

УДК 628.164-926.41

РАДОВЕНЧИК Я. В., ГОРДІЄНКО К. Ю., РАДОВЕНЧИК В. М.*, КРИСЕНКО Т. В.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО ВИСАДЖЕННЯ ІОНІВ КАЛЬЦІЮ З РОЗВЕДЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Підвищення жорсткості природних вод вимагає впровадження систем пом'якшення в офісах та приватних будинках і квартирах, де неможливо реалізувати підігрів та відстоювання води, характерні для традиційних технологій. Ефективність содово – вапняного пом'якшення води в умовах низьких температур та при відсутності відстоювання досліджена досить мало. Тому метою даної роботи було вивчення особливостей содово – вапняного пом'якшення за різних умов з точки зору можливості використання його в побутових та офісних системах. В роботі досліджено особливості формування карбонатів кальцію при обробці розведених водних розчинів карбонатом натрію з метою їх пом'якшення в побутових чи офісних умовах. При температурах 13 – 18 °С формування карбонату кальцію потребує значної перевитрати реагентів в порівнянні із стехіометрією, що є досить негативним фактором для застосування процесу в зазначених умовах. При цьому витрата реагентів не співставна із отримуваним ефектом. П'ятикратне збільшення дози соди дозволяє лише в два рази знизити загальну жорсткість обробленої води, а десятикратне перевищення не дозволяє знизити залишкову жорсткість обробленого розчину нижче 0,6 мг-екв/дм³. Не спостерігається також чіткої залежності інтенсивності відстоювання від співвідношення компонентів. Підвищення рН менш ефективно, ніж підвищення температури. При зміні цих параметрів формування осаду також відбувається по-різному. Встановлено, що при нагріванні до 30 °С при початковій жорсткості води 8 мг-екв/дм³ та в нейтральному середовищі в розчині фіксуються лише поодинокі пластівці карбонату кальцію. При подальшому нагріванні кількість таких окремих пластівців зростає і при 70 °С вони фіксуються навіть до обробки карбонатом натрію. Підвищення рН до 8,4 супроводжується помутнінням розчину вже при 40 °С, а при обробці осаджувачем в усьому об'ємі спостерігається моментальне утворення білого дрібнодисперсного осаду. Збільшення рН до 10 знижує температуру помутніння розчину до 30 °С і моментальне формування часток карбонату кальцію спостерігається також при цій температурі. Також встановлено, що пом'якшення води більш ефективно проходить при значній її початковій жорсткості. При температурі води 13 °С іони кальцію за деяких умов осаджуються досить інтенсивно. При цьому визначальним є співвідношення між концентраціями карбонат-іонів та іонів кальцію $K = [CO_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [Ca^{2+}, \text{мг-екв}]$. Особливо це помітно в діапазоні зміни коефіцієнта K від 0 до 15. Подальше збільшення дози карбонат – іонів не дає відчутного ефекту, причому, незалежно від початкової жорсткості води. Однак, навіть за таких умов використання методу при низьких температурах та без відстоювання має досить низьку ефективність і навряд чи може бути застосовано в побутових умовах та для пом'якшення води в офісах.

Ключові слова: пом'якшення, кальцій, карбонат-іони, формування карбонату кальцію, освітлення розчинів.

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2022.260353

* Corresponding author: dokeco@ukr.net

Received 24 May 2022; Accepted 22 June 2022

Постановка проблеми. Якість води більшості природних водойм не відповідає нормативним вимогам і потребує додаткової обробки. Підвищена мінералізація та значний вміст іонів кальцію та магнію роблять такі води непридатними як для споживання людиною, так і для промислового використання. Особливо така ситуація характерна для східних та південних регіонів України, де в результаті скидів в поверхневі водойми значних об'ємів шахтних вод мінералізація та жорсткість вод за останні кілька десятиліть суттєво зросла. Досить часто на значних територіях України підвищена мінералізація та жорсткість характерна і для підземних вод. Споживання води з підвищеним вмістом іонів кальцію та магнію супроводжується проблемами опорно - рухового апарату, негараздами із серцево – судинною системою, відкладанням каменів в нирках і жовчному міхурі. Оскільки запаси якісних природних вод з кожним роком скорочуються, то

