

## Оценка эффективности редокситов в зависимости от типа катионита и способа его модификации

**Тамазашвили А.Т., Камаев В.С., Гомеля Н.Д.**

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Исследованы процессы модификации катионитов сульфатом железа для получения редокситов, используемых для удаления кислорода из воды. Показано, что сильно-кислотные иониты лучше сорбируют ионы железа при использовании их в кислой форме. Емкость ионитов в натрий-форме растет при подкислении растворов сульфата железа до концентрации серной кислоты 1,5 %. При многократной обработке ионитов растворами железа лучшие результаты получены при использовании макропористых сорбентов.

**Ключевые слова:** кислород, катионит, редоксит, сорбция, железо, емкость.

Досліджено процеси модифікації катіонітів сульфатом заліза для отримання редокситів, що використовуються для видалення кисню з води. Показано, що сильнокислотні іоніти краще сорбують іони заліза при використанні їх у кислої формі. Ємність іонітів у натрій-формі зростає при підкисленні розчинів сульфата заліза до концентрації сірчаної кислоти 1,5 %. При багаторазовій обробці іонітів розчинами заліза кращі результати отримано при використанні макропористих сорбентів.

**Ключові слова:** кисень, катіоніт, редоксит, сорбція, залізо, ємність.

В настоящее время одной из наиболее важных проблем в водопотреблении в промышленности, энергетике, коммунальном хозяйстве является переход к замкнутым водоциркуляционным системам. Это обусловлено тем, что при существующих технологиях очистки сточных вод возможна очистка от органических примесей на 90–95 %, от неорганических веществ на 40–60 %, однако уровень минерализации вод после очистных сооружений не только не падает, но зачастую существенно увеличивается.

При переходе к замкнутым системам возрастают требования к качеству воды в этих системах, а значит, и к качеству подпиточной воды. При этом наряду с высокими требованиями к качеству осветления воды и ее термостабильности высокие требования предъявляются к коррозионной агрессивности воды.

В нейтральных водных средах коррозионные процессы большей частью обусловлены наличием кислорода. Однако, если при низких температурах при относительно высоких концентрациях кислорода он может способствовать пассивации металлов при определенных условиях, то при высоких температурах кислород приводит к резкому повышению скорости коррозии металлов, даже таких, как латунь, медь, нержавеющая сталь. Поэтому создание установок, обеспечивающих эффективное удаление кислорода из воды, является актуальной проблемой, особенно если учитывать, что из-за вы-

сокой токсичности на большинстве теплоэнергетических объектов применение гидразина для обескислороживания воды запрещено.

Одним из наиболее простых способов обескислороживания воды является ее фильтрование через модифицированные сорбенты — редокситы, которые обладают восстанавливающей способностью (ВС) [1–4]. Она часто зависит от количества восстановителя, нанесенного на сорбент. Это касается и соединений Fe (II). Эта несложная на первый взгляд задача усложняется гидролизом и восстановлением железа в процессе его сорбции, снижением pH среды при сорбции, а значит, вымыванием ионов сорбированного железа. Поскольку железо часто используют в гидролизованной форме, то возникают проблемы при регенерации редокситов.

Цель данной работы — определение условий эффективной сорбции двухвалентного железа на катионите, влияние числа регенераций на сорбционную емкость катионита и восстанавливающую способность редоксита.

При проведении исследований были использованы катиониты КУ-2-8, макропористые катиониты Amberlite 252 Н, Purolite С 150, Dowex MSC 1 Н, а также слабокислотный катионит Dowex МАС-3.

Для перевода катионита в Fe<sup>2+</sup>-форму использовали раствор сульфата железа (II) с концентрацией по железу 125–1079 мг-экв/дм<sup>3</sup>. При переводе ионита в Fe<sup>2+</sup>-форму через слой

ионита (объем ионита 10, 20 или 50 см<sup>3</sup>) фильтровали раствор сульфата железа при расходе 1–5 см<sup>3</sup>/мин. Ионит использовали в Na<sup>+</sup>- и H<sup>+</sup>-форме. Ионит в H<sup>+</sup>-форму переводили 5 %-й соляной кислотой, в Na<sup>+</sup>-форму – 2 %-м раствором NaOH. При переводе ионита в Ca<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- или Fe<sup>3+</sup>-форму использовали 10 %-й раствор NaCl.

