

ГОРДІЄНКО Катерина

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: [0000-0002-7722-7567](https://orcid.org/0000-0002-7722-7567)
e-mail: dey85@ukr.net

РАДОВЕНЧИК Ярослав

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: [0000-0002-0101-0273](https://orcid.org/0000-0002-0101-0273)
e-mail: ryar@ukr.net

КРИСЕНКО Тамара

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: [0000-0002-9903-6884](https://orcid.org/0000-0002-9903-6884)
e-mail: tavok@ukr.net

РАДОВЕНЧИК Вячеслав

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: [0000-0001-5361-5808](https://orcid.org/0000-0001-5361-5808)
e-mail: dokeco@ukr.net

ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИСАДЖЕННЯ ІОНІВ КАЛЬЦІЮ З РОЗВЕДЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ У ВИГЛЯДІ ФОСФАТІВ

В роботі досліджено особливості формування фосфатів кальцію при обробці розведених водних розчинів фосфатом натрію з метою їх пом'якшення в побутових чи офісних умовах. Досліджено вплив рН, температури, співвідношення реагентів та інших факторів на ефективність пом'якшення води та особливості формування твердої фази.

Ключові слова: пом'якшення, кальцій, фосфат-іони, формування фосфату кальцію, освітлення розчинів.

GORDIENKO Katerina, RADOVENCHYK Yaroslav,
KRYSENKO Tamara, RADOVENCHYK Vyacheslav
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

EFFICIENCY OF PLANTING CALCIUM IONS FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS IN THE FORM OF PHOSPHATES

The specifics of calcium phosphate formation process during diluted aqueous solutions softening for home or office were researched. Studies have shown that, unlike calcium carbonate, effective precipitation of calcium ions with phosphate is possible even at doses less than stoichiometric. The ratio between concentrations of phosphate ions and calcium ions $K = [PO_4^{3-}, \text{mg-eq}] / [Ca^{2+}, \text{mg-eq}]$ is a determining factor. Already at $K = 0.5$ there is a decrease in the content of calcium ions by more than half. In stoichiometry ($K = 1$), the residual concentrations of calcium ions in the treated water fall below 1 mg-eq/dm^3 . At $K > 1.5$, the content of calcium ions in the treated water stabilizes at the level of $0.2 - 0.1 \text{ mg-eq/dm}^3$. Water temperature does not significantly affect the deposition of calcium ions with phosphates. A noticeable decrease in efficiency is recorded only at a temperature of 5°C . But even in this case, this decrease is $0.1 - 1.5 \text{ mg-eq/dm}^3$, which is quite acceptable for living conditions, since it provides soft and very soft water. The reaction between calcium ions and phosphates is quite complete in the first minutes of contact. The settling of mixed solutions for an hour showed that the reaction of the formation of a solid phase takes place at the time of draining the solutions and over time the residual hardness of the water practically does not change. From the point of view of softening efficiency, phosphate is quite suitable as a reagent for removing calcium ions from hard natural waters. An important aspect of the softening technology is the separation of the precipitate formed from the treated water. To do this, it is necessary to determine the conditions for the formation of a crystalline, most compact and formed precipitate. The clarification of the hard water sample treated with sodium phosphate showed that there was no significant difference in deposition at different initial pH values.

Key words: softening, calcium, phosphate ions, generation of calcium phosphate, solutions clarification.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

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, а 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 спущування та відмивання іонітів. В цілому 20–30 % обробленої води використовується на власні потреби [5]. Регенерація іонітів проводиться, найчастіше, 6–8 % 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 замкнутий 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.

Формулювання 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 без відстоювання. Проведені нами дослідження [7] показали, що ефективно содово-вапняне пом'якшення 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 водневий показник в поєднанні із регулюванням температури можливо знизити залишкову жорсткість води до 0,6 мг-екв/дм³. Встановлено, що використання методу має досить низьку ефективність і навряд чи може бути застосовано в побутових умовах та для пом'якшення води в офісах. Тому нами продовжено пошук прийнятних реагентів для пом'якшення води в побутових та офісних системах. Дана робота присвячена вивченню ефективності видалення іонів кальцію шляхом обробки води фосфатом натрію.