проблема пом'якшення води набуває все більшої актуальності та гостроти, а дослідження в цій галузі завжди своєчасні та актуальні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Важливим показником якості води є її жорсткість, котра визначається вмістом іонів кальцію та магнію. Чинними нормативними документами України жорсткість води для споживання людиною обмежується величиною в 7 мг-екв/дм³ [1]. Споживання води з більшими значеннями жорсткості негативно впливає на людський організм, тому така вода підлягає пом'якшенню. Ще жорсткіші умови до вод, що застосовуються в промисловості. Жорсткість води в харчовій промисловості регламентується на рівні 0,1 – 0,2 мг-екв/дм³, а в енергетиці взагалі на рівні 0,03 – 0,05 мг-екв/дм³ [2]. Класичною технологією зниження жорсткості води є содово – вапняне пом'якшення. Суть його полягає в обробці жорсткої води спочатку карбонатом натрію для осадження іонів кальцію, а потім вапном для осадження іонів магнію [3]. Після відстоювання та відділення твердої фази оброблена вода потребує коригування рН, оскільки процес проводиться при значенні водневого показника 10,0 – 11,0. Однак, навіть за таких умов залишкова жорсткість води складає 0,5 – 1,0 мг-екв/дм³. Найбільш повно реакція проходить при температурі води 35 – 40 °С. Ця технологія пом'якшення вважається базовою для промислового використання. Незважаючи на величезну кількість публікацій в цій галузі, багато особливостей процесу лишилося поза увагою дослідників.

Останнім часом підвищення жорсткості природних вод змушує впроваджувати системи пом'якшення в офісах та приватних будинках і квартирах. Найбільшого поширення в цій галузі отримали іонообмінні установки пом'якшення [4]. Характерною їх особливістю є періодичне утворення регенераційних розчинів, основним компонентом котрих є хлорид натрію і домішки іонів кальцію та магнію. Крім цього, значна кількість води використовується для спливання та відмивання іонітів. В цілому 20 – 30 % обробленої води використовується на власні потреби [5]. Регенерація іонітів проводиться, найчастіше, 6 – 8 %-им розчином хлориду натрію. Тому після регенерації в гідросферу ми повертаємо не лише вилучені в процесі іонування води іони кальцію та магнію, а й значно більші кількості хлориду натрію [6]. Таким чином формується замкнений круг, результатом котрого в найближчому майбутньому обов'язковим стане не лише пом'якшення природної води, а й зниження її мінералізації. Тому важливим завданням є необхідність розірвати цей круг.

Формування цілей статті. Найбільш простим шляхом вирішення проблеми є застосування в побуті та офісах традиційної содово-вапняної технології. Однак, в промисловості ця технологія реалізується при підвищених температурах води, за умови тривалого відстоювання для формування твердої фази та відрізняється досить низькою ефективністю. В науковій літературі практично відсутні дані щодо ефективності технології в умовах реальних температур в гідросфері та відразу після обробки реагентів. Тому метою наших експериментів було вивчення особливостей содово – вапняного пом'якшення за різних умов з точки зору можливості використання його в побутових та офісних системах. Дана робота присвячена ефективності видалення іонів кальцію шляхом обробки води карбонатом натрію.

Опис методики досліджень. Суть дослідження полягала в приготуванні модельних розчинів із різним вмістом іонів Ca²⁺ та обробці їх різними дозами карбонату натрію при різних співвідношеннях компонентів та різних значеннях рН і температури. Причому, осадження проводили без відстоювання. Осад відфільтровували відразу після осадження на «синій стрічці» та визначали залишкову жорсткість розчину шляхом титрування з використанням еріхромового чорного Т та трилону В. Проведені також дослідження по вивченню інтенсивності освітлення оброблених розчинів в часі.