При обработке ионита в Fe<sup>2+</sup>-форме 2 %-м раствором щелочи ионит переходил в Na<sup>+</sup>-форму с образованием гидроксида железа Fe(OH)<sub>2</sub>, который находился в порах ионита.

При сорбции ионов железа на сильноокислотном катионите также использовали раствор сульфата железа (C<sub>Fe2+</sub> = 719 мг-экв/дм<sup>3</sup>), содержащий серную кислоту в концентрации 0,5–2,0 %.

Для оценки восстановительной способности (емкости по кислороду или другому окислителю, например, NaClO<sub>3</sub>, мг-экв/дм<sup>3</sup>) через катионит, модифицированный соединениями железа, пропускали водопроводную или Na<sup>+</sup>-катионированную водопроводную воду, или раствор хлората натрия в дистиллированной воде. Расход воды 15–20 см<sup>3</sup>/мин, расход раствора хлората натрия 5 см<sup>3</sup>/мин. Контроль жесткости, концентрации кислорода, железа, свободного хлора вели с использованием известных методик [5, 6].

Восстановительная способность редоксита зависит от количества сорбированного железа, формы ионита и характеристик воды. Как видно из рис.1, восстановительная способность растет при переходе от катионита в Fe<sup>2+</sup>-форме (кривая 1) к иониту в Na<sup>+</sup>-форме, модифицированного Fe(OH)<sub>2</sub> (кривая 2). В этом случае при

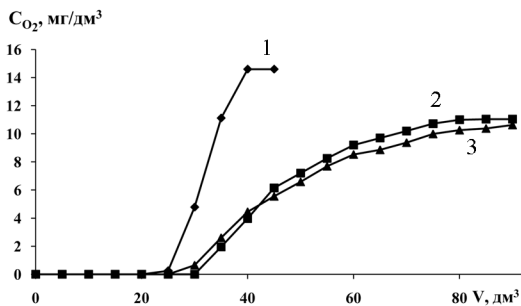


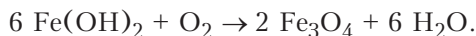
Рис.1. Зависимость остаточной концентрации растворенного кислорода от пропущенного объема водопроводной (1, 2) (1 – Ж = 4,2 мг-экв/дм<sup>3</sup>, C<sub>O2</sub> = 14,6 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – Ж = 4,8 мг-экв/дм<sup>3</sup>, C<sub>O2</sub> = 14,6 мг/дм<sup>3</sup>) и Na<sup>+</sup>-катионированной воды (3) (рН 7,5, Ж = 0,07 мг-экв/дм<sup>3</sup>, C<sub>O2</sub> = 10,63 мг/дм<sup>3</sup>) через катионит КУ-2-8 в Fe<sup>2+</sup>-форме (1) (ОЕ<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 2,700 г-экв/дм<sup>3</sup>, E<sub>O2</sub> = 1,080 г-экв/дм<sup>3</sup>, V<sub>i</sub> = 50 см<sup>3</sup>) и модифицированный Fe(OH)<sub>2</sub> (2, 3) (2 – ОЕ<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 2,900 г-экв/дм<sup>3</sup>, E<sub>O2</sub> = 1,352 г-экв/дм<sup>3</sup>, V<sub>i</sub> = 50 см<sup>3</sup>; 3 – ОЕ<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 3,100 г-экв/дм<sup>3</sup>, E<sub>O2</sub> = 1,187 г-экв/дм<sup>3</sup>, V<sub>i</sub> = 50 см<sup>3</sup>).

