

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук

В.П. ІВАНОВА, аспірант

В.С. КАМАЄВ, кандидат технічних наук

Ю.А. МАРУЩАК, магістр

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

## ВИЗНАЧЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ІОНІТУ ПРИ ВИЛУЧЕННІ ІОНІВ МІДІ З ВОДИ

*Приведено результати досліджень по впливу іонів жорсткості на обмінну ємність слабокислотного катіоніту DOWEX-МАК-3 на прикладі іонів міді з розчинів у дистильованій та водопровідній воді. Встановлено залежність ємності іоніту по іонах міді від концентрації розчинів і від співвідношення концентрації іонів міді та іонів жорсткості. Визначено залежність рН середовища та лужності води, пропущеної через іоніт, від форми, об'єму іоніту та витрати води. Показана ефективна десорбція іонів міді в кислому середовищі.*

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

*Приведены результаты исследований по влиянию ионов жесткости на обменную емкость слабокислотного катионита DOWEX-МАК-3 на примере ионов меди из растворов в дистиллированной и водопроводной воде. Установлена зависимость емкости ионита по ионах меди от концентрации растворов и от соотношения концентрации ионов меди и ионов жесткости. Определена зависимость рН среды и щелочности воды, пропущенной через ионит, от формы, объема ионита и расхода воды. Показана эффективная десорбция ионов меди в кислой среде.*

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, ионный обмен, сорбция, обменная емкость ионита, регенерація, концентрирование.

*The results of studies on the effect of stiffness ions on the exchange capacity of the weak acid cation exchanger DOWEX-МАК-3 on the example of copper ions from solutions in distilled and tap water are presented. The dependence of ionite capacity on copper ions on the concentration of solutions and on the ratio of the concentration of copper ions and stiffness ions is established. The dependence of the pH of the medium and the alkalinity of the water passed through the ion exchanger on the form, the volume of the ion*

*exchanger, and the flow of water was determined. Effective desorption of copper ions in an acid medium is shown.*

**Key words:** heavy metals, ion exchange, adsorption, exchange capacity of the resin, regeneration, concentration.

Мідь – важливий есенціальний елемент, досить мало поширений у навколишньому середовищі. Біля 80% міді у земній корі – її сполуки із сіркою (сульфуром), 15% – у вигляді оксидів, карбонатів, силікатів, які є продуктами вивітрювання первинних сульфідних мідних руд [1, 736].

Основними джерелами надходження міді у природні води виступають шахтні стоки мідних і поліметалічних рудників, стічні води підприємств металургійної і хімічної промисловості, продукти корозії мідних споруд і технічних пристроїв, поверхневий змив із сільськогосподарських угідь, які обробляються мідними отрутохімікатами, наприклад, мідним купоросом. Крім того, вона надходить у рибогосподарські водойми у результаті застосування альгоцидних препаратів для знищення водоростей. Мідь відноситься до незамінних для живих організмів, у тому числі і гідробіонтів, мікроелементів, бере участь у фотосинтетичних процесах та азотистому обміні водоростей. Мідь бере участь у процесах тканинного дихання, кровотворення, мінерального і азотного обміну риб [2, 235].

Разом з тим надмірні концентрації міді мають токсичний вплив на гідробіонтів, блокуючи фотосинтетичні процеси, білковий і вуглеводний обмін. У водному середовищі мідь може знаходитись в іонному вигляді та у вигляді комплексних сполук з мінеральними чи органічними речовинами. Форма існування визначає рівень токсичності даного елемента для живих організмів [3, 120]. Закомплексована мідь не має токсичного впливу на живі організми, іони ж міді для прісноводних риб, як правило, більш токсичні. Поріг токсичної дії міді на гідробіонтів складає 1,5 мкг/л. ГДК міді для рибогосподарських водойм – 1 мкг/л.

