

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; МАЛІН В. П., асп.; ГЛУШКО О. В., к.т.н., доц.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ МІДІ З ВОДИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СЛАБОКИСЛОТНОГО КАТІОНІТУ DOWEX-МАК-3

На прикладі сорбції йонів міді з розчинів у дистильованій і водопровідній воді визначено вплив іонів жорсткості на обмінну ємність слабокислотного катіоніту DOWEX-МАК-3 за йонами важких металів. Показано, що ємність іоніту за йонами міді залежить від концентрації розчинів і співвідношення концентрації йонів міді й жорсткості. Установлено, що співвідношення між ємностями іоніту за міддю та йонами жорсткості є близьким до їхніх співвідношень у розчинах, що корелює з даними про селективність іоніту за йонами міді, магнію й кальцію. Визначено залежність рН і лужності пропущеної крізь іоніт води від форми, об'єму іоніту й витрати води. Показано, що десорбція йонів жорсткості та йонів міді ефективно відбувається в кислому середовищі і майже не відбувається після оброблення іоніту сольовим розчином.

Ключові слова: важкі метали, іонний обмін, сорбція, обмінна ємність іоніту, концентрування.

© Гомеля М. Д., Малін В. П., Глушко О. В., 2016.

Постановка проблеми. Мідь є одним із найважливіших мікроелементів, що беруть участь у фотосинтезі та впливають на засвоєння азоту рослинами, головним чином завдяки ферментам, до складу яких вона входить. Разом із цим, мідь є високотоксичною речовиною, що в разі перевищення допустимих концентрацій негативно впливає на живі організми [3]. Основними джерелами надходження міді в природні води є стічні води хімічних, металургійних виробництв, підприємств видобувної промисловості (шахтні води), атомних і теплових електростанцій, машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), а також сільськогосподарські стоки (мідьмісткі добрива) [4].

У поверхневих водоймах вміст іонів міді змінюється від декількох до десятків, рідше до сотень мікрограмів у літрі [4; 5]. Після скидання навіть відносно чистих стоків у водойми концентрація міді в них удвічі-утрічі перевищує допустимий рівень. Значною проблемою є не лише очищення стічних вод перед скиданням, але й контроль вмісту міді у воді (для водойм рибогосподарського значення він не має перевищувати 1 мкг/дм³). У стічних водах вміст міді має становити 5...10 мкг/дм³.

Навіть найчутливіші прилади (атомно-адсорбційні спектрофотометри) мають межу чутливості на рівні 1...100 мкг/дм³ [6; 7]. Якщо врахувати, що ці прилади є дорогими, зрозуміло, що ці засоби контролю довкілля мають лічені лабораторії в Україні. Тому актуальним є створення таких методів пробопідготовки, які б дозволяли підвищувати концентрацію на кілька порядків.

Невирішеною частиною наукової проблеми вилучення іонів міді з води є те, що недостатньо вивчено та висвітлено взаємний вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність слабокислотного катіоніту та його регенераційну здатність.

Метою цієї статті є визначення сорбційної здатності слабокислотного катіоніту DOWEX-МАК-3 за міддю за різних її концентрацій з урахуванням впливу йонів жорсткості, а також ефективності десорбції йонів міді після оброблення кислими й сольовими розчинами.

Виклад основного матеріалу. Використовували слабокислотний катіоніт DOWEX-МАК-3 у кислотній і сольовій (Na⁺) формах. Іоніт регенерували 2...4Н розчинами соляної кислоти й 10-відсотковим розчином хлористого натрію. Мідь сорбували з розчинів концентрацією 1...1000 мг/дм³ за статичних і динамічних умов. Об'єм іоніту становив 5...20 см³, води (за статичних умов) – 500...2000 см³. Витрата води крізь колонку іоніту діаметром 2 см за динамічних умов становила 10...15 см³/хв., витрата регенераційного розчину – 1...3 см³/хв. У пробах очищеної води й регенераційного розчину за відомими методиками контролювали концентрацію міді, жорсткість і лужність води, рН.