**Таблица 1. Зависимость обменной емкости (ОЕ) катионитов от типа и формы ионита и состава раствора**

№№ п/п	Форма ионита	Состав раствора		ОЕ по Fe <sup>2+</sup> , мг-экв/дм <sup>3</sup>
		Fe <sup>2+</sup> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	
Катионит КУ-2-8				
1	H <sup>+</sup>	719,42	–	2460
2	H <sup>+</sup>	1079,14	–	2840
3	Na <sup>+</sup>	719,42	–	1660
4	Na <sup>+</sup>	719,42	5,0	2930
5	Na <sup>+</sup>	719,42	10,0	3287
6	Na <sup>+</sup>	719,42	15,0	3510
7	Na <sup>+</sup>	719,42	20,0	3420
Катионит Amberlite 252 H				
8	H <sup>+</sup>	719,42	–	2340
9	Na <sup>+</sup>	719,42	–	2179
Катионит Purolite C 150				
10	H <sup>+</sup>	719,42	–	1540
11	Na <sup>+</sup>	719,42	–	1440
КатионитDowex MSC 1 H				
12	H <sup>+</sup>	719,42	–	191
13	Na <sup>+</sup>	719,42	–	1600
Катионит Dowex MAC-3				
14	Na <sup>+</sup>	125,00	–	3420
15	Na <sup>+</sup>	136,00	–	4560
16	Na <sup>+</sup>	719,42	–	4000

пропускании водопроводной воды с жесткостью 4,2 мг-экв/дм<sup>3</sup> происходит значительное вымывание ионов железа из ионита вследствие их вытеснения ионами жесткости, что приводит к определенному снижению емкости ионита по кислороду.

Из гидроксида железа ионы железа вследствие его малой растворимости вымываются меньше, хотя их концентрация в воде достигает 2–8 мг/дм<sup>3</sup>. При пропускании Na<sup>+</sup>-катионированной воды через ионит, модифицированный Fe(OH)<sub>2</sub>, железо практически не вымывается вследствие более высоких значений рН (рН ≈ 8,5–9,6) [7]. Однако в данном случае емкость по кислороду (кривая 3) меньше, чем при обработке водопроводной воды. Обусловлено это тем, что при рН 6,5–8,5 гидроксид железа (II) при окислении переходит в гидроксид железа (III). Поэтому на окисление 1 мг-экв кислорода идет 2 мг-экв железа (II). При рН > 9 происходит образование феррита. И тогда процесс окисления протекает по реакции



В этом случае на окисление 1 мг-экв кислорода расходуется 3 мг-экв железа (II). Следова-

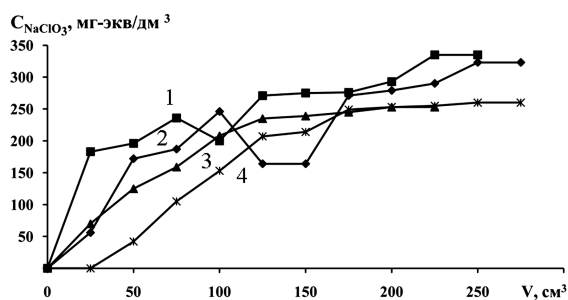


Рис.2. Зависимость остаточной концентрации  $\text{NaClO}_3$  от объема пропущенного раствора с исходной концентрацией 323 (1), 335 (2), 253 (3) и 260 (4) мг-экв/дм<sup>3</sup> через катиониты Amberlite 252 H (1) ( $\text{OE}_{\text{Fe}^{2+}} = 2,205$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\text{BC} = 1,100$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $V_i = 20$  см<sup>3</sup>), Purolite C 150 (2) ( $\text{OE}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,790$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\text{BC} = 0,88$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $V_i = 20$  см<sup>3</sup>), Dowex MSC 1 H (3) ( $\text{OE}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,24$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\text{BC} = 0,62$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $V_i = 20$  см<sup>3</sup>), Dowex MAC-3 (4) ( $\text{OE}_{\text{Fe}^{2+}} = 4,15$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $\text{BC} = 2,07$  г-экв/дм<sup>3</sup>,  $V_i = 20$  см<sup>3</sup>), модифицированные  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

тельно, восстановительная способность редоксита, содержащего  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  выше в нейтральной и слабнокислой среде, чем в щелочной среде, хотя в щелочной среде растворимость железа ниже и процесс восстановления кислорода идет быстрее, так как восстанавливающие свойства железа растут с повышением pH.