У зв'язку із зростанням жорстких вимог, сьогодні пріоритетом в очистці води від іонів важких металів є розробка нових та вдосконалення існуючих методів очистки. Проте навіть самі чутливі прилади такі як атомно-адсорбційні спектрофотометри мають межу чутливості на рівні 1...100 мкг/дм<sup>3</sup> [4, 446; 5, 56]. Якщо врахувати, що данні прилади є дорогими та високозатратними при експлуатації, то зрозуміло, що лічені лабораторії на Україні володіють даними засобами контролю довкілля. Тому на сьогодні актуальним є створення таких методів пробопідготовки при контролі важких металів у воді, які б дозволяли підвищувати їх концентрацію на кілька порядків.

Проблемою при вилученні іонів міді з води є те, що недостатньо вивчено взаємний вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність слабкокислотного катіоніту та його регенераційну здатність.

Тому метою роботи є дослідження концентрування іонів важких металів з дистильованої та водопровідної води на слабокислотному катіоніті DOWEX-МАК-3 на прикладі іонів міді, а також визначення ступеню десорбції іонів міді з іоніту в результаті обробки кислими та сольовими розчинами.

В даній роботі використовували слабокислотний катіоніт DOWEX-МАК-3 в кислій та сольовій ( $\text{Na}^+$ ) формах. Регенерацію іоніту проводили 2...4 Н розчинами соляної кислоти та 10%-м розчином хлористого натрію. Сорбцію міді проводили з розчинів концентрацією 1...1000 мг/дм<sup>3</sup> в статичних та динамічних умовах. Об'єм іоніту 5...20 см<sup>3</sup>, об'єм води в статичних умовах 500...2000 см<sup>3</sup>. Витрата води в динамічних умовах через колонку іоніту діаметром 2 см 10-15 см<sup>3</sup>/хв. Витрата регенераційного розчину 1...3 см<sup>3</sup>/хв. В пробах очищеної води або регенераційного розчину за відомими методиками контролювали концентрацію міді, жорсткість та лужність води, рН середовища.

Ефективність іонообмінного вилучення міді з води залежить від характеристик води та форми, в якій знаходиться метал. Відомо, що при рН>7 в  $\text{Cu}^{2+}$ -формі знаходиться до 30% розчинених іонів, які практично відсутні при рН>8, а в гідроксо- формі  $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$  мідь існує при  $5 < \text{pH} < 9,7$  із максимальним вмістом ~60% при рН≈7. Це значить, що ефективна сорбція міді на катіоніті буде відбуватися за рН≤8. З іншого боку відомо, що в кислому середовищі (рН<2) слабокислотний катіоніт переходить в асоційовану форму і втрачає іонообмінні властивості [6, 54]. Тому для сорбції міді з дистильованої води використовували катіоніт в  $\text{Na}^+$ -формі, а при сорбції з водопровідної води використовували катіоніт в кислій формі. В даному випадку лужність води була близькою до її жорсткості, тому при сорбції катіонів при переході у воду протонів значного підкислення води не відбувалось за рахунок виділення з води вугільної кислоти. Тобто гідрокарбонати, що легко переходили у вугільну кислоту та діоксид вуглецю, що виділявся з води, грали роль буферу реакції середовища. При цьому рН було в межах 2,5...7,0. Це в цілому є позитивним моментом, так як у природних водах мідь на 10...70% (інколи на 90%) знаходиться у вигляді комплексів з органічними комплексоутворюючими речовинами (переважно з гуміновими та фульвіновими кислотами), а при рН<6 основна маса таких комплексів розпадається з утворенням незакомплексованої міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ), що суттєво підвищує ефективність її виділення на іонітах.

Сорбція іонів міді в статичних умовах на слабокислотному катіоніті в  $\text{Na}^+$ -формі за низьких концентрацій (табл.1) проходить неефективно як з дистильованої так і з водопровідної води.

Ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням її концентрації у вихідному розчині, проте залишкові концентрації міді у воді досить значні. Низькою є ефективність десорбції міді із катіоніту розчином 5%-ї соляної кислоти. В цілому обмінна ємність іоніту зростає з підвищенням концентрації.

Таблиця 1

**Залежність ефективності сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX-МАК-3 в Na<sup>+</sup>-формі (V<sub>i</sub>=10 см<sup>3</sup>) з дистильованої (I) та водопровідної (II) води (Ж=4,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>), (V<sub>p</sub>=500 см<sup>3</sup>), їх десорбції 5 %-ю соляною кислотою (V<sub>p</sub>=40 см<sup>3</sup>) від початкової концентрації іонів міді під час сорбції в статичних умовах**

№ п/п	C(Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>					ОЄ по Cu <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		Z, %	
	Вихідна	Після сорбції		Після десорбції		I	II	I	II
		I	II	I	II				
1	1	0,45	0,50	5,00	3,60	27,5	25,0	72,7	57,6
2	2	0,72	0,91	10,60	7,85	64,0	54,5	66,3	71,4
3	3	1,05	1,13	14,26	13,2	97,5	93,5	65,9	49,2
4	5	1,30	1,70	26,50	21,75	187,5	165,0	57,3	53,0
5	7	2,50	3,00	33,75	27,50	225,0	200,0	65,9	55,0
6	10	3,20	5,20	53,00	47,50	340,0	240,0	56,5	76,0
7	15	3,30	5,30	69,50	73,50	585,0	480,0	47,52	61,3

Так при концентрації міді у водопровідній воді 2 мг/дм<sup>3</sup> при збільшенні об'єму розчину з 0,5 дм<sup>3</sup> до 2,0 дм<sup>3</sup> при об'ємі іоніту 10 см<sup>3</sup> обмінна ємність іоніту зростає з 72 до 250 мг/дм<sup>3</sup> (в 3,47 рази). При концентрації міді 1 мг/дм<sup>3</sup> за даних умов обмінна ємність іоніту по міді зростає з 32 до 90 мг/дм<sup>3</sup> (у 2,8 рази). В обох випадках рівноважні концентрації міді були на рівні 0,35...0,76 мг/дм<sup>3</sup>. Ступінь десорбції міді 5 %-ю соляною кислотою сягав 72...100%.

В динамічних умовах отримано кращі результати при вилученні іонів міді з води катіонітом DOWEX-МАК-3. В даному випадку проводили сорбцію на катіоніті в кислій та Na<sup>+</sup>-формі з розчинів міді у водопровідній воді при концентрації 1...30 мг/дм<sup>3</sup>. Як видно з рис.1 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 мг/дм<sup>3</sup> при початковій концентрації 30 мг/дм<sup>3</sup>. При сорбції на катіоніті в Na<sup>+</sup>-формі значно зростає ємність іоніту по іонам жорсткості – від 2771 г-екв/дм<sup>3</sup> для катіоніту в кислій формі до 4099 г-екв/дм<sup>3</sup> для іоніту в сольовій формі. При цьому ємність по іонах міді дещо знижується – від 836 г-екв/дм<sup>3</sup> до 824 г-екв/дм<sup>3</sup>. Лужність води при використанні катіоніту в Na<sup>+</sup>-формі практично не змінюється. Проте рН середовища (рис. 2) 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 відмічено 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 диоксид 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 слабкокислотний катіоніт втрачає свої іонообмінні властивості за рахунок низького ступеню дисоціації карбоксильних груп.