Селективність катіонітів за двоохарактерними катіонами залежить від радіусу гідратованого катіону. Тому селективність більшості катіонів за йонами кальцію є близькою або вищою за їхню селективність за йонами важких металів, зокрема міді. Ефективність іонообмінного вилучення міді з води залежить від характеристик води і форми, в якій перебуває метал [1; 2; 5].

За рН > 7 у Cu²⁺-формі перебуває до 30 % розчинених іонів, які майже відсутні, коли рН > 8. У гідроксоформі [Cu(OH)]⁺ мідь перебуває, коли 5 < рН < 9,7, із максимальним вмістом ~60 %, коли рН ≈ 7 [5]. Це означає, що ефективна сорбція міді на катіоніті відбуватиметься, коли рН ≤ 8.

З іншого боку, в кислому середовищі (рН < 2) слабокислотний катіоніт переходить в асоційовану форму і втрачає йонообмінні властивості [8]. Тому для сорбції міді з дистильованої води використовували катіоніт у Na⁺-формі, а при сорбції з водопровідної води – у кислотній. У цьому випадку лужність води була близькою до її жорсткості, тому під час переходу у воду протонів значного підкислення води не відбувалося внаслідок виділення з води вугільної кислоти. Гідрокарбонати, що переходили у вугільну кислоту й двооксид вуглецю, що виділявся з води, стримували реакцію. При цьому рН становив 2,5...7,0. У цілому це є позитивним моментом, оскільки в природних водах мідь на 10...70 % (інколи на 90 %) перебуває у вигляді комплексів з

органічними комплексоутворюючими речовинами (переважно гуміновими й фульвіновими кислотами), а за $pH < 6$ основна маса цих комплексів розкладається з утворенням міді Cu^{2+} , що підвищує ефективність її виділення на іонітах.

Сорбція іонів міді за статичних умов на слабокислотному катіоніті в Na^+ -формі за низьких концентрацій відбувається неефективно як з дистильованої, так і водопровідної води (табл. 1). Ємність іоніту за іонами міді зростає з підвищенням її концентрації у вихідному розчині, проте залишкові концентрації міді у воді є досить значними. Низькою є ефективність десорбції міді з катіоніту розчином 5-відсоткової соляної кислоти. У цілому обмінна ємність іоніту зростає з підвищенням концентрації.

Таблиця 1 – Залежність від концентрації іонів міді під час сорбції за статичних умов ефективності сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX-МАК-3 у Na^+ -формі (10 см^3) із дистильованої (I) і водопровідної (II) води (500 см^3) жорсткістю $4,6\text{ мг-екв/дм}^3$ та їхньої десорбції соляною кислотою (5%; 40 см^3)

початкова	Концентрація йонів міді $C(Cu^{2+})$, мг/дм^3				ОЄ за Cu^{2+} , мг/дм^3		Z, %	
	після сорбції		після десорбції		I	II	I	II
	I	II	I	II				
1	0,45	0,50	5,00	3,60	27,5	25,0	72,7	57,6
2	0,72	0,91	10,60	7,85	64,0	54,5	66,3	71,4
3	1,05	1,13	14,26	13,2	97,5	93,5	65,9	49,2
5	1,30	1,70	26,50	21,75	187,5	165,0	57,3	53,0
7	2,50	3,00	33,75	27,50	225,0	200,0	65,9	55,0
10	3,20	5,20	53,00	47,50	340,0	240,0	56,5	76,0
15	3,30	5,30	69,50	73,50	585,0	480,0	47,52	61,3

При сорбції з дистильованої води на йоніті в Na^+ -формі ємність іоніту досягає $4...6\text{ г-екв/дм}^3$ (рис. 1). Ступінь вилучення міді становить $\sim 99\%$. Високою є ступінь десорбції іонів міді 5-відсотковою соляною кислотою. За ємності йоніту за міддю $1,256...3,723\text{ г-екв/дм}^3$ ступінь десорбції становить $99,3...100\%$.

