

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук

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

Г.Г. ТРОХИМЕНКО, кандидат біологічних наук

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

О.В. ГЛУШКО, кандидат технічних наук

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

## **ВПЛИВ ІОНІВ ЖОРСТКОСТІ ТА ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХ СОРБЦІЇ НА КАТІОНІТІ**

*В роботі приведені результати досліджень сумісного іонообмінного вилучення іонів важких металів ( кадмію, нікелю, цинку та міді) з розчинів сульфатів даних металів сильнокислотним катіонітом КУ-2-8. Досліджено вплив концентрації іонів жорсткості, лужності та початкової концентрації іонів важких металів на перебіг процесів їх сорбції на катіоніті КУ-2-8. Вивчено процеси регенерації катіоніту від суміші катіонів важких металів розчином сірчаної кислоти.*

**Ключові слова:** іонний обмін, іони жорсткості, кадмій, мідь, нікель, цинк.

*В работе представлены результаты исследований совместного ионообменного извлечения ионов тяжелых металлов (кадмия, никеля, цинка и меди) из растворов сульфатов данных металлов сильнокислотным катионитом КУ-2-8. Исследовано влияние концентрации ионов жесткости, щелочности и начальной концентрации ионов тяжелых металлов на процесс их сорбции на катионите КУ-2-8. Изучена регенерация катионита от смеси катионов тяжелых металлов раствором серной кислоты.*

**Ключевые слова:** ионный обмен, ионы жесткости, кадмий, медь, никель, цинк.

*The results of studies of a compatible ion exchange extraction of heavy metal ions (cadmium, nickel, zinc and copper) from solutions of sulfates of these metals by strong-acid cation exchangers KU-2-8 are presented. The influence of the concentration of rigidity ions, alkalinity and the initial concentration of heavy metal ions on the course of sorption processes on cation exchangers KU-2-8 has been investigated. The processes of regeneration of cation exchanger from a mixture of heavy metal cations with a solution of sulfuric acid were studied.*

**Key words:** ion exchange, rigidity ions, cadmium, copper, nickel, zinc.

## Вступ

Проблема забезпечення водою є однією з головних у світі та в Україні, зокрема. Це пов'язано як із кількістю води, так і з її якістю в природних водоймах. Скидання стічних вод промислових підприємств, об'єктів теплоенергетики, шахтних вод призводить до забруднення природних вод [1, 24]. Необхідність очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять іони важких металів, не викликає сумнівів. Важкі метали відносяться до найбільш токсичних забруднювачів, які здатні до накопичення в живих організмах. При міграції по трофічних ланцюгах їх концентрація збільшується на 2-3 порядки при переході на наступний рівень трофічного ланцюга. Якщо врешті решт важкі метали потрапляють в організм людини і перевищують межі допустимої концентрації, то вони можуть викликати серйозні розлади здоров'я. Тому питання очищення промислових стоків від іонів важких металів є достатньо актуальним. Радикально вирішити його можна за рахунок впровадження замкнених циркуляційних систем водокористування на промислових підприємствах [2, 4796]. Перспективним напрямком є застосування іонного обміну. Проте недостатня ефективність та недосконалість процесів регенерації іонообмінних матеріалів, складність переробки отриманих фільтратів стали головною перешкодою поширенню іонного обміну в практиці очистки стічних вод від іонів важких металів.

### Постановка мети та завдань наукового дослідження

Як правило у стічних водах гальванічних виробництв зустрічаються суміші катіонів важких металів. Тому при вилученні даних іонів з гальваностоків іонообмінним методом та наступній електрохімічній переробці регенераційних розчинів отримують суміші металів. З іншої сторони відомо, що іоніт КУ-2-8 має меншу селективність по іонам  $Cd^{2+}$  ніж по іонам  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  і, в той же час, має значну селективність по іонам жорсткості, зокрема по  $Ca^{2+}$ . Тому важливо було вивчити дані процеси і оцінити перспективи розділення важких металів на іоніті в процесі сорбції.

