

МАКАРЕНКО І. М., асп.; НОСАЧОВА Ю. В., к.т.н., ас.; ІВАНЕНКО О. І., к.т.н., доц.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ОЦІНКА ВПЛИВУ ІОНІВ ТВЕРДОСТІ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ МІДІ

Вивчено сорбцію іонів міді та йонів твердості на сильнокислотному КУ-2-8 і слабокислотному Lewatit TP-207 катіонітах за динамічних і статичних умов. Показано, що слабокислотний катіоніт має обмінну ємність за іонами міді на рівні сильнокислотного катіоніту. Установлено, що за динамічних умов під час сорбування йонів міді у присутності йонів жорсткості обмінна ємність іонітів за іонами міді зменшується. При цьому більше зниження помічене для сильнокислотного катіоніту та йонів кальцію. За невисоких концентрацій іонів міді йони кальцію менше знижують ємність сильнокислотного катіоніту за іонами міді порівняно із слабокислотним, а за концентрацій понад 100 мг/дм³ більш селективним є слабокислотний катіоніт. Установлено, що сильнокислотний катіоніт ефективно регенерується розчинами хлориду й сульфату натрію, а слабокислотний – соляної кислоти.

Ключові слова: очищення води, іони міді, іони твердості, сорбція, катіоніти.

© Макаренко І. М., Носачова Ю. В., Іваненко О. І., 2014.

Постановка проблеми. Оборотну воду в основному використовують для відведення теплоти. Але, наприклад, на атомних електростанціях (АЕС) при організації оборотного водопостачання, попри використання корозійностійкого обладнання, концентрація йонів міді в воді на конденсаторах підвищується за один цикл на 7 мг/дм³. В окремих випадках концентрація міді під час скидання води на продувку перевищує гранично допустиму. Щоб вирішити цю проблему, можна застосовувати сорбенти. Проте за концентрації міді на рівні 50 мг/дм³ їхня ємність є недостатньою. Краще пом'якшувати воду оборотних систем безпосередньо на АЕС. Із балансу води й солей твердості нескладно визначити обсяг води, що потребуватиме пом'якшення. Але при цьому важливо ефективно видаляти йони міді, зокрема натрій-катіонуванням [1, 2].

Метою статті була оцінка ефективності сильно- та слабокислотних катіонітів із вилучення йонів міді в присутності йонів твердості.

Методи та об'єкти дослідження. Як сильнокислотний катіоніт використовували сульфований співполімер стиролу й дивініл бензолу КУ-2-8 у Na⁺-формі, як слабокислотний катіоніт – ситчастий полістирол із імінодіацетатними функціональними групами Lewatit TP-207 у Na⁺-формі. Катіоніт КУ-2-8 переводили в Na⁺-форму розчином хлориду або сульфату натрію (10 %), Lewatit TP-207 – розчином гідроксиду натрію (2 %). У кислу форму слабокислотний катіоніт переводили соляною кислотою (5 %). Його регенерація розчинами хлориду натрію була неефективною [4].

Мідь на катіонітах сорбували за динамічних і статичних умов. За динамічних умов використовували розчини міді з концентрацією йонів 500 і 1000 мг/дм³, за статичних – від 50 до 1000 мг/дм³. Розчини солей кальцію й магнію використовували в концентраціях 31,25 і 100 мг-екв/дм³. Ці розчини використовували окремо і в суміші з іонами міді. Концентрацію йонів міді визначали за методикою [5], іонів кальцію й магнію – за методом трилонометрії. За статичних умов об'єм розчинів становив 200 см³, іоніту – 5 см³. За динамічних умов використовували колонку діаметром 20 мм, об'єм іоніту становив 20 см³, витрата розчину – 15 см³/хв. Під час регенерації витрата регенераційного розчину становила 1 см³/хв.

Сорбували розчини, що містять іони міді та йони міді з іонами твердості. При цьому визначали, наскільки змінюється обмінна ємність іоніту за іонами міді в присутності іонів твердості.