Обмінна ємність іоніту за іонами міді за статичних умов зростає і за низьких концентрацій із збільшенням об'ємів розчину за незмінного об'єму йоніту (рис. 2).

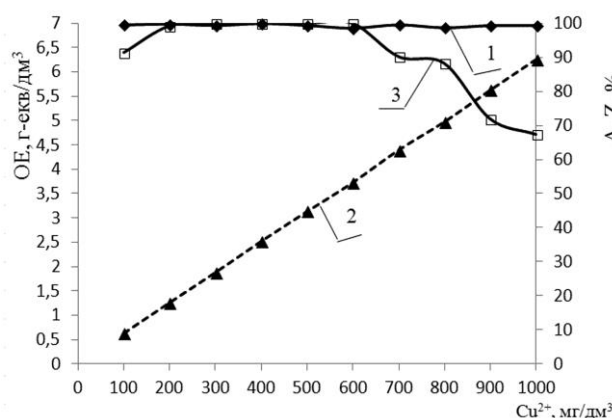


Рис. 1 – Залежність від початкової концентрації йонів міді за статичних умов: ступеня сорбції йонів міді з дистильованої води (1; 1000 см^3) на катіоніті DOWEX-МАК-3 у Na^+ -формі (5 см^3), обмінної ємності йоніту (2), ступеня десорбції йонів міді соляною кислотою (3)

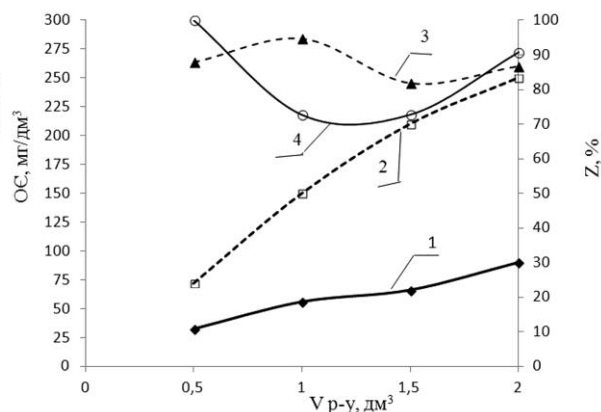


Рис. 2 – Залежність від об'єму розчину за статичних умов: обмінної ємності катіоніту DOWEX-МАК-3 у Na^+ -формі (10 см^3) за іонами Cu^{2+} (1; 2) у водопровідній воді ($5,2\text{ мг-екв/дм}^3$), ступеня їхньої десорбції соляною кислотою (50 см^3 ; 3; 4) за концентрації міді 1 (1; 3) і 2 мг/дм^3 (2; 4)

За концентрації міді у водопровідній воді 2 мг/дм^3 із збільшенням об'єму розчину з $0,5$ до $2,0\text{ дм}^3$ за об'єму йоніту 10 см^3 його обмінна ємність зросла з 72 до 250 мг/дм^3 (у $3,47$ раза). За концентрації міді 1 мг/дм^3 за цих умов обмінна ємність іоніту зросла з 32 до 90 мг/дм^3 (у $2,8$ раза). В обох випадках рівноважні концентрації міді становили $0,35...0,76\text{ мг/дм}^3$. Ступінь десорбції міді соляною кислотою становив $72...100\%$. Таким чином, використання досліджуваного катіоніту для концентрування іонів міді у воді за статичних умов є недоцільним. За низьких концентрацій іонів міді, незалежно від вмісту йонів жорсткості, сорбція іонів міді відбувається неефективно. Більше того, її десорбція також відбувалася неефективно, всупереч даним про високий ступінь регенерації катіоніту кислими розчинами [8].

Значно кращі результати отримано за динамічних умов. У цьому випадку мідь сорбували на катіоніті в кислій і Na^+ -формі з розчинів у водопровідній воді за концентрацій $1...30\text{ мг/дм}^3$ (рис. 3). У разі вилучення міді на йоніті в кислій формі відбувається суттєве пом'якшення води й значне зменшення її лужності. Із насиченням іоніту йонами жорсткості залишкова концентрація міді зростає з 0 до $1,6\text{ мг/дм}^3$ (за початкової концентрації 30 мг/дм^3).