Таким чином метою даної роботи було визначення ефективності сумісної сорбції іонів кадмію, цинку, міді та нікелю на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8, а саме можливості їх розділення в процесі сорбції та визначення ефективності десорбції різних катіонів важких металів та їх сумішей при обробці кислотою. Крім того доцільно було вивчити вплив іонів жорсткості на процес сорбції іонів важких металів на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- для оцінки можливостей іонообмінного розділення катіонів важких металів визначити їх взаємний вплив на сорбцію на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 при вилученні з водних розчинів - аналогів промивних вод гальванічних виробництв;
- на прикладі сорбції іонів міді з водопровідної води визначити вплив іонів жорсткості на селективність іоніту щодо іонів важких металів;

– визначити ефективність десорбції катіонів важких металів з іонітів при обробці розчинами сірчаної кислоти в залежності від типу сорбованих катіонів та їх співвідношення в сорбційному об'ємі.

### **Методи та об'єкти дослідження**

У роботі використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в  $Na^+$ - формі. Сорбцію вивчали в динамічних умовах шляхом пропускання розчинів, що містили суміші сульфатів іонів важких металів в різних комбінаціях. Концентрації іонів міді в суміші підтримували на рівні 31...35 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кадмію – 16...20 мг-екв/дм<sup>3</sup>, цинку – 14... 35 мг-екв/дм<sup>3</sup>, нікелю – 22...42 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Об'єм іоніту 10-20 см<sup>3</sup>. Витрата води в динамічних умовах через колонку іоніту діаметром 2 см становила 10...15 см<sup>3</sup>/хв. Регенерацію іоніту проводили 5% розчином сірчаної кислоти. Витрата регенераційного розчину – 1...3 см<sup>3</sup>/хв. В пробах очищеної води або регенераційного розчину за відомими методиками контролювали концентрацію міді, кадмію, цинку та нікелю, жорсткість та лужність води, рН середовища.

### **Результати досліджень**

Відомо, що сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 характеризується високою ємністю за катіонами, включаючи і катіони важких металів [3,82;4,11]. Даний катіоніт має високу ємність при використанні як у сольовій, так і в кислій формі. Це дозволяє використовувати даний катіоніт для вилучення важких металів у слаболужному, нейтральному та кислому середовищах.

Ефективно вилучає даний катіоніт із води іони важких металів із розчинів, що містять суміші металів (рис. 1, 2). Як показали дослідження ємність катіоніту по сумі катіонів кадмію та цинку, кадмію та нікелю, цинку та нікелю, кадмію та міді сягає ~2000 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При контролі концентрації окремо іонів міді та іонів інших металів було показано (рис. 2), що катіоніт КУ-2-8 має близьку ефективність за іонами міді, нікелю та цинку. Проте, за іонами кадмію іоніт має меншу селективність у порівнянні з іонами міді. Як видно з рис. 2 (крива 4) на першому етапі сорбції іони кадмію та міді поглиналися майже повністю. Це обумовлене тим, що ємність іоніту на даному етапі була не заповнена повністю. Проте, у подальшому, при пропусканні 800...1000 см<sup>3</sup> розчину мідь продовжувала сорбуватися, тоді як іони кадмію витіснялися з іоніту.

Це призвело до підвищення концентрації на вихідній кривій сорбції кадмію (крива 4) до 31...35 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що можливо лише за рахунок десорбції раніше сорбованих іонів кадмію, що витіснялись з іоніту іонами міді.

У подальшому, коли основна маса сорбованих іонів кадмію була витіснена, їх концентрація у вихідному розчині знизилась до початкового рівня – 18 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При цьому повна обмінна динамічна ємність іоніту за міддю сягала 1841 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