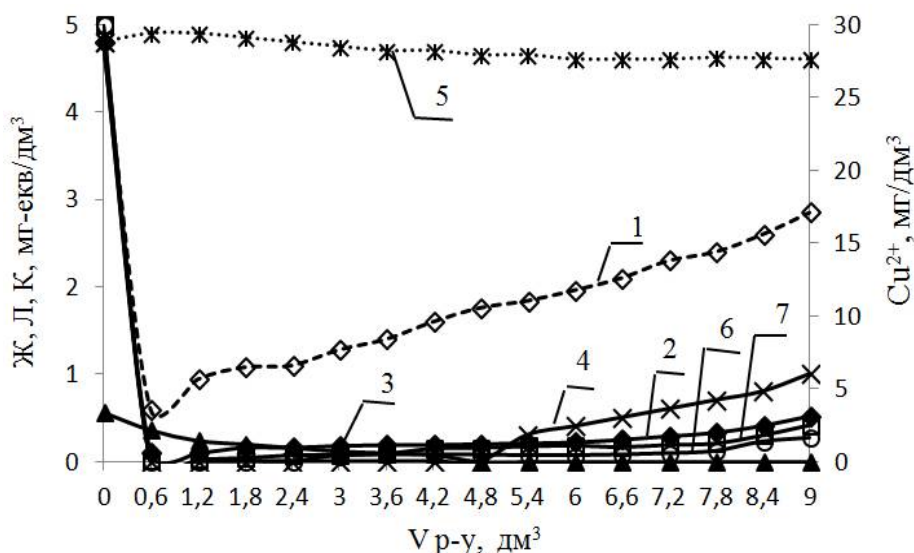


Рис. 1. Залежність жорсткості (1;2), кислотності (3), лужності (4;5), концентрації іонів міді (6;7) від пропущеного об'єму розчину міді у водопровідній воді ( $J = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{Cu} = 30$  мг/дм<sup>3</sup>,  $pH = 7,81$ ) через катіоніт DOWEX-MAK-3 в кислій (1;3;4;6) та Na<sup>+</sup>-формі (2;5;7) ( $V_i = 10$  см<sup>3</sup>) ( $ОДЄ_1 = 277$  г-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_2 = 4099$  г-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_6 = 836$ г-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_7 = 824$ г-екв/ дм<sup>3</sup>)

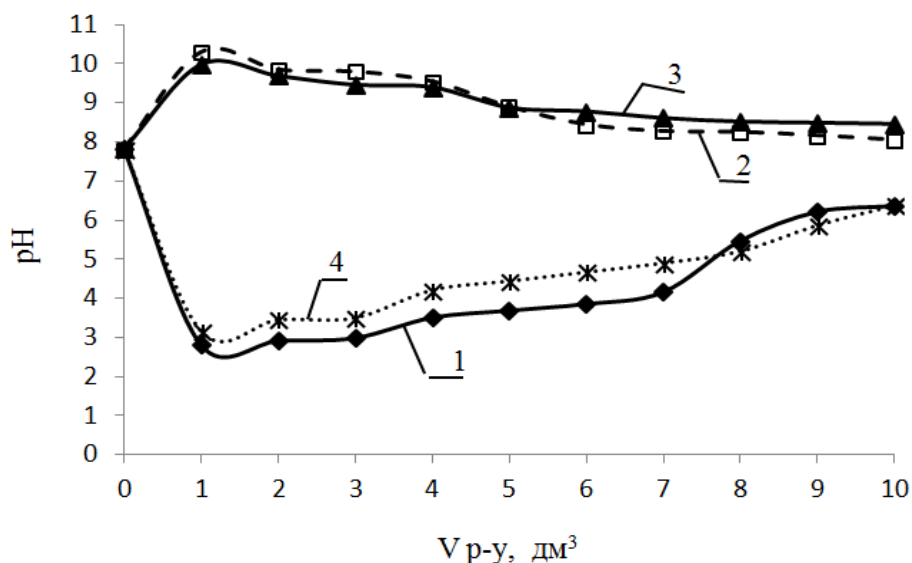


Рис. 2. Зміна рН (1;2;3;4) розчину міді у водопровідній воді ( $J = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH = 7,81$ ) ( $C_{Cu} = 30$  (1;2); 2 (3); 1 (4) мг/дм<sup>3</sup>) в залежності від пропущеного об'єму через катіоніт DOWEX-MAK-3 в кислій (1;4) та Na<sup>+</sup> (2;3) формі ( $V_i = 10$  см<sup>3</sup>)

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 слабкислотного катіоніту до іонного обміну, як це було відмічено вище. Саме тому спостерігається зниження ступеню вилучення іонів жорсткості на катіоніті в кислій формі (рис. 3) при високих значеннях ступеню вилучення іонів міді.