Аналіз отриманих результатів. Використання концентрованих розчинів було обумовлене тим, що за високої ємності катіонітів це єдино можливий спосіб зменшити об'єми розчинів, що фільтруються крізь іоніт і скоротити тривалість експериментів. Проте використання концентрованих розчинів певною мірою вплинуло на результати експериментів. За високих концентрацій розчинів (500 і 1000 мг/дм³ за міддю; 16,00 і 31,25 мг-екв/дм³ за іонами кальцію й магнію) спостерігалася надеквівалентна сорбція цих іонів (табл. 1).

Використані катіоніти характеризуються досить високою повною обмінною динамічною ємністю (2400...3100 мг-екв/дм³) за іонами Mg²⁺ і Ca²⁺. При цьому ємність за іонами магнію є вищою, ніж за іонами кальцію. Це суперечить даним про те, що селективність катіоніту КУ-2-8 має бути вищою за іонами Ca²⁺. Це явище можна пояснити тим, що концентровані розчини CaCl₂ є більш кислими порівняно з розчинами MgSO₄ (кислотність зростає із збільшенням концентрації розчину CaCl₂). Тому за високих концентрацій CaCl₂ ємність катіоніту за іонами Ca²⁺ зменшується.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика іонітів КУ-2-8 і Lewatit TP-207

Іоніт	Іони	Концентрація йонів, мг-екв/дм ³	ПОДС за Cu ²⁺ , мг-екв/дм ³	Ступінь вилучення, %
КУ-2-8	Cu ²⁺	31,25	2214,8	98,6

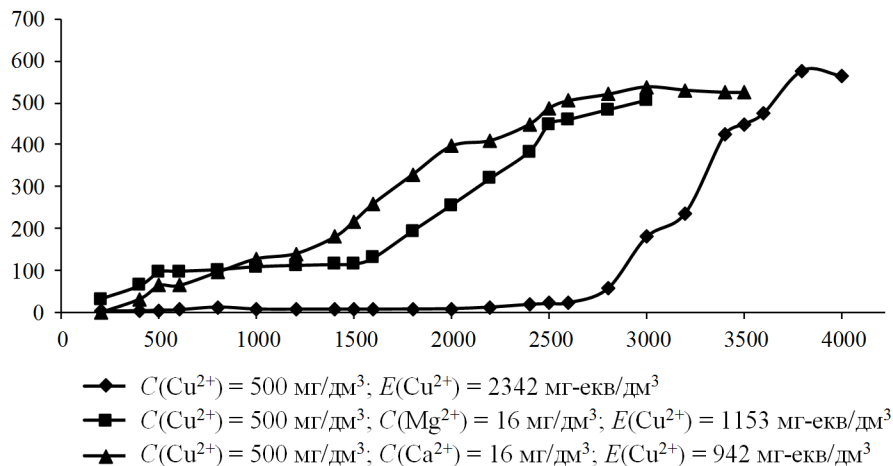
	Mg^{2+}	16,00	2342,0	98,7
		31,25	3112,0	99,5
	Ca^{2+}	16,00	2595,0	99,5
		31,25	2570,0	100,0
	суміш Cu^{2+} і Mg^{2+}	16,00	2475,0	99,8
		31,25	1035,9	100,0
		31,25	1035,9	100,0
	суміш Cu^{2+} і Ca^{2+}	16,00	1153,0	100,0
		16,00	1153,0	100,0
		31,25	1006,3	100,0
		31,25	1006,3	100,0
			16,00	942,0
16,00			942,0	100,0
16,00			942,0	100,0

Продовження табл. 1

Іоніт	Іони	Концентрація йонів, мг-екв/дм ³	ПОДС за Cu^{2+} , мг-екв/дм ³	Ступінь вилучення, %
Lewatit TP-207	Cu^{2+}	31,25	2165,0	96,2
		16,00	2353,0	100,0
	Mg^{2+}	31,25	2230,0	100,0
		16,00	2150,0	98,2
	Ca^{2+}	31,25	2300,0	100,0
		16,00	1650,0	42,0*
	суміш Cu^{2+} і Mg^{2+}	31,25	1537,0	100,0
		31,25	1537,0	100,0
		16,00	1440,0	100,0
	суміш Cu^{2+} і Ca^{2+}	16,00	1440,0	100,0
		31,25	1468,8	100,0
		31,25	1468,8	100,0
		16,00	1182,8	100,0
		16,00	1182,8	100,0

* Після регенерації розчином NaCl (10%).