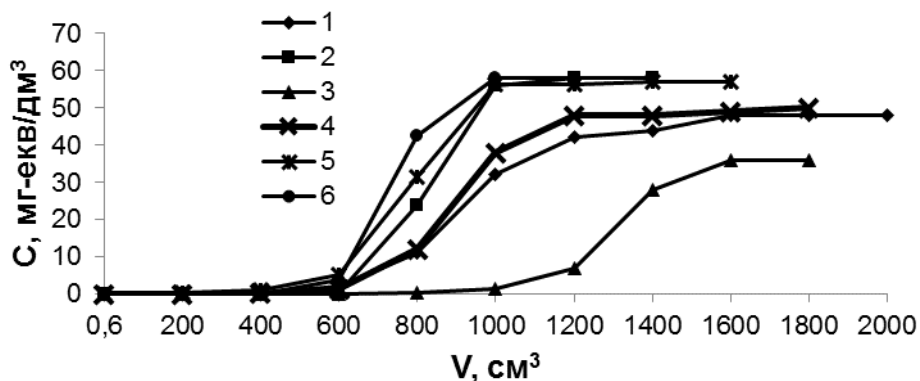


Рис. 1. Залежність вихідних концентрації кадмію та цинку (1), кадмію та нікелю (2), цинку та нікелю (3), кадмію та міді (4), міді та цинку (5), міді та нікелю (6) від пропущеного об'єму розчинів, що містять іони в концентраціях мг-екв/дм<sup>3</sup>: Cd<sup>2+</sup> – 18,0, Zn<sup>2+</sup>-30,0 (1); Cd<sup>2+</sup> – 16,0, Ni<sup>2+</sup> – 42,0 (2); Zn<sup>2+</sup> – 14,0; Ni<sup>2+</sup> – 22,0 (3); Cu<sup>2+</sup> – 32, Cd<sup>2+</sup> – 18,0 (4); Zn<sup>2+</sup> – 14, Cu<sup>2+</sup> – 33 (5); Cu<sup>2+</sup> – 32, Zn<sup>2+</sup> – 35 (6) (ПОДЄ, мг-екв-дм<sup>3</sup>: 1 – 2041; 2 – 1997; 3 – 2153; 4 – 2037; 5 – 2099; 6-2286) при фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup> формі ( $V_i = 20\text{см}^3$ )

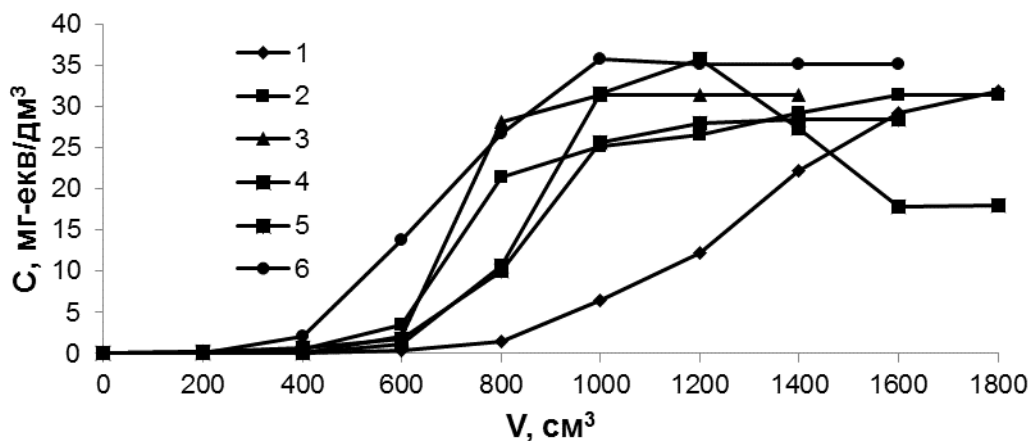


Рис. 2. Залежність вихідних концентрацій міді (1;2;3), кадмію (4), цинку (5) та нікелю (6) від пропущеного об'єму розчинів, що містять суміші іонів міді та кадмію (1;4), міді та цинку (2;5), міді та нікелю (3;6) в концентраціях, мг/дм<sup>3</sup>: Cu<sup>2+</sup> – 1016, Cd<sup>2+</sup> – 1012 (1;4); Cu<sup>2+</sup> – 1000, Zn<sup>2+</sup> – 933 (2;5); Cu<sup>2+</sup> – 1000, Ni<sup>2+</sup> – 1033 (3; 6), через катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі ( $V_i = 20\text{см}^3$ ). (ПОДЄ, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 1 – 1841; 2 – 1147; 3 – 955; 4 – 197; 5 – 952; 6 – 1332)

Проте, різниця у селективності катоніту КУ-2-8 за даними катіонами при досліджуваному діапазоні концентрацій була недостатньою для ефективного їх розділення у процесі сорбції.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 має значну селективність по іонам жорсткості, зокрема по Ca<sup>2+</sup> (і меншу селективність по іонам важких металів), важливим

було оцінити можливість сорбції іонів важких металів в присутності іонів кальцію.