Викладення основного матеріалу. Проведені дослідження показали, що ефективно осадження іонів кальцію вимагає значної перевитрати осаджувача в порівнянні із стехіометричним. Так, при співвідношенні компонентів $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$ за низьких температур ефективність методу надзвичайно низька (рис. 1). Вимірювання температури води в київському водопроводі показало, що вона коливається в межах 13 – 17 °С, а в зимовий період може знижуватися до 8,5 °С. Тому для експериментів була вибрана температура води саме в такому діапазоні. Встановлено, що при обробці води еквівалентною кількістю осаджувача жорсткість зменшується лише на 4 % і через годину відстоювання зростає до 17 %. При цьому утворення твердої фази візуально не фіксується, хоча і спостерігається зниження жорсткості з часом при фільтруванні на «синій стрічці» (рис. 1). Збільшення дози осаджувача дозволяє отримати дещо кращі результати. Разом з тим, витрата реагентів не співставна із отримуваним ефектом. Наприклад, п'ятикратне збільшення дози соди дозволяє лише в два рази знизити загальну жорсткість обробленої води, а десятикратне перевищення стехіометричного співвідношення забезпечує залишкову жорсткість на рівні 0,5 – 0,6 мг-екв/дм³. Подальше збільшення дози осаджувача практично не впливає на залишкову жорсткість обробленої води.

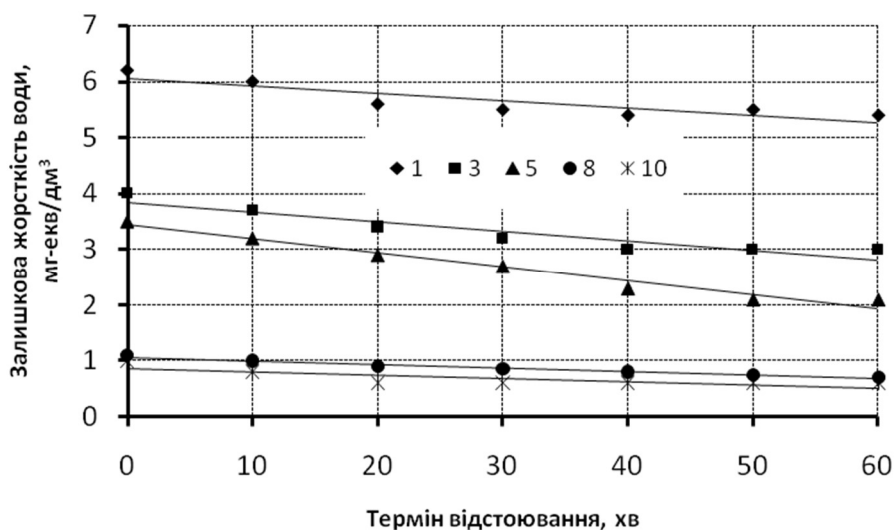


Рис. 1 – Залежність залишкової жорсткості води від співвідношення компонентів $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі 16 °С, початковій жорсткості $J_{\text{поч}} = 6,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ та $\text{pH}_{\text{поч}} 6,85$

При значеннях коефіцієнта $K > 2$ додавання карбонату натрію починає супроводжуватись помутнінням розчину та утворенням твердої фази, котру можливо зафіксувати візуально. Спочатку це ледь помітне помутніння обробленої води при $K = 3$, потім – утворення добре помітних твердих часток при $K = 5$ і інтенсивне утворення осаду після додавання осаджувача при $K = 8 \div 10$. Утворення осаду дозволяє вивчити особливості освітлення обробленої води, що найчастіше і застосовують для відділення твердої фази. Варто зауважити, що при таких низьких температурах процес освітлення проходить досить нестабільно (рис. 2). Як ми вже зазначали, при стехіометричному співвідношенні іонів кальцію та карбонат – іонів тверда фаза візуально взагалі не фіксується. Збільшення K до 3 супроводжується утворенням високодисперсних часток карбонату кальцію, котрі швидко осідають і після 60 хв відстоювання уявний об'єм твердої фази складає 40 % від початкового об'єму.