Кроме механизма окисления железа и его десорбции, на емкость редоксита по кислороду влияет его емкость по железу. Исходя из того, что при использовании раствора сульфата железа в высокой концентрации при сорбции на катионите в кислой форме будет происходить подкисление раствора, что будет снижать сорбционную емкость катионита, можно было предположить, что большую емкость катионит будет иметь в солевой форме. Это было показано при сорбции ионов цинка, кадмия и никеля [8].

В данном случае это справедливо только по отношению к слабнокислотному катиониту. Сильнокислотные катиониты в кислой форме имели более высокую емкость по железу по сравнению с  $\text{Na}^+$ -формой (табл.1). Более того, емкость катионита КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -форме возрастает от 1660 мг-экв/дм<sup>3</sup> при использовании раствора  $\text{FeSO}_4$  без подкисления до 3510 мг-экв/дм<sup>3</sup> при концентрации серной кислоты 1,5 % в растворе  $\text{FeSO}_4$ . При 2 %-м содержании кислоты емкость ионита по  $\text{Fe}^{2+}$  составила 3420 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Это обусловлено тем, что при подкислении в процессе сорбции ионы железа образуют ассоциации типа  $\text{FeX}_2^+ - \text{Fe}^{2+} [\text{FeX}_6]^{4+}$  [9]. Поэтому величина адсорбции возрастает с повышением концентрации раствора железа в слабнокислой и кислой среде при концентрации свободной серной кислоты до 20 г/дм<sup>3</sup>. Слабнокислотный катионит Dowex MAC-3 характеризовался наиболее высокой емкостью по железу, даже в  $\text{Na}^+$ -форме.

Очень сложной проблемой является регенерация редокситов. Использование ионита в  $\text{Fe}^{2+}$ -форме невозможно из-за загрязнения воды железом. Восстановить  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые образуются в порах ионита после окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , сложно. Простыми реагентами такими, как бисульфит натрия, в слабнокислой среде железо почти не восстанавливается. Использование более дорогих реагентов нецелесообразно. Поэтому лучшим выходом является повторная сорбция железа на катионите с последующим его гидролизом. Поскольку в порах накапливаются гидроксиды и оксиды железа,

Таблица 2. Влияние количества фильтроциклов на сорбцию железа из 10 %-го раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Число фильтроциклов	Форма ионита	ОЕ по $\text{Fe}^{2+}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{NaClO}_3}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>		BC, мг-экв/дм <sup>3</sup>
			начальная	конечная	
Катионит КУ-2-8					
1	$\text{H}^+$	3,03	313,0	187,0	1,260
2	$\text{Na}^+$	2,14	290,0	203,1	0,865
3	$\text{Na}^+$	2,90	310,0	184,0	1,260
4	$\text{Na}^+$	1,60	395,0	320,0	0,750
5	$\text{Na}^+$	1,25	423,0	372,1	0,510
Катионит Amberlite 252 H					
1	$\text{H}^+$	2,62	315,0	203,6	1,114
2	$\text{Na}^+$	2,12	310,0	221,	0,883
3	$\text{Na}^+$	1,72	295,0	220,5	0,745
4	$\text{Na}^+$	1,23	300,0	246,5	0,535
5	$\text{Na}^+$	0,96	310,0	267,0	0,430
6	$\text{Na}^+$	0,61	320,0	294,1	0,259
Катионит Purolite C 150					
1	$\text{H}^+$	1,50	315,0	249,8	0,652
2	$\text{Na}^+$	0,76	310,0	277,0	0,330
3	$\text{Na}^+$	0,56	300,0	258,3	0,417
4	$\text{Na}^+$	0,85	300,0	264,1	0,359
5	$\text{Na}^+$	0,54	295,1	271,6	0,235
6	$\text{Na}^+$	0,51	325,2	303,3	0,219
Катионит Dowex MSC 1 H					
1	$\text{H}^+$	1,92	340,0	256,8	0,835
2	$\text{Na}^+$	1,91	321,0	239,4	0,816
3	$\text{Na}^+$	1,34	310,1	252,6	0,575
4	$\text{Na}^+$	1,24	300,0	28,3	0,517
5	$\text{Na}^+$	0,94	305,2	264,7	0,405
6	$\text{Na}^+$	0,74	310,0	278,2	0,318
Катионит Dowex MAC-3					
1	$\text{Na}^+$	4,56	310,0	103	2,070
2	$\text{Na}^+$	2,9	336	194	1,420
3	$\text{Na}^+$	1,1	253	200	0,530
4	$\text{Na}^+$	2,54*	231	106	1,250

\*После кавитационной обработки.