Відомо, що за рівної селективності іонітів за різними іонами, головним чинником, що впливає на іонообмінне вилучення важких металів з води, є рівень їх концентрацій та вміст іонів жорсткості у воді. За низьких концентрацій іонів важких металів вилучення їх із води з високим рівнем жорсткості буде неефективним. Це ж стосується й іонів міді. Проте, при іонообмінному пом'якшенні води цілком можливе і вилучення іонів міді з води на слабокислотному катіоніті DOWEX-МАС-3 [5,55], хоча ємності іоніту за міддю будуть далекими від максимальних. Головним недоліком DOWEX-МАС-3 є те, що при використанні його при пом'якшенні води в кислій формі відбувається її підкислення. З одного боку, це забезпечує її повну декарбонізацію та високу стабільність щодо карбонатних відкладень. З другого – підкислена вода є корозійно-активною і не придатною для використання в більшості технологічних процесів. А використання катіоніту в сольовій ( $Na^+$ ) формі ускладнюється тим, що його переведення в  $Na^+$  форму при регенерації можливе лише при послідовній обробці розчином кислоти та луку [6,17], що не є технологічним.

В той же час високу ефективність при катіонному пом'якшенні води забезпечує катіоніт КУ-2-8 в  $Na^+$  формі. Як показали наші дослідження (рис. 3), даний катіоніт, поряд із пом'якшенням води, забезпечує досить ефективно вилучення іонів міді. І хоча він за іонами міді та іонами жорсткості має дещо меншу ємність у порівнянні зі слабокислотним катіонітом DOWEX-МАС-3, перевагою його є простота регенерації, доступність та відносно невисока ціна.

Дослідження показали, що катіоніт КУ-2-8 в  $Na^+$  формі забезпечує ефективно пом'якшення води в присутності іонів міді. Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) іоніту за іонами жорсткості склала 2947 мг-екв/дм<sup>3</sup>. За міддю його ємність склала всього 179 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Проте в усіх пробах концентрація міді після катіоніту не перевищувала 0,28 мг/дм<sup>3</sup> при початковій концентрації 5,3 мг/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що і за умов, коли іоніт перейшов в  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  форму він іще міг певний час сорбувати іони міді. Адже відомо, що даний іоніт сорбує іони міді у  $Ca^{2+}$  – формі [7,11]. Проте, за таких низьких концентрацій іонів міді до встановлення динамічної рівноваги за іонами міді потрібно було б пропускати десятки кубічних дециметрів води при об'ємі іоніту всього 10 см<sup>3</sup>. Даний дослід показує, що катіоніт КУ-2-8 сорбує іони міді з води навіть за її низьких концентрацій при жорсткості 4,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Доцільність застосування іонного обміну суттєво залежить від процесів регенерації іонітів та утилізації регенераційних розчинів. Про ефективність регенерації катіоніту КУ-2-8 в  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  формі можна судити за результатами наведених на рис. 4 та 5. Як видно з рис. 4 концентрації іонів важких металів у процесі регенерації знижуються з 400-600 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 54-64 мг-екв/дм<sup>3</sup> при зростанні кислотності з 0,47 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 1,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