Імовірно тому ж повна обміна ємність катіоніту КУ-2-8 за йонами Cu^{2+} зменшується більшою мірою в присутності йонів Ca^{2+} , аніж Mg^{2+} (рис. 1). Проте в цьому випадку є очевидним більше зменшення ємності за йонами міді в присутності йонів кальцію, обумовлене більшою селективністю катіоніту КУ-2-8 за йонами кальцію порівняно з йонами магнію, тому що ці йони мають значно більший іонний радіус.



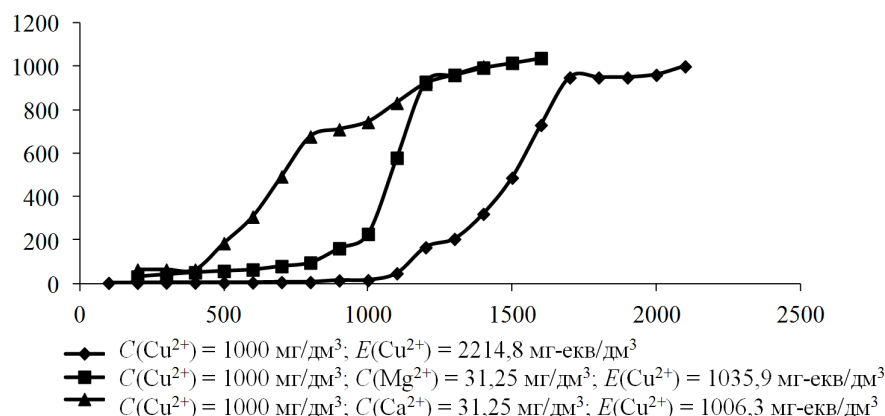


Рис. 1 – Залежність вихідної концентрації йонів міді, мг/дм³, від об'єму вихідного розчину, см³, пропущеного крізь катіоніт КУ-2-8 у Na⁺-формі

Поряд із сильнокислотним катіонітом КУ-2-8, селективнішим за йонами Ca²⁺ і Mg²⁺, використано слабокислотний катіоніт Lewatit TP-207, який мав бути селективнішим за йонами важких металів, зокрема міді. Його ємність за йонами міді за концентрації останніх 500 і 1000 мг/дм³ становила 2353 і 2165 мг-екв/дм³ (рис. 2). Зменшення ємності із зростанням концентрації йонів також можна пояснити підвищенням кислотності розчину.