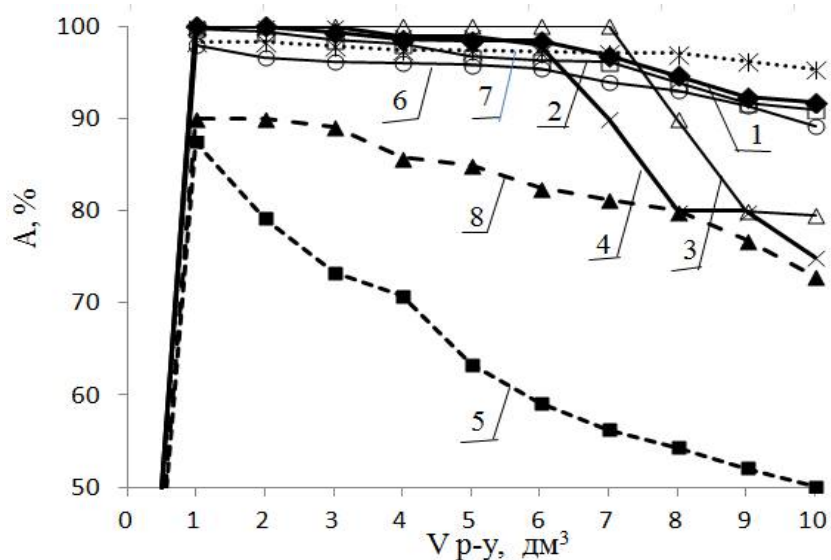


Рис. 3. Залежність ступеню вилучення іонів міді (1;2;3;4) та іонів жорсткості (5;6;7;8) від пропущеного об'єму рочинів міді у водопровідній воді ( $J = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH = 7,81$ ) ( $C_{Cu} = 30$  (1;2;5;6); 2 (3;7); 1 (4;8) мг/дм<sup>3</sup>) через катіоніт DOWEX-МАК-3 в кислій (1;4;5;8) та  $Na^+$  (2;3;6;7) формі ( $V_i = 10$  см<sup>3</sup>)

Слід відзначити, що при концентраціях іонів міді на рівні 1...2 мг/дм<sup>3</sup> ємність іоніту по міді в водопровідній воді значно знижується (рис. 4). Проте ступінь вилучення міді залишається високим як на іоніті в кислій так і в сольовій формі.