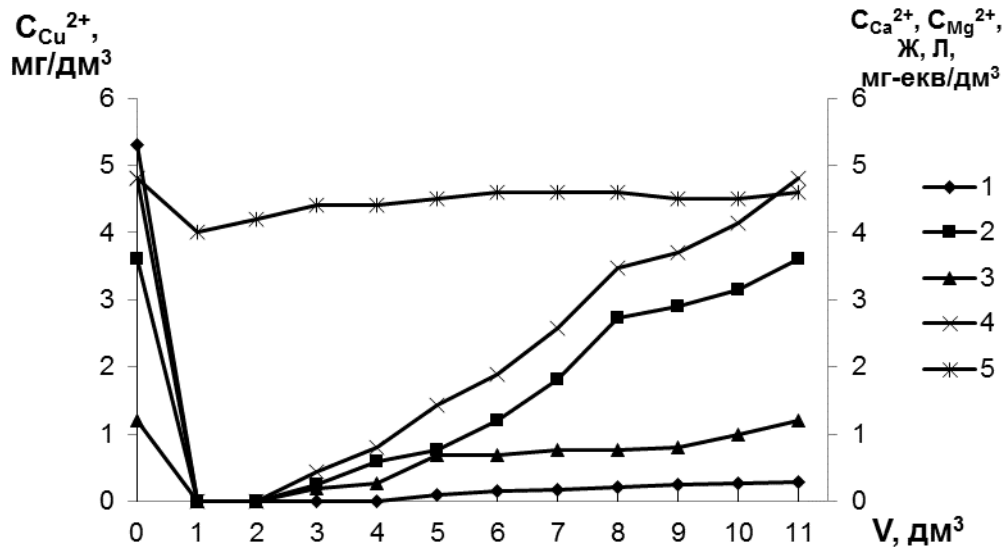


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації міді (1), кальцію (2), магнію (3), жорсткості (4), лужності (5) розчину міді у водопровідній воді (Ж = 4,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Ca</sub><sup>2+</sup> = 3,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>; C<sub>Mg</sub><sup>2+</sup> = 1,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>; Л = 4,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Cu</sub><sup>2+</sup> = 5,3 мг/дм<sup>3</sup>) від пропущеного об'єму розчину через катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup> формі (V<sub>i</sub> = 10 см<sup>3</sup>). (ПОДЄ<sub>1</sub> = 179 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДЄ<sub>2</sub> = 2262 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДЄ<sub>3</sub> = 685 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДЄ<sub>4</sub> = 2947 мг-екв/дм<sup>3</sup>)

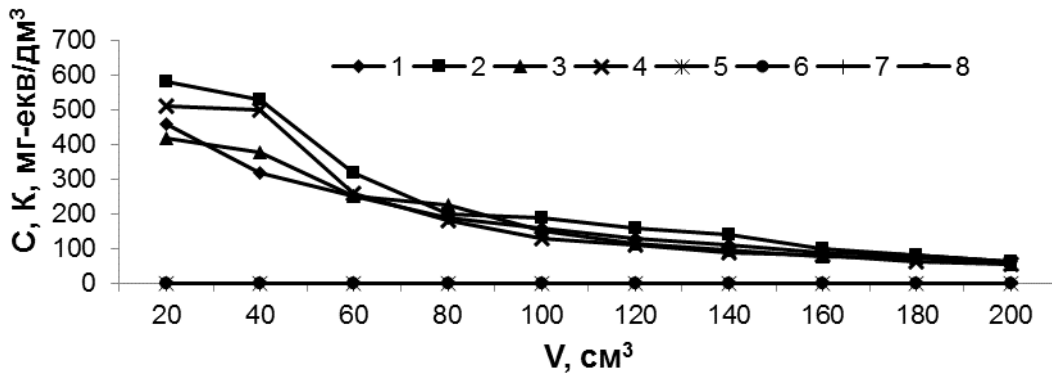


Рис. 4. Залежність концентрації іонів кадмію (1), цинку (2), міді (3), нікелю (4), кислотності розчинів (5,6,7,8) від пропущеного об'єму 5 % - го розчину сірчаної кислоти при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Cd<sup>2+</sup> (1;5), Zn<sup>2+</sup> (2;6), Cu<sup>2+</sup> (3;7), Ni<sup>2+</sup> (4;8) формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)

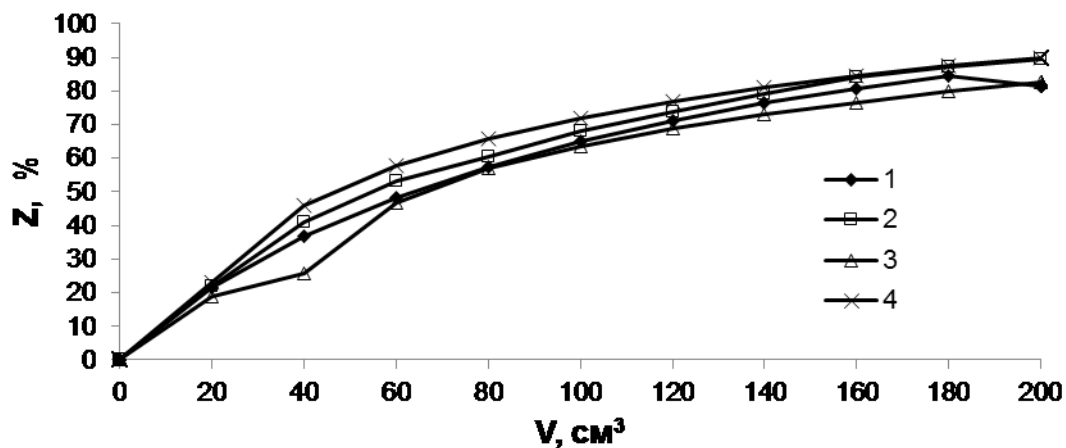


Рис. 5. Зміна ступеню десорбції кадмію (1), цинку (2), міді (3), нікелю (4) із об'ємом пропущеного регенераційного розчину (5%-ї  $H_2SO_4$ ) через катіоніт КУ-2-8 в  $Cd^{2+}$  (1),  $Zn^{2+}$  (2),  $Cu^{2+}$  (3),  $Ni^{2+}$  (4) формі ( $V_i = 20\text{см}^3$ )