Опис методики досліджень

Суть дослідження полягала в приготуванні модельних розчинів із різним вмістом іонів Ca²⁺ та обробці їх різними дозами фосфату натрію (Na₃PO₄) 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 еріхромного чорного Т та трилону Б. Проведені також дослідження по вивченню інтенсивності освітлення оброблених розчинів з метою визначення найбільш оптимальних умов утворення компактного осаду. Для цього оброблену реагентом воду заливали в градуйований циліндр та знімали криві відстоювання суспензії в часі.

Викладення основного матеріалу

Проведені дослідження показали, що, на відміну від карбонату кальцію [7], ефективно осадження іонів кальцію фосфатом можливе навіть при дозах, менше стехіометричних. Так, при співвідношенні компонентів $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [Ca^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$ за звичайних температур ефективність методу досить висока (рис. 1).

Вже при $K = 0,5$ спостерігається зменшення вмісту іонів кальцію більше ніж у два рази. При стехіометрії ($K = 1$) залишкові концентрації іонів кальцію в обробленій воді падають нижче 1 мг-екв/дм³. Для вод, що споживаються людиною, такий рівень іонів кальцію є навіть необхідним для забезпечення фізіологічної повноцінності води по мінеральному складу [1]. Перевагою також є те, що висока ефективність методу

забезпечується в широкому діапазоні рН - 5÷11. При $K > 1.5$ вміст іонів кальцію в обробленій воді стабілізується на рівні 0,2 – 0,1 мг-екв/дм³. Таким чином, на відміну від содово-вапняного методу, котрий вимагає значної перевитрати реагентів, використання фосфатів в процесі пом'якшення дозволяє цілком обходитись стехіометричними співвідношеннями реагентів. Найважливішою перевагою осадження іонів кальцію фосфатами є, виходячи з мети даної роботи, моментальне утворення твердої фази після змішування компонентів. При додаванні реагенту до модельних розчинів спостерігається моментальне помутніння розчину, інтенсивно формуються тверді частки, котрі через 3 – 5 с починають з'єднуватися в агрегати та осідати на дно посудини.

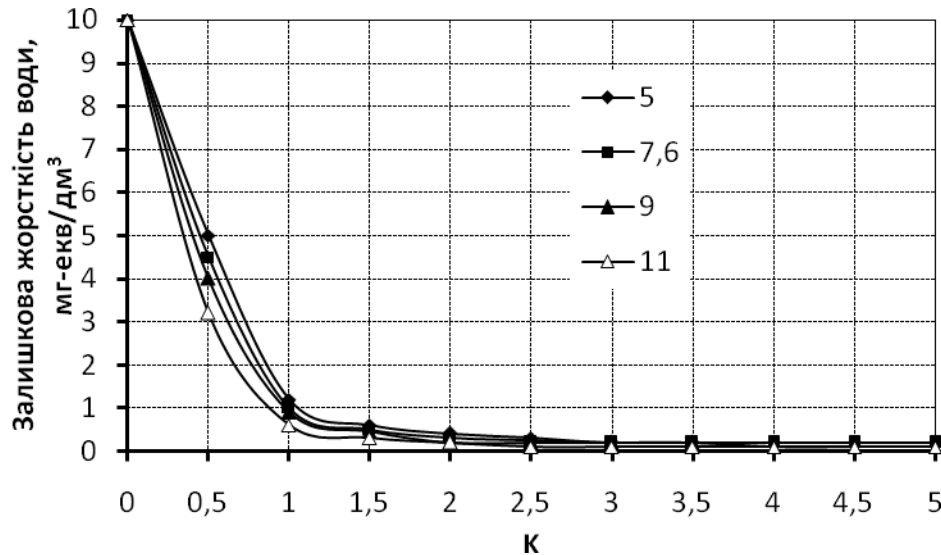


Рис. 1. Залежність залишкової жорсткості води від співвідношення компонентів $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі 20 °С, початковій жорсткості $J_{\text{поч}} = 10 \text{ мг-екв/дм}^3$ та різних початкових значеннях водневого показника