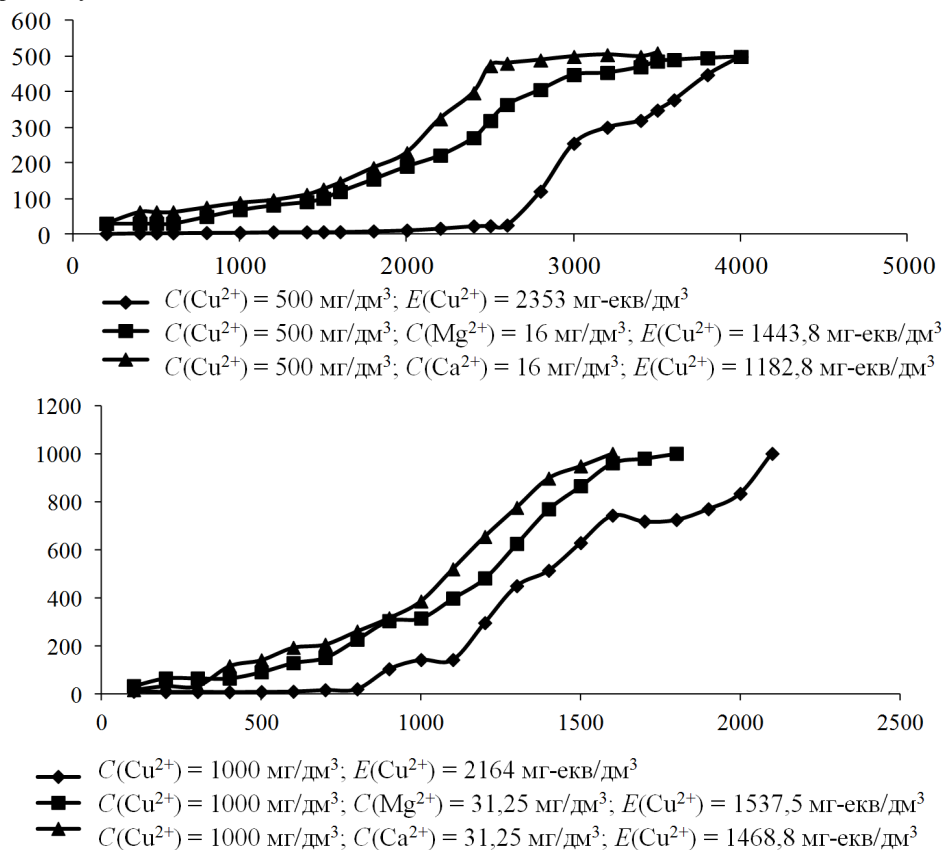


Рис. 2 – Залежність вихідної концентрації йонів міді, мг/дм³, від об'єму вихідного розчину, см³, пропущеного крізь катіоніт Lewatit TP-207 у Na⁺-формі

У цьому випадку помічено менше зниження ємності іоніту за йонами міді в присутності йонів Mg²⁺ і Ca²⁺ порівняно з катіонітом КУ-2-8. Вищу ємність іоніт мав за більшого сумарного вмісту міді й магнію чи кальцію (див. рис. 2). За концентрації Cu²⁺ 1000 мг/дм³ і Mg²⁺ 31,25 мг-екв/дм³ повна обмінна динамічна ємність за йонами міді E(Cu²⁺) становила 1537 мг-екв/дм³, за концентрації Cu²⁺ 1000 мг/дм³ і Ca²⁺ 31,25 мг-екв/дм³ – 1468,8 мг-екв/дм³. Із зменшенням концентрації йонів міді до 500 мг/дм³, а йонів твердості – до 16 мг-екв/дм³ ємність іоніту зменшилася до 1444 мг-екв/дм³ у присутності магнію і 1182,8 мг-екв/дм³ – кальцію. Таким чином, слабокислотний катіоніт Lewatit TP-207 забезпечує краще видалення йонів міді в присутності йонів твердості. При цьому для вилучення йонів міді під час натрій-катіонного пом'якшення води можна використовувати обидва вивчених катіоніти: Lewatit TP-207 – за концентрацій міді понад 100 мг/дм³, КУ-2-8 – за менших концентрацій.

За динамічних умов вплив співвідношення йонів міді та кальцію на ефективність сорбції визначити важко. Ці дослідження зазвичай довготривалі, особливо в разі використання розчинів низької концентрації. Результати вивчення сорбційної ємності за іонами міді за статичних умов наведено на рис. 3.

Установлено, що йони твердості суттєво зменшують ємність катіоніту КУ-2-8 за іонами міді. Меншою мірою це помітно за низьких концентрацій іонів міді. Із підвищенням рівноважної концентрації до 100 мг/дм³, відмінність зростає. У подальшому різниця ємностей залишається незмінною та майже не залежить від концентрації йонів кальцію. Вочевидь, під час пом'якшення води натрій-катіонуванням цей іоніт забезпечуватиме не лише ефективне пом'якшення води, але й вилучення йонів міді.

