (об'єм розчину – 100 см³). Концентрація міді після змішування всіх проб досягла 103,77 мг/дм³. Якщо врахувати, що в розчині, з якого виділяли мідь, її концентрація була 1 мг/дм³, то можна сказати, що в даному випадку досягнуто підвищення її концентрації більше як у 100 разів.

Таким чином, метод іонного обміну може бути перспективним для концентрування іонів міді в процесах пробопідготовки при контролі іонів міді в природних та стічних водах, що містять іони жорсткості.

Список літератури

1. Мороз Н.А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] // Пром. Теплотехника, 2005. Т.27, №2. С. 78-87.
2. Макаренко І.М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді // Вісник НТУУ "КНУ". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". 2014. №1(12). С. 54-59.

Надійшло до редакції 18.11.2016