Ще одним параметром, котрий досить важливий в процесі пом'якшення і може впливати на його ефективність, є початкова жорсткість води, що підлягає обробці. Проведені нами дослідження при температурі 20 °С, нейтральному середовищі та стехіометричному співвідношенні реагентів показали, що залишкова жорсткість обробленої води дуже мало залежить від початкової (рис. 2). Деяке підвищення залишкової жорсткості із збільшенням початкової викликано, на нашу думку, неповною взаємодією реагентів при змішуванні, оскільки проби оброблених модельних розчинів відразу піддавали фільтруванню. В цілому, проведені дослідження показують, що використання фосфатів в процесах пом'якшення води дозволяє в широкому діапазоні вмісту іонів кальцію отримувати дуже м'яку воду (жорсткість менше 1,5 мг-екв/дм³).

Надзвичайно важливим параметром процесу пом'якшення є температура води, що обробляється. При використанні в якості осаджувача карбонату натрію ефективність процесу при температурах нижче 35–40 °С надзвичайно низька [7], що вимагає обов'язкового її підігрівання. З іншого боку, вода в централізованих мережах та підземних горизонтах в окремі періоди може мати температуру 10 °С і нижче. Тому питання ефективності процесу пом'якшення за низьких температур є досить важливими, оскільки дозволяє визначити необхідність попереднього підігрівання води. Проведені нами дослідження з фосфатом натрію в якості осаджувача показали, що достатня ефективність забезпечується в широкому діапазоні температур (рис. 3).

Як видно з результатів досліджень (рис. 3), температура води суттєво не впливає на процес осадження іонів кальцію фосфатами. Помітне зниження ефективності фіксується лише при температурі в 5 °С. Але і в цьому випадку це зниження складає 0,1 – 1,5 мг-екв/дм³, що для побутових та офісних умов цілком прийнятно, оскільки забезпечує отримання м'якої та дуже м'якої води. Очевидно, що стабільність процесу пом'якшення в такому широкому діапазоні температур свідчить на користь застосування фосфатів в процесах пом'якшення. При цьому важливо знати, наскільки повно за описаних вище умов реагують між собою катіони кальцію та аніони фосфору в процесі зливання розчинів.

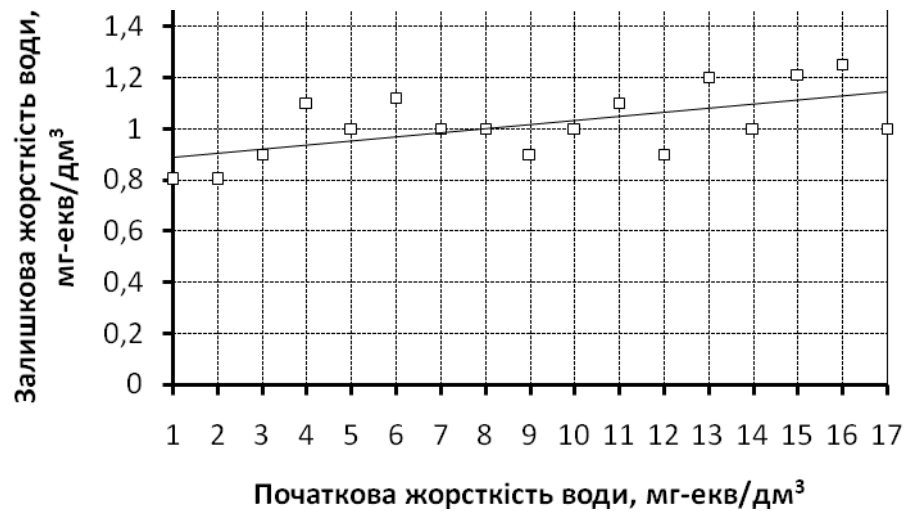


Рис. 2. Залежність залишкової жорсткості води від початкової жорсткості при співвідношенні компонентів $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$, температурі 20°C , $\text{pH} = 6,58$