При використанні проб регенераційних розчинів з концентрацією 50...150 мг-екв/дм<sup>3</sup> повторно для регенерації на наступній стадії (~50% від використаного об'єму кислоти) і при застосуванні розчинів 5%-ї кислоти на другій стадії регенерації можна отримувати розчини важких металів із концентрацією 200... 300 мг-екв/дм<sup>3</sup> (10...20 г/дм<sup>3</sup>) із кислотністю ~1 г-екв/дм<sup>3</sup>. Це необхідно враховувати при виборі методу переробки відпрацьованих регенераційних розчинів.

У цілому, застосування 5% сірчаної кислоти дозволяє досягти ступеня регенерації катіоніту на рівні 80...90%. Цікаво відмітити, що при десорбції суміші іонів кадмію та цинку, кадмію та нікелю, цинку та нікелю при використанні 5%-го розчину сірчаної кислоти було досягнуто ступеня десорбції важких металів на рівні 96...99% (рис. 6).

При цьому кращі результати було отримано при десорбції іонів з іонітів, на яких було сорбовано, крім інших, іони кадмію.

Отже, суміші іонів важких металів при кислотній регенерації вимиваються з катіоніту КУ-2-8 не гірше, ніж з іонітів з сорбованим одним видом іонів.

Це підтверджують і результати, наведені на рис.7. У даному випадку показано, що краще з катіоніту КУ-2-8 десорбуються іони кадмію, цинку та міді, суміші міді з цинком та нікелем. Хоча в цілому ефективність регенерації була високою, а ступінь десорбції металів сягав 81...99%.

Слід відмітити, що різниця в селективності катіоніту КУ-2-8 за двозарядними катіонами важких металів була не настільки суттєвою, щоб їх можна було розділяти у процесі регенерації катіоніту. Це видно по кривих десорбції міді і кадмію (рис. 7, крива 1; 4). Мідь і кадмій вимивалися з катіоніту практично одночасно у кількостях, еквівалентних кількості сорбованих іонів.

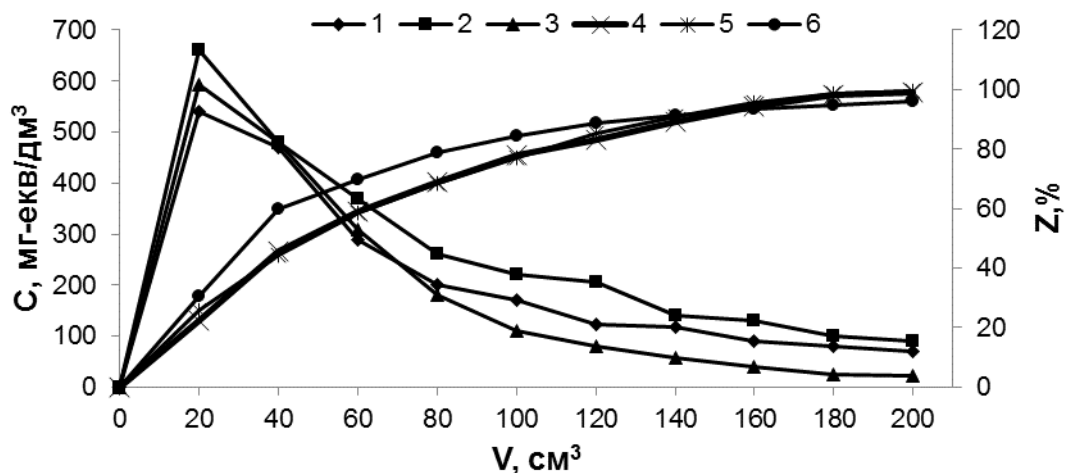


Рис.6. Залежність вихідної концентрації іонів кадмію та цинку (1), кадмію та нікелю (2), цинку і нікелю (3), ступеня регенерації катіоніту КУ-2-8 в  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (4),  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (5),  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (6) формі ( $V_i = 20\text{cm}^3$ ) від пропущеного об'єму 5%-го розчину сірчаної кислоти