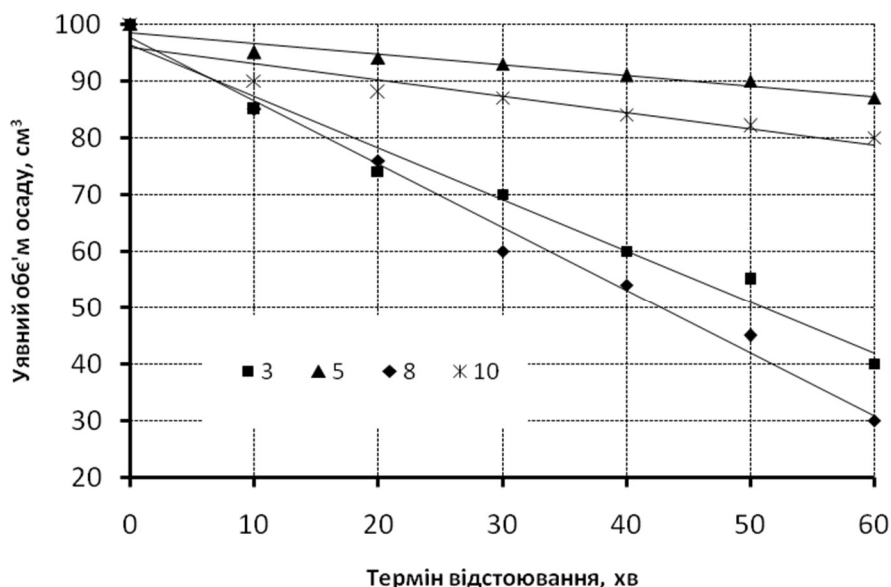


Рис. 2 – Залежність інтенсивності освітлення оброблених розчинів від співвідношення компонентів $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі 16 °С, початковій жорсткості $J_{\text{поч}} = 6,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ та $\text{pH}_{\text{поч}} 6,85$

Подальше збільшення K до 5 призводить до збільшення маси твердих часток, які дуже погано осідають у водному середовищі. За годину відстоювання ступінь освітлення складає всього 12 % від початкового об'єму розчину. Хоча при $K = 8$ знову спостерігається інтенсифікація процесу освітлення обробленої води і уявний об'єм твердої фази через 60 хв відстоювання сягає 30 % від загального об'єму рідини.

Як видно, чіткої залежності інтенсивності відстоювання від співвідношення компонентів не спостерігається, оскільки при $K = 10$ умови освітлення знову погіршуються. Зважаючи на те, що в усіх випадках умови осадження аналогічні, можна передбачати утворення сполук карбонату кальцію різної структури та складу. Для точного встановлення такого факту необхідні більш детальні дослідження.

Як показали результати подальших досліджень (рис. 3), температура води суттєво впливає на процес осадження іонів кальцію. Оскільки нагрівання води вище $70\text{ }^\circ\text{C}$ вимагає значних енергетичних затрат, то температура води в наших дослідженнях обмежувалася діапазоном в $10 - 70\text{ }^\circ\text{C}$. Ще одним важливим фактором осадження іонів кальцію є водневий показник. В цілому, вплив водневого показника на осадження іонів Ca^{2+} карбонатом натрію виявився не таким значним, як можна було б чекати. Зміна рН з 6,6 до 10,0 дозволяє знизити залишкову жорсткість оброблених розчинів лише з 2,8 до $1,4\text{ мг-екв/дм}^3$. Очевидно, що більша частина іонів кальцію зв'язуються карбонат – іонами ще в нейтральному середовищі, тому підвищення рН менш ефективне, ніж підвищення температури. Варто також зазначити, що формування осаду також відбувається по різному. Так, при нагріванні до $30\text{ }^\circ\text{C}$ при вказаній початковій жорсткості води та в нейтральному середовищі в розчині фіксуються лише поодинокі пластівці карбонату кальцію. При подальшому нагріванні кількість таких окремих пластівців зростає і при $70\text{ }^\circ\text{C}$ вони фіксуються навіть до обробки карбонатом натрію. Підвищення рН до 8,4 супроводжується помутнінням розчину вже при $40\text{ }^\circ\text{C}$, а при обробці осаджувачем в усьому об'ємі спостерігається моментальне утворення білого дрібнодисперсного осаду. Збільшення рН до 10 знижує температуру помутніння розчину до $30\text{ }^\circ\text{C}$ і моментальне формування часток карбонату кальцію спостерігається також при цій температурі. Такі особливості формування осаду карбонату кальцію особливо важливі в технологіях відділення осаду як відстоюванням, так і фільтруванням. Всі досліди проведені при співвідношенні між карбонат – іонами та іонами кальцію $K = 10$ для більш чіткого виявлення візуальних ефектів.