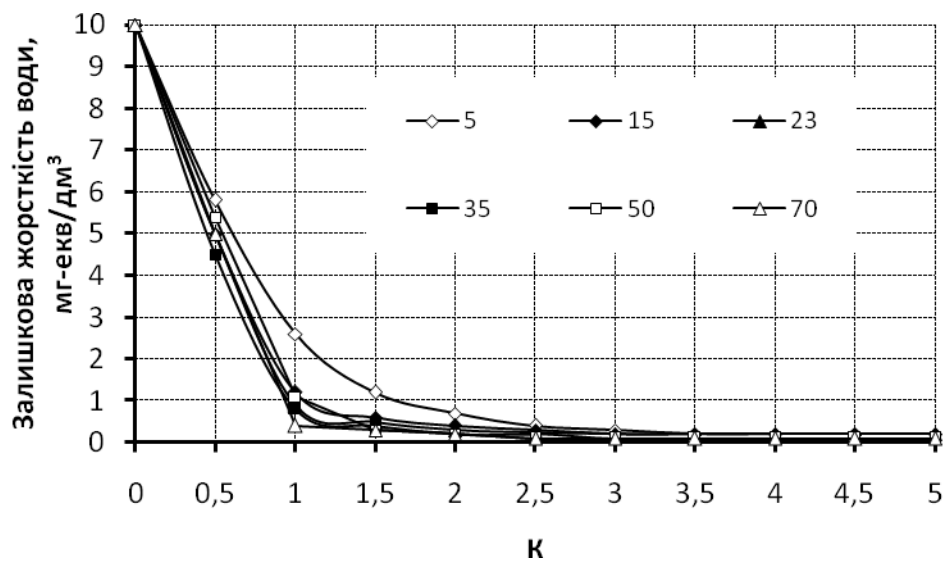


Рис. 3. Залежність залишкової жорсткості води від температури і співвідношення компонентів $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ при початковій жорсткості 10 мг-екв/дм^3 та $\text{pH} = 7,45$

Як було встановлено в процесі подальших досліджень (рис. 4), реакція між іонами кальцію та фосфатами проходить досить повно вже в перші хвилини контакту. Відстоювання змішаних розчинів протягом години показало, що реакція утворення твердої фази проходить в момент зливання розчинів і з часом залишкова жорсткість води практично не змінюється. Цей факт є надзвичайно важливий для технологій, в яких етап відстоювання не передбачено.

Таким чином, з точки зору ефективності пом'якшення фосфат цілком підходить в якості реагенту для видалення іонів кальцію з жорстких природних вод. В той же час, важливим аспектом технології пом'якшення є можливість ефективного відділення утвореного осаду від обробленої води, оскільки лише в цьому випадку забезпечується загальна висока ефективність технології. Другий етап досліджень було присвячено вивченню умов формування кристалічного, найбільш компактного та сформованого осаду. Освітлення оброблених фосфатом натрію проб жорсткої води показало (рис. 5–7), що суттєвої різниці в осадженні при різних початкових значеннях pH не зафіксовано.

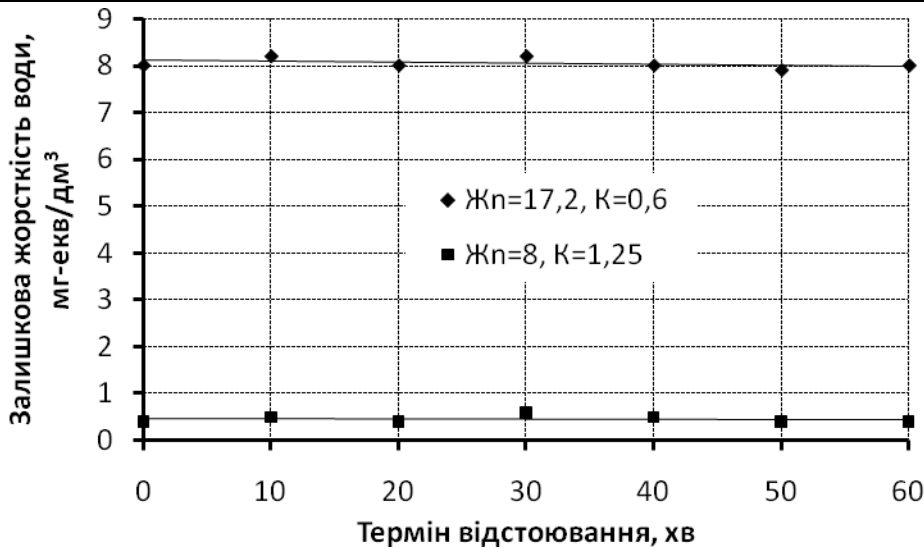


Рис. 4. Залежність залишкової жорсткості води від терміну відстоювання суміші при різних значеннях початкової жорсткості (J_n) та коефіцієнті $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [Ca^{2+}, \text{мг-екв}]$