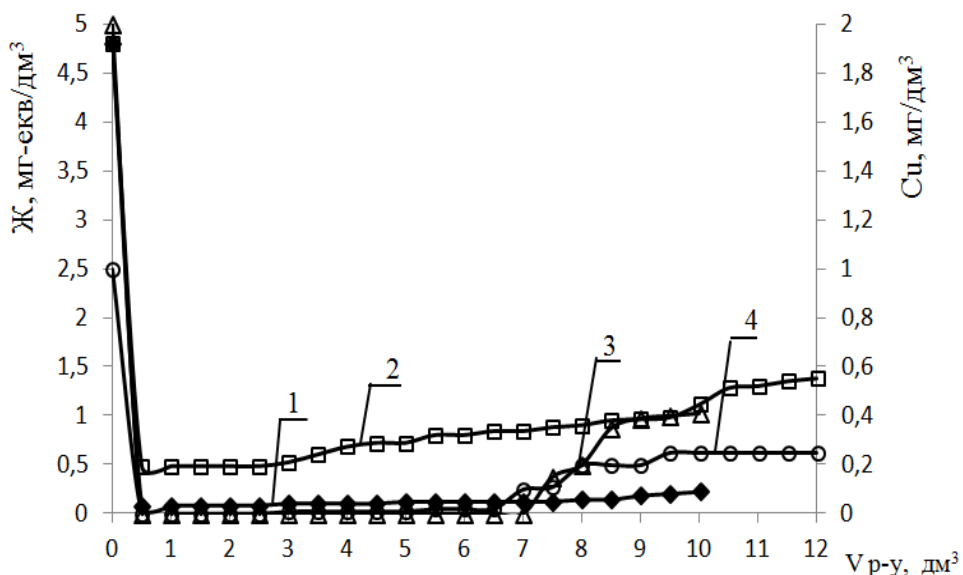


Рис. 4. Вихідні криві сорбції іонів жорсткості (1;2) та іонів міді (3;4) на катіоніті DOWEX-МАК-3 в кислій (2;4) та  $Na^+$  (1;3) формі ( $V_i = 20$  см<sup>3</sup>) із водопровідної води ( $J = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L = 4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH = 7,81$ ) при концентрації міді 1 (2;4) та 2 (1;3) мг /дм<sup>3</sup> ( $ОДЄ_1 = 2339$  мг-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_2 = 2378$  мг-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_3 = 30$  мг-екв/ дм<sup>3</sup>,  $ОДЄ_4 = 17$  мг-екв/ дм<sup>3</sup>)

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 зниженням концентрації міді у воді. Проте по мірі насичення іоніту іонами кальцію та магнію ступінь вилучення міді з води дещо падає (рис. 3).

Дуже важливим аспектом при іонообмінному концентруванні іонів крім сорбції є десорбція даних іонів при регенерації катіоніту. Регенерація іоніту розчинами соляної кислоти представлена на рис. 5.

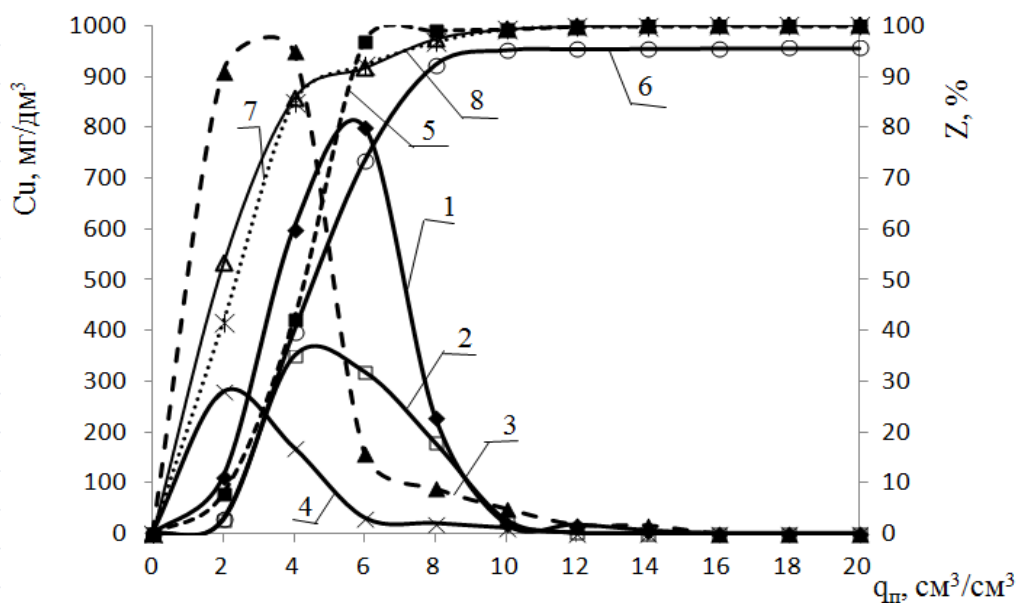


Рис. 5. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1;2;3;4), ступеню їх десорбції (5;6;7;8) від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти концентрацією 1,9 г-екв/дм<sup>3</sup> (1;2;5;6) та 3,6 г-екв/дм<sup>3</sup> (3;4;7;8) через катіоніт DOWEX-МАК-3 в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+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

Як видно з рисунку, ефективність десорбції іонів міді зростає при підвищенні кислотності розчину за зростання питомої витрати реагенту (см<sup>3</sup> розчину на см<sup>3</sup> іоніту).