Під час сорбції на катіоніті в Na^+ -формі ємність іоніту за йонами жорсткості зростає з 2771 г-екв/дм³ для катіоніту в кислій формі до 4099 г-екв/дм³ для йоніту в сольовій формі. При цьому ємність за йонами міді знижується з 836 до 824 г-екв/дм³. Лужність води в разі використання катіоніту в Na^+ -формі майже не змінюється. Проте рН у процесі сорбування йонів жорсткості й міді в разі використання іоніту в кислій формі зростає з 2,00...3,15 до 6,35...6,36 (рис. 4). Для катіоніту в сольовій формі рН зростає до 9,97...10,30, а потім знижується до 8,05...8,45. Вочевидь, при використанні іоніту в кислій формі сорбція відбувається лише завдяки переходу гідрокарбонатів у вугільну кислоту, що розкладається на двооксид вуглецю й воду. Тому рН не зменшується нижче 2,8...3,1. В іншому випадку при підкисленні води й зменшенні рН нижче 2,0 слабокислотний катіоніт втрачає свої йонообмінні властивості чере низький ступінь дисоціації карбоксильних груп.

У цілому, зменшення рН сприяє переходу йонів міді в воді в Cu^{2+} -форму, що сприяє їхньому кращому вилученню. З іншого боку, як зазначалося вище, за малих рН здатність слабокислотного катіоніту до іонного обміну зменшується. Тому за високого ступеня вилучення йонів міді ступінь вилучення йонів жорсткості на катіоніті в кислій формі скорочується (рис. 5).

За концентрації йонів міді 1...2 мг/дм³ ємність іоніту за міддю у водопровідній воді значно знижується (рис. 6). Проте ступінь вилучення залишається високим як у кислій, так і в сольовій формі.

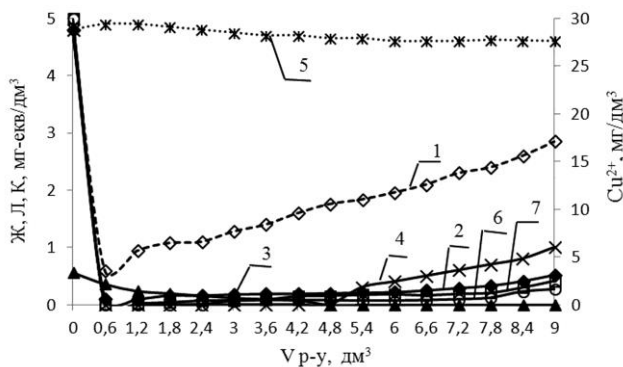


Рис. 3 – Залежність жорсткості (1, 2), кислотності (3), лужності (4, 5), концентрації іонів (6, 7) від об'єму пропущеного крізь 10 см³ катіоніту в кислій (1, 3, 4, 6) і Na^+ -формах (2, 5, 7) розчину міді (30 мг/дм³) у водопровідній воді^{1, 2}

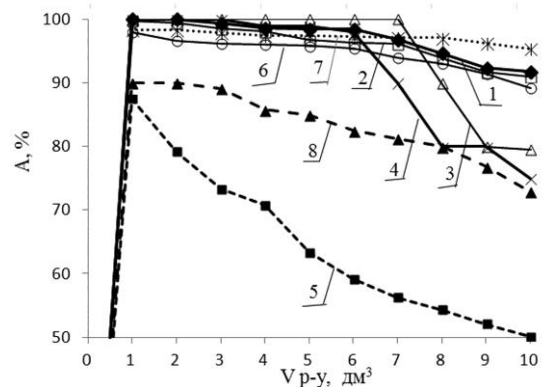


Рис. 5 – Залежність ступеня вилучення йонів міді (1–4) та йонів жорсткості (5–8) від пропущених крізь 10 см³ катіоніту в кислій (1, 4, 5, 8) і Na^+ (2, 3, 6, 7) формах розчинів міді (30 (1, 2, 5, 6), 2 (3, 7), 1 мг/дм³ (4, 8)) у водопровідній воді¹