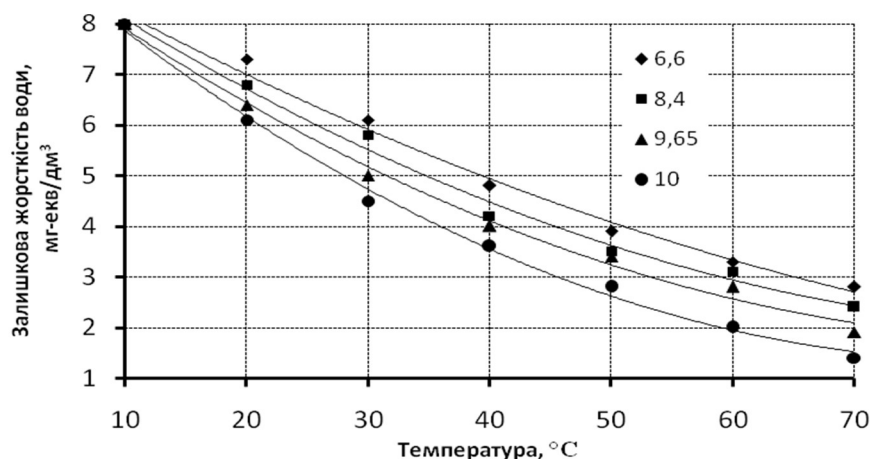


Рис. 3 – Залежність залишкової жорсткості води від температури при різних значеннях водневого показника ($J_{\text{поч}} = 8\text{ мг-екв/дм}^3$, коефіцієнт $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}] = 10$)

При початковій жорсткості води дещо більше 8 мг-екв/дм^3 нагрівання до температури $30 - 40\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє знизити жорсткість в майже 2 рази. Найкращі результати отримані в лужному середовищі. Якщо мова йде про класичну технологію пом'якшення, то таке значення водневого показника цілком прийнятне. Разом з тим, навіть при температурі $70\text{ }^\circ\text{C}$ залишкова жорсткість складає $1,4\text{ мг-екв/дм}^3$, що ми пов'язуємо із відсутністю етапу відстоювання.

В результаті проведених досліджень було також встановлено, що пом'якшення води більш ефективно проходить при значній її початковій жорсткості. Як видно з рис. 4, збільшення початкової жорсткості вище 8 мг-екв/дм³ дозволяє отримати після обробки еквівалентною кількістю соди вміст іонів кальцію на рівні 0,6 – 1,0 мг-екв/дм³. При цьому варто зауважити, що і формування твердої фази також відбувається дещо по різному.