Ємність Lewatit TP-207 у присутності йонів кальцію за низьких концентрацій зменшується більшою мірою. За концентрації йонів міді до 100 мг/дм³ різниця ємностей іоніту в чистому розчині та суміші йонів міді й кальцію зростає, а потім – зменшується. У цілому ємність іоніту Lewatit TP-207 за іонами міді зменшується з підвищенням концентрації йонів кальцію.

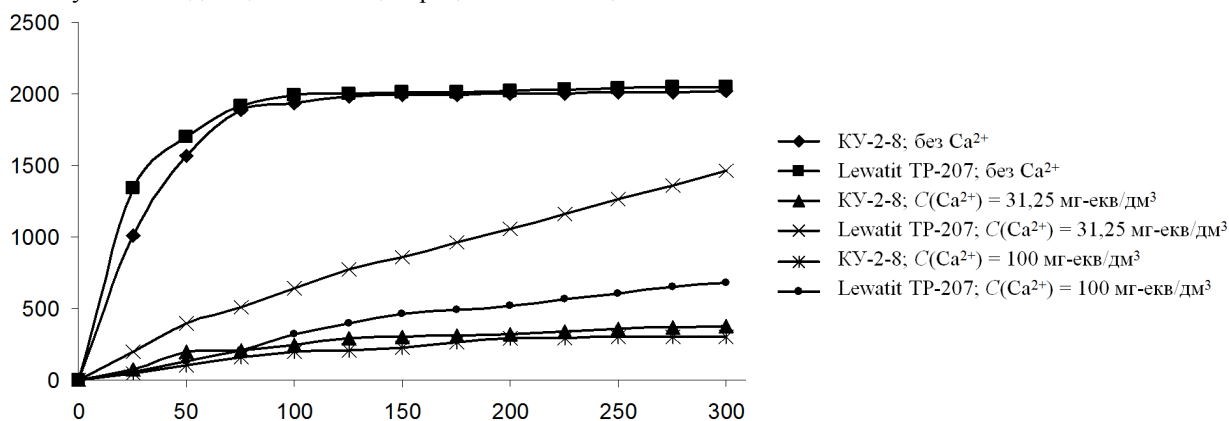


Рис. 3 – Залежність від рівноважної концентрації, мг/дм³, обмінної ємності, мг-екв/дм³, за йонами міді катіонітів КУ-2-8 і Lewatit TP-207

Важливим питанням є регенерація іонітів у Cu²⁺, Cu²⁺ і Ca²⁺, Cu²⁺ і Mg²⁺-формах. Для регенерації катіоніту КУ-2-8 за йонами Cu²⁺ і Mg²⁺ використовували розчин Na₂SO₄ (10 %), Cu²⁺ і Ca²⁺ – розчин NaCl (10 %), оскільки з сульфатами кальцій утворює малорозчинний сульфат кальцію. Для регенерації Lewatit TP-207 використовували розчин соляної кислоти (5 %), оскільки солями цей катіоніт майже не регенерується.

Таблиця 2 – Залежність ступеня регенерації КУ-2-8 і Lewatit TP-207 від питомої витрати регенераційного та складу регенераційного й вихідного розчинів

Іоніт	Регенераційний розчин			Склад, мг/дм ³ , вихідного розчину			Ступінь регенерації, %
	склад	питома витрата, см ³ /см ³	уміст Cu ²⁺ , мг/дм ³	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
КУ-2-8	10% Na ₂ SO ₄	5	2820	500	16	–	87,0
		10	372				100,0
	10% NaCl	5	2820	500	–	16	86,5
		10	180				100,0
	10% Na ₂ SO ₄	5	2820	1000	31,25	–	87,0
		10	372				100,0
10% NaCl	5	2820	1000	–	31,25	86,5	
	10	180				100,0	
Lewatit TP-207	5% HCl	5	4990	500	16	–	97,8
		10	<10				100,0
		5	2051	500	–	16	95,7
		10	80				100,0
		5	4990	1000	31,25	–	97,8
		10	<10				100,0
		5	2051	1000	–	31,25	95,7
		10	80				100,0

Катіоніт КУ-2-8 легко регенерується розчинами солей Na₂SO₄ і NaCl незалежно від форми. Ступінь регенерації іоніту в Cu²⁺, Cu²⁺ і Mg²⁺, Cu²⁺ і Ca²⁺-формах за питомої витрати регенераційного розчину 10 см³/см³ становить 98...100 %. При цьому за зменшеної до 5 см³/см³ витрати десорбується 86...92 % іонів міді. Добре десорбуються йони міді і з слабокислотного катіоніту Lewatit TP-207 соляною кислотою (ступінь регенерації – 96...100 %).