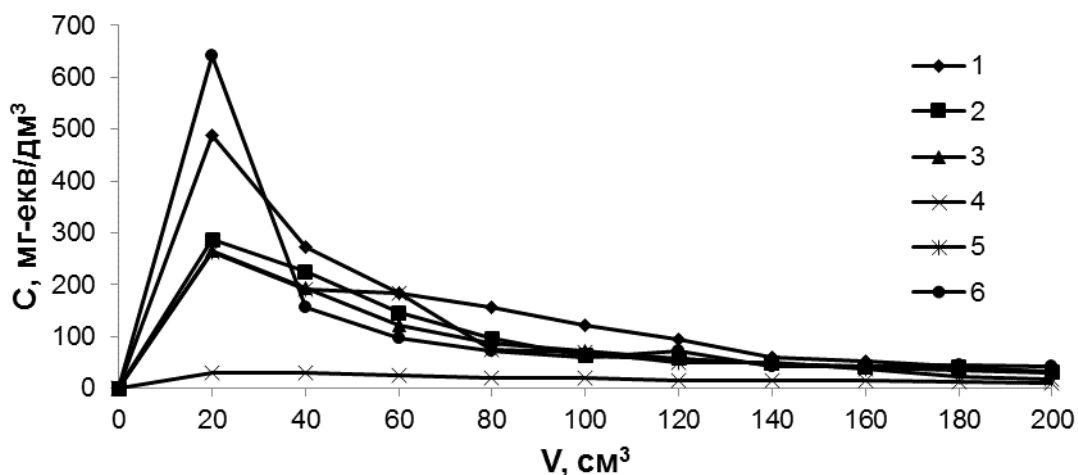


Рис. 7. Зміна вихідної концентрації іонів міді (1;2;3), кадмію (4), цинку (5) та нікелю (6) від пропущеного об'єму 5%-го розчину сірчаної кислоти через катіоніт КУ-2-8 в  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (1;4),  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (2;5) та  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (6) формі ( $V_i = 20\text{cm}^3$ )

### Висновки

1. Із приведених результатів видно, що катіоніт КУ-2-8 має вищу селективність по іонах  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в порівнянні з іонами  $\text{Cd}^{2+}$ . Проте в умовах концентрування важких металів на катіонітах, при очищенні гальваностоків досягнути ефективного розділення даних катіонів неможливо (на 1800 мг-екв сорбованих  $\text{Cu}^{2+}$  приходить близько 190 мг-екв сорбованих іонів  $\text{Cd}^{2+}$ ). Селективність іоніту по  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  приблизно однакова.

2. Показано, що іони кальцію за селективністю близькі до катіонів важких металів ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), тому при застосуванні іонообмінного



вилучення іонів важких металів із гальваностоків необхідно застосовувати знесолену або Na- катіоновану воду.

3. Іони важких металів сорбовані індивідуально, а також в сумішах з іншими катіонами важких металів ефективно десорбуються сірчаною кислотою незалежно від їхнього співвідношення в сорбційному об'ємі.

### Список літератури

1. Курцхалия И.С. Разработка технологического процесса очистки сточной воды гальванического производства / И.С. Курцхалия [и др.]. ГР.: Изв. АН Грузии. Сер. хим. 2005. № 1-2. С. 24-29.

2. Bosso S.T. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite / S.T. Bosso, I. Enzweiler Brazil: Instituto de Geociencias, UNICAMP, Campinas, SP, WaterRes, 2002. № 9. С. 4795-4800.

3. Гомеля Н.Д. Разработка экологически чистой технологии извлечения цинка из гальваносток / Гомеля Н.Д., Сагайдак И.С. // Перспективные направления развития экологии, экономики, энергетики: Сб. науч. ст. / ОЦНТЭИ. Одесса, 1999. С.81-85.

4. Сагайдак І.С. Локалізація та знешкодження стічних вод, забруднених сполуками хрому, кадмію та цинку / Сагайдак І.С. // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. К., 2000. С.11-12.

5. Макаренко І.М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді [Текст] / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КПУ» серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», 2014. №1 (12). С. 54-59.

6. Макаренко І.М. Застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 для стабілізаційної обробки води [Текст] // І.М. Макаренко, О.В. Глушко, В.В. Рисухін, В.П. Малін // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2012. №3/6 (57). С. 16-20.

7. Шаблій Т.О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем [Текст] / Т.О. Шаблій // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2010. №3/8 (45) С. 10-13.

Стаття надійшла до редакції 17.11.17