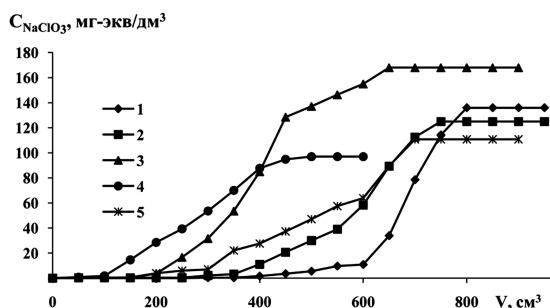


Рис.3. Выходные кривые сорбции  $\text{Fe}^{2+}$  из водных растворов сульфата железа концентрацией 136 мг-экв/дм<sup>3</sup> (1) ( $\text{O}_{\text{Fe}^{2+}} = 4,56$  г-экв/дм<sup>3</sup>), 126 мг-экв/дм<sup>3</sup> (2) ( $\text{O}_{\text{Fe}^{2+}} = 3,42$  г-экв/дм<sup>3</sup>), 168 мг-экв/дм<sup>3</sup> (3) ( $\text{O}_{\text{Fe}^{2+}} = 2,900$  г-экв/дм<sup>3</sup>), 97 мг-экв/дм<sup>3</sup> (4) ( $\text{O}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,100$  г-экв/дм<sup>3</sup>) и 110,8 мг-экв/дм<sup>3</sup> (5) ( $\text{O}_{\text{Fe}^{2+}} = 2,54$  г-экв/дм<sup>3</sup>) на слабокислотном катионите Dowex MAC-3 в  $\text{Na}^+$ -форме (1, 2 — на свежем ионите; 3 — вторая стадия сорбции; 4 — третья стадия; 5 — четвертая стадия после обработки ультразвуком).

что приводит к блокированию гелевых участков, повторение циклов регенерации не может быть большим.

Нами было проверено изменение емкостей разных катионитов по ионам железа их восстановительной способности по  $\text{NaClO}_3$  в зависимости от числа фильтроциклов. Поскольку определение восстановительной способности редоксита по кислороду является очень длительным процессом из-за низкой растворимости кислорода в воде, для определения восстановительной способности катионита использовали растворы хлората натрия с концентрацией 250–350 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Как видно из рис.2, значение емкостей редокситов по окислителю в данном случае близко к полученным при использовании воды, насыщенной воздухом (см. рис.1).

Данные по емкости ионитов в зависимости от числа фильтроциклов приведены в табл.2. Кроме наиболее доступного на Украине катионита КУ-2-8, были использованы крупнопористые катиониты Amberlite 252 Н, Purolite С 150, Dowex MSN 1 Н и слабокислотный катионит Dowex MAC-3.

Предполагалось, что при использовании крупнопористых катионитов накопление гидроксидов и оксидов железа в порах будет меньше блокировать гелевые участка ионита и будет меньше зависеть от числа фильтроциклов. Однако практически во всех случаях отмечено снижение восстановительной способности катионитов с числом фильтроциклов. При этом катионит КУ-2-8 в ряду сильнокислотных катионитов характеризовался более высокой емкостью на всех фильтроциклах, а слабокислотный катионит Dowex MAC-3 характеризовался наиболее высокой емкостью при сорбции железа на 1-м и 2-м фильтроциклах. На 3-м филь-

троцикле его емкость сильно упала, однако при кавитационной обработке на 4-м фильтроцикле она возросла почти в 2,5 раза. Это подтверждают выходные кривые сорбции железа, приведенные на рис.3.