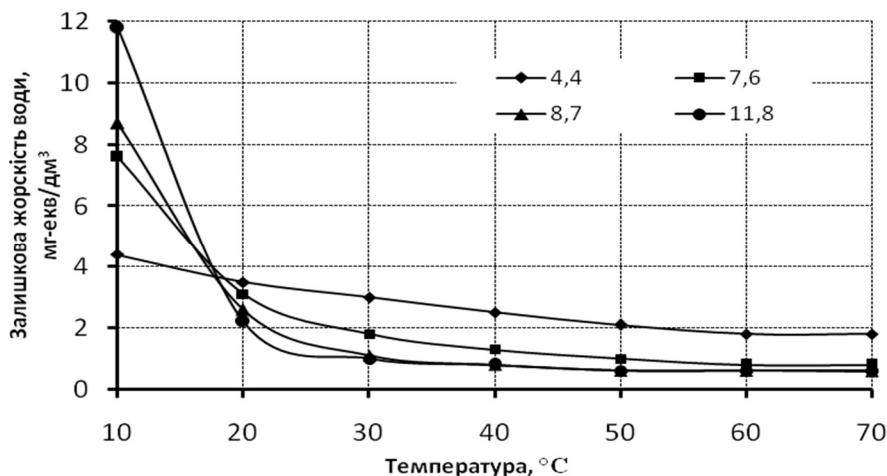


Рис. 4 – Залежність залишкової жорсткості води від температури при різних початкових значеннях жорсткості (рН = 6,85, коефіцієнт $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}]/[\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}] = 10$)

Так, при початковій жорсткості 4,4 мг-екв/дм³ при низьких температурах формування осаду взагалі важко зафіксувати, а окремі пластівці формуються лише при температурах вище 40 °С. При початковій жорсткості 7,6 мг-екв/дм³ помутніння розчину фіксується при нагріванні до 40 °С навіть без осаджувача, а додавання соди супроводжується інтенсивним формуванням твердих часток. При подальшому збільшенні початкової жорсткості води вже з 20 °С при додаванні соди спостерігається інтенсивне утворення твердої фази та осадження її на дно ємкості.

Як показали подальші результати досліджень (рис. 5), навіть при температурі води 13 °С іони кальцію за деяких умов осаджуються досить інтенсивно. При цьому визначальним є співвідношення між концентраціями карбонат-іонів та іонів кальцію $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$. Особливо це помітно в діапазоні зміни коефіцієнта K від 0 до 15.

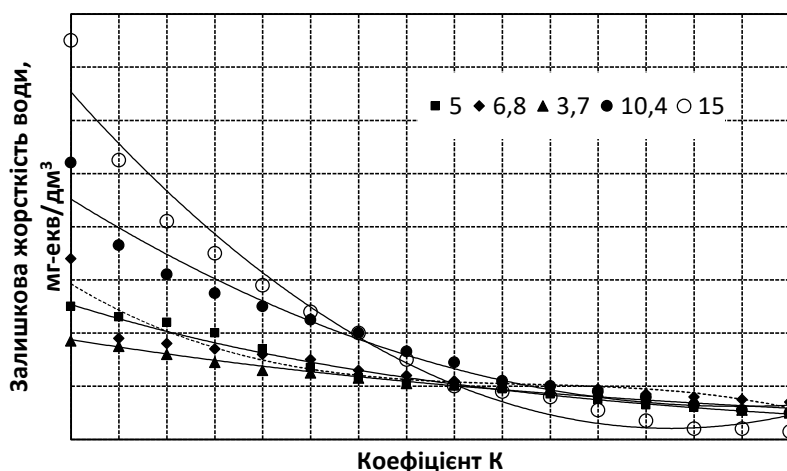


Рис. 5 – Ефективність осадження іонів кальцію карбонатом натрію при різних значеннях початкової жорсткості та співвідношеннях компонентів: температура води – 13 °С, початкове рН проби – 6,64, коефіцієнт $K = [\text{CO}_3^{2-}, \text{мг-екв}]/[\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$

Подальше збільшення дози карбонат – іонів не дає відчутного ефекту, причому, незалежно від початкової жорсткості води. При низьких дозах карбонат – іонів візуально зафіксувати утворення твердої фази досить важко, хоча після фільтрування спостерігається зниження загальної жорсткості обробленої води. Таким чином, за даних умов найбільш прийнятним є співвідношення K в діапазоні 15 – 20. Стехіометричне співвідношення між реагуючими сполуками недостатнє, оскільки при зміні початкової жорсткості в межах 3,7 – 15,0 мг-екв/дм³ залишкова жорсткість обробленої води змінюється в діапазоні 2,2 – 4,9 мг-екв/дм³ відповідно.