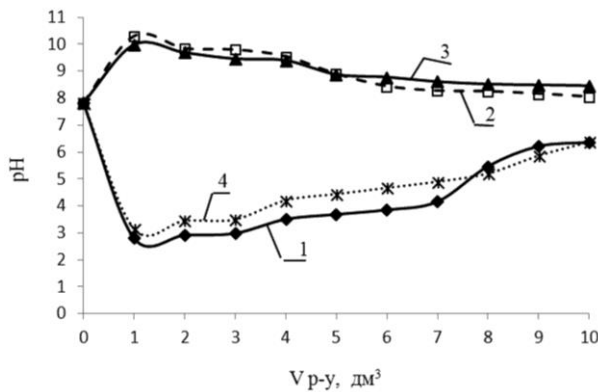


Рис. 4 – Залежність рН (1–4) від пропущеного крізь 10 см³ катіоніту в кислій (1, 4) і Na^+ (2, 3) формах розчину міді у водопровідній воді¹ з концентрацією 30 (1, 2), 2 (3) і 1 мг/дм³ (4)

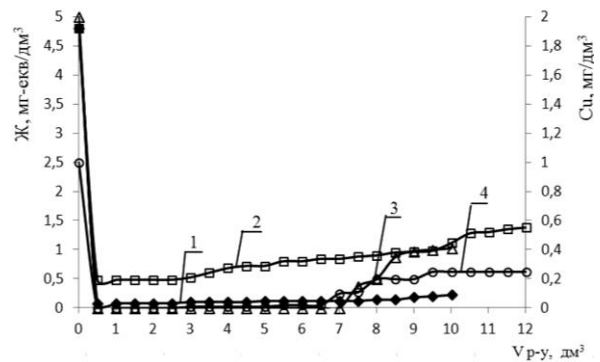


Рис. 6 – Криві сорбції³ з водопровідної води¹ йонів жорсткості (1, 2) та йонів міді (3, 4) на 20 см³ катіоніту в кислій (2, 4) і Na^+ (1, 3) формах за концентрації міді 1 (2, 4) і 2 мг/дм³ (1, 3)

¹ Жорсткість – 4,8 мг-екв/дм³, лужність – 4,8 мг-екв/дм³, рН – 7,81.

² ОДЄ₁ = 277 г-екв/ дм³, ОДЄ₂ = 4099 г-екв/ дм³, ОДЄ₆ = 836 г-екв/ дм³, ОДЄ₇ = 824 г-екв/ дм³

³ ОДЄ₁ = 2339 мг-екв/дм³, ОДЄ₂ = 2378 мг-екв/дм³, ОДЄ₃ = 30 мг-екв/дм³, ОДЄ₄ = 17 мг-екв/дм³.

Якщо порівняти еквівалентні співвідношення концентрацій іонів жорсткості у воді та співвідношення обмінних ємностей іоніту за цими йонами під час їхнього вилучення за динамічних умов і фільтрування 10 дм³ розчину у водопровідній воді крізь 10 см³ катіоніту (рис. 6, табл. 2), можна побачити, що при використанні катіоніту в Na^+ -формі ці співвідношення є майже однаковими за концентрації міді 2 і 30 мг/дм³. У разі використання іоніту в кислій формі ці співвідношення відрізняються на 9 та 34 % у бік зростання сорбційної ємності. Ця тенденція посилюється із зростанням концентрації йонів міді. Вочевидь, селективність у

слабокислому середовищі за йонами міді (порівняно з нейтральним або слаболужним) є дещо вищою, аніж за йонами жорсткості (точніше, магнію).

У цілому, ступінь вилучення міді в присутності йонів жорсткості на слабокислотному катіоніті DOWEX-МАК-3 за динамічних умов є достатньо високим. Він зростає із зниженням концентрації міді у воді, проте із насиченням іоніту йонами кальцію й магнію ступінь вилучення дещо зменшується (рис. 5).