Висновки. Для вилучення йонів міді під час натрій-катионного пом'якшення води в системах охолодження АЕС за концентрації йонів міні понад 100 мг/дм³ доцільно використовувати катіоніт Lewatit TP-207, за нижчих концентрацій – КУ-2-8. Обидва катіоніти добре сорбують іони міді в присутності іонів твердості й легко регенеруються розчинами солей і соляною кислотою.

Список використаної літератури

1. Василевський В. І. Гідрологічні характеристики річок України / В. І. Василевський, О. О. Косовець. – К. : Ніка-Центр, 2003. – 324 с.
2. Беличенко Ю. П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств / Ю. П. Беличенко. – М. : Химия, 1990. – 208 с.
3. Гомеля М. Д. Розробка маловідходної технології пом'якшення води / М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // Екотехнології и ресурсосбережение. – 2013. – № 1. – С. 59-64.
4. Гомеля Н. Д. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблій, Ю. В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 55-58.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

Надійшла до редакції 05.04.2014

Makarenko I. M., Nosachova Yu. V., Ivanenko O. I.

AN ASSESSMENT OF INFLUENCING OF HARDNESS IONS ON EFFICIENCY OF WATER PURIFICATION FROM COPPER IONS

The sorption processes of copper ions and hardness ions are studied on strong-acid kationite KY-2-8 and low-acid kationite Lewatit TP-207 in dynamic and statistic conditions. It was shown, that low-acid kationit has an exchange capacity toe copper ions of at the level similar to strong-acid kationite. It is determined that in dynamic conditions the sorption of copper ions is declined in presence of hardness ions. Greater decline is observed in case of strong-acid kationite compared to low-acid one; calcium ions reduce exchange capacity to larger extent compared to magnesium ions. As derived from the sorption isotherms, at the low concentrations of copper ions, calcium ions reduce the capacity of strong-acid kationite to copper ions to less extent compared to low-acid one, but at concentration of copper >100 mg/dm³ low-acid kationite is more selective.

The regeneration processes of kationites are studied and it is shown that strong-acid kationite is effectively regenerated by solutions of sodium chloride and sodium sulfate, while low-acid kationit – by muriatic acid solutions.

Keywords: purification of water, copper ions, hardness ions, sorption, kationites.

References

6. Vasylevskiy V. I. Hidrolohichni kharakterystyky richok Ukrainy [Hydrological characteristics of rivers of Ukraine] / V. I. Vasylevskiy, O. O. Kosovets. – K. : Nika-Tsentr, 2003. – 324 s.
7. Belichenko Ju. P. Zamknutyje sistemy vodoobespechenija himicheskikh proizvodstv [Closed water supply system of chemical production] / Ju. P. Belichenko. – M. : Himija, 1990. – 208 s.
8. Homelia M. D. Rozrobka malovidkhodnoi tekhnolohii pomiakshennia vody [Development of low-technology of water softening] / M. D. Homelia, T. O. Shablii // Jekotehnologii i resursosberezhenie. – 2013. – # 1. – S. 59-64.
9. Gomelja N. D. Kondicionirovanie vody dlja resursosberegajushhih sistem vodopol'zovanija [Water conditioning systems for resource saving water management] / N. D. Gomelja, T. A. Shablij, Ju. V. Nosacheva // Jekotehnologii i resursosberezhenie. – 2004. – № 4. – S. 55-58.
10. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii [Handbook of Analytical Chemistry] / Ju. Ju. Lur'e. – M. : Himija, 1989. – 448 s.