Наступним фактором, котрий досить суттєво впливає на осадження карбонату кальцію є водневий показник. Оскільки класична содово – вапняна технологія пом'якшення передбачає підвищення рН до 10 – 11, то нами було досліджено вплив водневого показника на особливості кристалізації карбонату кальцію. Умови експерименту залишалися попередніми. Отримані результати приведені на рис. 6.

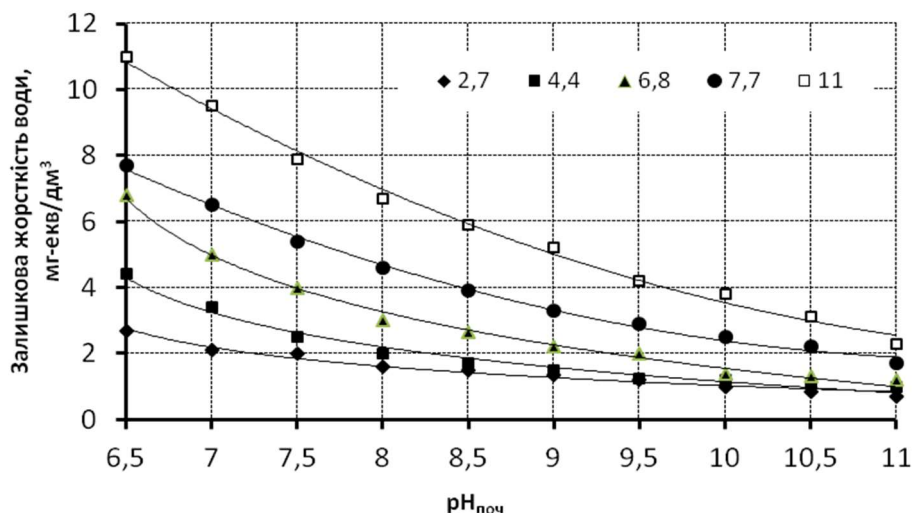


Рис. 6 – Ефективність осадження іонів кальцію карбонатом натрію при різних значеннях рН та початкової жорсткості: температура води – 13 °С, $K = 10$

Як видно з рисунку, навіть при таких низьких температурах води зміна водневого показника досить суттєво впливає на ефективність пом'якшення, особливо при значній початковій жорсткості води. Наприклад, при початковій концентрації іонів кальцію 11 мг-екв/дм³ при рН 11 і $K = 10$ залишкова жорсткість обробленої води сягає 2,3 мг-екв/дм³ (ефективність пом'якшення - 79 %). Для початкового вмісту іонів кальцію 2,7 мг-екв/дм³ ці показники складають 0,7 мг-екв/дм³ (74 %) відповідно. Варто також зауважити, що за таких низьких температур в нейтральному середовищі ефективність пом'якшення надзвичайно низька. Як видно з рис. 6, при початковій жорсткості 11 мг-екв/дм³ та рН 8,5 після обробки содою залишкова жорсткість складає майже 6 мг-екв/дм³.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження показали, що ефективно пом'якшення води шляхом обробки карбонатом кальцію при низьких температурах та без відстоювання можливе лише при 5 – 10 кратному перевищенні дози осаджувача в порівнянні із стехіометричним. При цьому процес освітлення обробленої води проходить нестабільно, інтенсивність осадження твердих часток низька, а залишковий уявний об'єм осаду потребує використання додаткових реагентів у вигляді коагулянтів чи флокулянтів. Регулюючи температуру води можливо регулювати ефективність її пом'якшення шляхом обробки содою, а регулюючи водневий показник в поєднанні із регулюванням температури можливо знизити залишкову жорсткість води до 0,6 мг-екв/дм³. Встановлено, що ефективність осадження значно зростає при збільшенні початкової жорсткості води. Однак, навіть за таких умов використання методу при низьких температурах та без відстоювання має досить низьку ефективність і навряд чи може бути застосовано в побутових умовах та для пом'якшення води в офісах.