## Выводы

В результате проведенных исследований показано, что в качестве редокситов лучше использовать катиониты, модифицированные  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , так как применение ионита в  $\text{Fe}^{2+}$ -форме приводит к загрязнению воды ионами железа.

Показано, что при повышенных значениях рН восстановительная способность редоксита, модифицированного  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , падает вследствие связывания части железа (II) при образовании феррита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Установлено, что при сорбции железа (II) из концентрированных растворов на сильнокислотных ионитах емкость ионитов больше в кислой форме по сравнению с  $\text{Na}^+$ -формой, емкость по ионам  $\text{Fe}^{2+}$  растет с увеличением концентрации серной кислоты в растворе сульфата железа до 1,5 %.

Определено влияние числа фильтроциклов на эффективность регенерации редокситов на основе катионитов. Показано, что емкость крупнопористых ионитов по железу падает в 2–3 раза после 6 фильтроциклов, для КУ-2-8 после 5 фильтроциклов, для слабокислотного катионита Dowex MAC-3 после 3-х фильтроциклов.

## Список литературы

1. Кравченко Т.А., Шаталов А.Я. Обескислороживание воды редокситами // Ионнообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А.Чикина, О.Н. Мягкого. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 1984. — С. 167–183.
2. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption // Ion Exchange. Theory and practice / Ed. D.Muraviev, V.Gorshkov, A.Warshawsky. — New-York; Basel : M. Dekker, 2000. — P. 691–764.
3. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Сленцова О.В. Кинетика электросорбции кислорода медьсодержащими редокситами с химической и электрохимической регенерацией редокс-центров // Журн. физ. химии. — 2000. — Т. 74, № 6. — С. 1077–1080.
4. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калинин А.И. и др. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице // Там же. — 2006. — Т. 80, № 8. — С. 1486–1492.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. — М. : Химия, 1974. — 280 с.

6. Кульский Л.А., Гороновский И.Г., Кочановский А.М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. — Киев : Наук. думка, 1980. — Т. 1. — 680 с.
7. Гомеля И.Н., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. Оценка эффективности ионитов КУ-2-8 и Aqualite K-100 FC при умягчении воды в присутствии ионов железа // Экологические и ресурсосбережение. — 2008. — № 3. — С. 62–65.
8. Гомеля М.Д., Глушко О.В., Сагайдак І.С. та ін. Дослідження процесів очищення води від кадмію на катіоніті КУ-2-8 // Там же. — 1998. — № 1. — С. 53–56.
9. Гомеля Н.Д., Терещенко О.Н. Повышение эффективности очистки воды от изотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  // Там же. — № 4. — С. 44–46.

Поступила в редакцию 20.06.11

## The Efficiency Estimation of Redoxites Depending on Cation Exchanger Type and Modification Method

*Tamazashvili A.T., Kamayev V.S., Gomelya M.D.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The processes of cation exchanger modification by ferrous sulfate for oxidation-reduction ion exchanger production used in the water deoxygenation are investigated. It is displayed that strong-acid ion exchangers in the acid form sorb ferrous ions better. Sodium form ion exchangers capacity increases with the ferrous sulfate solution acidulation up to the 1,5 % sulfuric acid concentration. The best results of the multiple ferrous solutions treatment of the ion exchanger are obtained by macropore sorbent application.

**Key words:** oxygen, cation exchanger, oxidation-reduction ion exchanger, sorption, iron, capacity.

Received June 20, 2011

Передплатити наше видання на 2012 рік

У кожному поштовому відділенні України!

А також на сайті [www.presa.ua](http://www.presa.ua)



Подписывайтесь на журнал  
«**Энерготехнологии  
и ресурсосбережение**»  
(индекс 74546)  
на 2012 г.  
по Каталогу изданий Украины,  
Каталогу Агентства «Роспечать»,  
Сводному Каталогу агентства  
«УКРИНФОРМНАУКА»

**Информацию о журнале  
и правилах оформления статей  
можно найти на сайтах:**

<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.html>  
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>