Важливим аспектом під час концентрування йонів є їхня десорбція під час регенерації катіоніту. Установлено, що ефективність десорбції іонів міді зростає з підвищенням кислотності розчину за зростання питомої витрати реагенту (рис. 7).

Таблиця 2 – Залежність співвідношення обмінної ємності (ОЄ) катіоніту DOWEX-МАК-3 (10 см³) за йонами жорсткості й міді від співвідношення концентрацій цих іонів у водопровідній воді (Ж = 4,8 мг-екв/дм³, рН 7,8) за динамічних умов (10 дм³)

[Cu], мг/дм ³	Форма іоніту	Ж/[Cu], мг-екв/мг-екв	ОЄ _Ж /ОЄ _{Cu²⁺} , мг-екв/мг-екв
1	H ⁺	152,50	139,90
2	Na ⁺	76,20	77,97
30	H ⁺	5,08	3,33
30	Na ⁺	5,08	4,97

Ступінь десорбції іонів міді становить 95,6...100 %. За кислотності розчину 3,6 г-екв/дм³ і мінімальній кількості сорбованої міді (10,5 мг на 20 см³ іоніту) повної десорбції досягнуто для 120 см³ регенераційного розчину. Концентрація іонів міді у ньому становила 87,5 мг/дм³. За початкової концентрації йонів міді 1 мг/дм³ та об'ємі розчину 10 000 см³ концентрація міді зростає у 87 разів із зменшенням об'єму у 83 раза. У цілому, концентрація зростає більше як у 7000 разів. Цей ефект можна посилити, випаровуючи й висушуючи регенераційні розчини, що за об'ємів 100...200 см³ не є проблематичним. Проте варто визначити, чи буде ефективним концентрування міді за її вихідних концентрацій менших, аніж 1 мг/дм³, на декілька порядків. Якщо так, то метод матиме практичне значення.

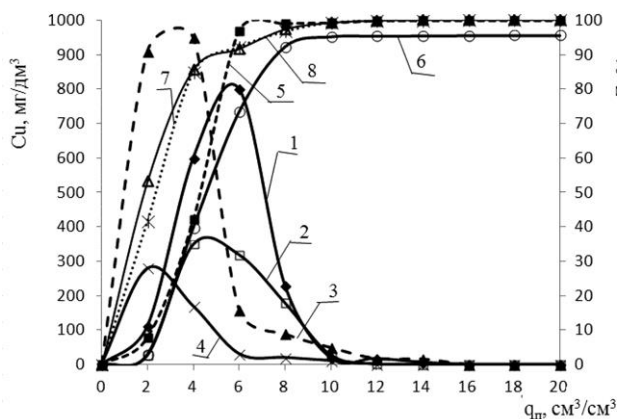


Рис. 7 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1-4), ступеня їх десорбції (5-8) від пропущеного крізь 20 см³ катіоніту в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺-формах об'єму НСІ концентрацією 1,9 (1-2, 5-6) і 3,6 г-екв/дм³ (3-4, 7-8) із кількістю сорбованої міді, мг: 29,4 (1, 5); 19,0 (2, 6); 43,8 (3, 7) і 10,5 (4, 8)

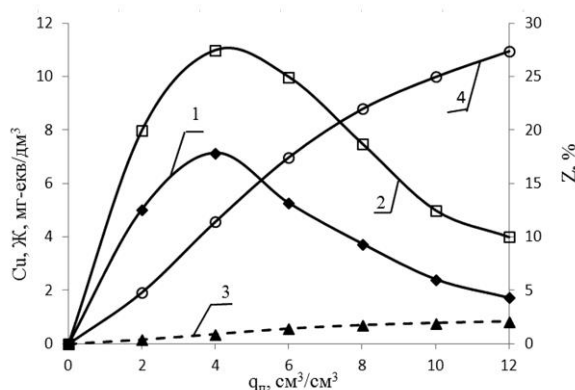


Рис. 8 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), іонів жорсткості (2), ступеня десорбції міді (3), іонів жорсткості (4) від пропущеного крізь 10 см³ катіоніту в Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺-формі (ОЄ_{Cu²⁺} = 2459, ОЄ_{Mg²⁺, Ca²⁺} = 332 мг-екв/дм³) об'єму розчину NaCl