Список використаної літератури:

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" - Наказ Міністерства охорони здоров'я України 12.05.2010 р. № 400.
2. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

3. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 97 с.
 4. Лифшиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок. / О. В. Лифшиц. – справочник. Москва: Энергия, 1980. – 288 с.
 5. Дикаревский В. С. Обработка воды для теплоэнергетических установок ж/д транспорта. / В. С. Дикаревский, И. И. Караваев. – Москва: Транспорт, 1986. – 460 с.
 6. Шаблій Т. О., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Застосування нових реагентів і технологій в промисловому водоспоживанні. – К.: Інфодрук, 2014. – 302 с.
-

Yaroslav Radovenchyk., Kateryna Gordienko, Viacheslav Radovenchyk, Tamara Krysenko

THE SPECIFICS OF CHEMICAL SEDIMENTATION OF CALCIUM IONS FROM DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS

Increasing the hardness of natural waters requires the introduction of mitigation systems in offices and private homes and apartments, where it is impossible to implement heating and settling of water, typical of traditional technologies. The efficiency of soda - lime softening of water in conditions of low temperatures and in the absence of settling has been studied very little. Therefore, the purpose of this work was to study the features of soda - lime softening under different conditions in terms of its use in household and office systems. The specifics of calcium carbonate formation process during diluted aqueous solutions softening for home or office were researched. At temperatures of 13 - 18 °C, the formation of calcium carbonate requires significant reagents overconsumption compared to stoichiometry, which is a negative factor for the application of this process in such conditions. In addition the reagents quantity cannot be comparable with the obtained effect. Increased 5 times soda dose reduces the total hardness of the treated water only twice. Even increased 10 times soda dose cannot reduce the residual hardness of the treated solution lower 0.6 mg-eq/dm³. Also there is no clear dependence of the settling intensity on the ratio of components. The pH increasing is less effective than temperature increasing. The process of formation sediment also depends on changing these parameters. It was found that in a neutral medium at temperature 30 °C and initial water hardness of 8 mg-eq/dm³ only single flakes of calcium carbonate were occurred in the solution. By further heating, the number of such individual flakes constantly increases and at 70 °C they were occurred even without treatment with sodium carbonate. Increasing pH up to 8.4 at 40 °C was accompanied by solution turbidity, and after treating by precipitant the instantaneous formation of a white fine precipitate was observed in all water volume. Increasing pH up to 10 reduces solution turbidity temperature to 30 °C and the instantaneous formation of calcium carbonate particles started at this temperature. It was also found that water softening is more effective with its big initial hardness. At the water temperature 13 °C calcium ions are sedimented quite intensively under certain conditions. The ratio between concentrations of carbonate ions and calcium ions $K = [CO_3^{2-}, \text{mg-eq}] / [Ca^{2+}, \text{mg-eq}]$ is a determining factor. This is especially noticeable in the range of coefficient K from 0 to 15. Further increasing of carbonate ions dose did not provide a noticeable effect, regardless of the initial water hardness. However, even in such conditions, the use of such method at low temperatures and without settling has quite low efficiency and can't be used for water softening in office or home conditions.

Keywords: softening, calcium, carbonate ions, generation of calcium carbonate, solutions clarification

References

1. DSanPiN 2.2.4-171-10 "Hygiene requirements of drinking water for human consumption". Order of the Ministry of Health of Ukraine 12.05.2010, № 400.
2. Ryabchikov B.E. (2004). Modern methods of water treatment for industrial and domestic use - M.: DeLi print. - 301 p.
3. Karelin V. A. (2012). Water treatment. Physico-chemical bases of water treatment processes: a textbook. - Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House, - 97 p.
4. Lifshitz O. V. (1980). Handbook of water treatment of boilers. - Moscow: Energy, - 288 p.
5. Dikarevsky V. S., Karavaev I. I. (1986). Water treatment for thermal power plants of railway transport. - Moscow: Transport, - 460 p.
6. Shabliy T. O., Radovenchyk V. M., Gomelya M. D. (2014). Application of new reagents and technologies in industrial water consumption. - K.: Infodruk, - 302 p.