Ступінь десорбції іонів міді сягає 95,6...100,0%. При кислотності розчину 3,6 г-екв/дм<sup>3</sup> при мінімальній кількості сорбованої міді – 10,5 мг на 20 см<sup>3</sup> іоніту повної десорбції іонів міді досягнуто при об'ємі регенераційного розчину 120 см<sup>3</sup>. Концентрація іонів міді в ньому 87,5 мг/дм<sup>3</sup>. При початковій концентрації міді при сорбції 1 мг/дм<sup>3</sup> та об'ємі розчину 10000 см<sup>3</sup> концентрація міді зросла у 87 раз при зменшенні об'єму у 83 рази. В цілому концентрація міді зросла більше як у 7000 разів. Цей ефект можна посилити при випаровуванні та висушуванні регенераційних розчинів, що при їх об'ємах 100-200 см<sup>3</sup> не складе значної проблеми. Проте необхідно визначити, чи буде ефективно відбуватися концентрування міді на іоніті при її вихідних

концентраціях менших за 1 мг/дм<sup>3</sup> на 1,2,3 і більше порядків. Лише в цьому випадку метод буде мати практичне значення.

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

Виходячи з проведених досліджень можна сказати, що слабокислотний катіоніт DOWEX-МАК-3 в статичних умовах сорбує іони міді в присутності надлишку іонів жорсткості і його ємність по міді зростає як при підвищенні концентрації її розчинів так і при збільшенні об'єму розчину на одиницю об'єму іоніту. Ступінь вилучення міді з води знижується при зниженні її концентрації у вихідних розчинах навіть при відсутності іонів жорсткості. Низькою була ефективність регенерації іонітів розчинами соляної кислоти.

Катіоніт DOWEX-МАК-3 забезпечує ефективне вилучення іонів міді з водопровідної води (Ж = 4,8...5,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>) в кислій та Na<sup>+</sup>-формі при концентрації іонів міді від 1 до 30 мг/дм<sup>3</sup> в динамічних умовах. Ступінь вилучення міді зростає із зниженням її концентрації до 1 мг/дм<sup>3</sup> і сягає 99...100 %.

Встановлено, що ступінь десорбції катіонів зростає із підвищенням кислотності розчинів.

### Список літератури

1. *Перепелиця О.П.* Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту / О.П.Перепелиця // К.: НУХТ, Екохім. 2004. 736 с.
2. *Венчиков А.И.* Биотики (к теории и практике применения микро-элементов) / А.И.Венчиков // М.: ГИ мед. лит. 1962.235 с.
3. *Осадча Н.М.* Ступінь закомплексованості міді у воді Шацьких озер / Н.М.Осадча, Ю.М.Ситник, М.Ю.Євтушенко // Екологічні аспекти осушувальних меліорацій в Україні. Тези доповідей конференції. К.: Знання, 1992. С. 120–121.
4. *Трохименко Г.Г.* Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії./Трохименко Г.Г., Циганюк Н.В.// Збірник матеріалів II Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 20-річчю незалежності України "Інновації в суднобудуванні та океанотехніці", Миколаїв, 2011. С. 446-448.
5. *Шумілова О.О.* Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами / Шумілова О.О., Трохименко Г.Г. // Вісник НУК:електронне видання. №1, Миколаїв, Видавництво НУК, 2012. С. 56-62.
6. *Макаренко І.М.* Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді./ І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ "КНУ". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". 2014. №1(12). С.54-59.

Стаття надійшла до редакції 7.11.17