Окрім розчинів соляної кислоти для регенерації іоніту використали 10-відсотковий розчин хлористого натрію (рис. 8). Як і очікувалося [8], ефективність десорбції іонів жорсткості була низькою. Ступінь десорбції не перевищував 28 % за питомої витрати розчину 12 см³/см³. І це тоді, коли обмінна ємність іоніту за міддю становила 2459 г-екв/дм³, тоді як за йонами жорсткості – лише 332 г-екв/дм³. Вочевидь, карбоксильні групи катіоніту утворюють з йонами міді стійкіші сполуки, аніж з йонами кальцію, магнію й натрію.

Високу ефективність кислотної регенерації іоніту можна пояснити не селективністю за йонами H⁺, а переходом карбоксильних груп іоніту в кислому середовищі із дисоційованої в асоційовану форму з низькою здатністю до іонного обміну. У цьому випадку для сорбування йонів міді можна використовувати слабокислотний катіоніт у Na⁺-формі незалежно від гідрокарбонатної лужності води та в H⁺-формі за достатньої гідрокарбонатної лужності. Іоніт доцільно регенерувати кислотними розчинами.

Висновки

1. Встановлено, що слабокислотний катіоніт DOWEX-МАК-3 за статичних умов сорбує йони міді в присутності надлишку іонів жорсткості, і його ємність за міддю зростає як із підвищенням концентрації її розчинів, так і зі збільшенням об'єму розчину на одиницю об'єму іоніту. Ступінь вилучення міді з води

знижується із зменшенням її концентрації у вихідних розчинах навіть за відсутності йонів жорсткості. Ефективність регенерації іонітів розчинами соляної кислоти є невисокою.

За динамічних умов катіоніт DOWEX-МАК-3 у кислотній Na^+ -формі забезпечує ефективне вилучення йонів міді з водопровідної води з жорсткістю $4,8 \dots 5,2$ мг-екв/дм³ за концентрації йонів міді $1 \dots 30$ мг/дм³. Ступінь вилучення міді зростає до $99 \dots 100$ % із зменшенням її концентрації до 1 мг/дм³.

2. Вивчено десорбцію йонів міді з катіоніту в Cu^{2+} , Ca^{2+} і Mg^{2+} -формах розчинами соляної кислоти та хлористого натрію за динамічних умов. Установлено, що ступінь десорбції катіонів зростає із підвищенням кислотності розчинів. Доведено, що 10-відсотковим розчином NaCl мідь із катіоніту майже не десорбується, а ступінь десорбції іонів жорсткості становить менше 28 %.

Список використаної літератури

1. Морозов Н. П. О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек заливов, морей и океанов / Н. П. Морозов // Геохимия. – 1979. – № 8. – С. 1259–1263.
2. Брукс Р. Р. Загрязнение микроэлементами / Р. Р. Брукс // Химия окружающей среды / под ред. Дж. О. М. Бокриса. – М.: Химия, 1982. – С. 371–413.
3. Медико-гідрогеохімічні чинники геологічного середовища України / за ред. Г. І. Рудька. – К.; Чернівці: Букрек, 2015. – 274 с.
4. Мороз Н. А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС / Н. А. Мороз, В. А. Седнев, И. А. Черкашин // Пром. теплотехника. – 2005. – Т. 27. – № 2. – С. 78–87.
5. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
6. Трохименко Г. Г. Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: зб. матеріалів II Міжнар. наук.-техн. конф. – Миколаїв, 2011. – С. 446–448.
7. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами. / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісн. НУК. – 2012. – № 1. – С. 56–62.
8. Макаренко І. М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І. М. Макаренко, Ю. В. Носачова, О. І. Іваненко // Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1 (12). – С. 54–59.

Надійшла до редакції 15.08.2015