В слабо кислому середовищі (рис. 5) інтенсивне освітлення фіксується лише при $K = 0,5$, тобто, при незначній концентрації твердих часток. В цьому випадку осадження відбувається при значному надлишку іонів кальцію, але при дефіциті аніонів фосфору. Через кілька секунд після зливання розчинів спостерігається утворення твердої фази та коагуляція утворених часток. Утворені агрегати починають швидко осідати у водному середовищі. Через годину відстоювання уявний об'єм твердої фази зменшується до 30 см^3 і подальше освітлення розчину практично не спостерігається.

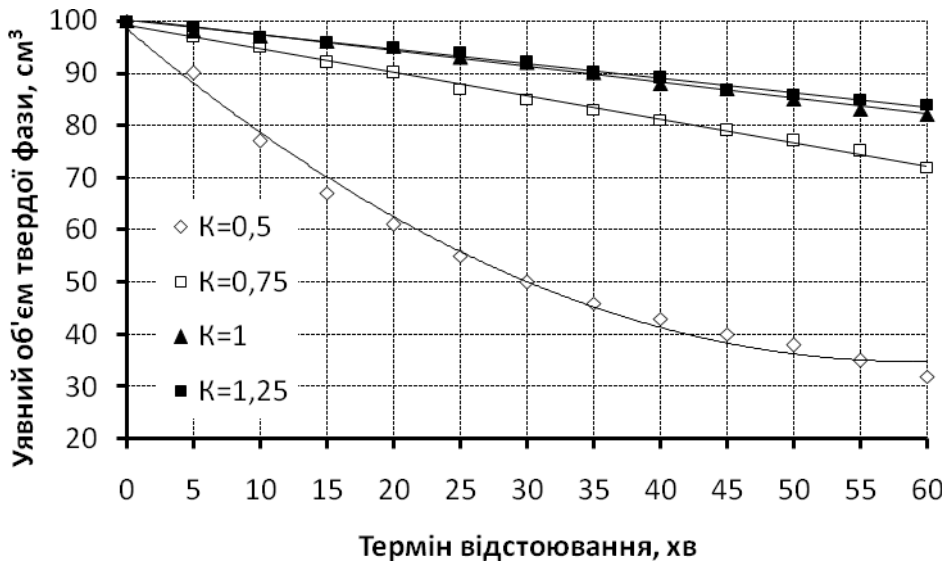


Рис. 5. Залежність уявного об'єму утвореної твердої фази від терміну відстоювання при різних значеннях співвідношення реагентів $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}] / [Ca^{2+}, \text{мг-екв}]$ ($J_n = 23 \text{ мг-екв/дм}^3$, $pH = 5,2$, $t = 20,7^\circ C$)

Збільшення дози фосфатів призводить до утворення більшої кількості твердих часток та їх гірше освітлення. Наприклад, при стехіометрії ($K = 1$) після години відстоювання уявний об'єм твердої фази знижується лише на 20 %. Очевидно, що така початкова жорсткість води є досить високою, а тверді частки надзвичайно дисперсні, з відповідним зарядом поверхні, що перешкоджає їх коагуляції.

Варто зауважити, що формування сполук кальцію та фосфору є досить складним процесом. Як зазначено у [8], при зливанні розчинів хлориду кальцію та фосфорної кислоти в діапазоні $pH = 3 - 8$ утворюється кристалогідрат гідрофосфату кальцію $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. В умовах $pH > 8$ можливе утворення гідроксипатиту. Зважаючи на складність реагентів, що використовуються в нашому експерименті, водневий показник також може суттєво впливати на формування осаду, утворюючи однозаміщені, двоаміщені і т.п. структури. Разом з тим, це питання є досить складним та об'ємним для даного дослідження, тому ми не приділяємо йому належної уваги. Тим більше, що на даному етапі досліджень нас більше цікавлять фізико – хімічні властивості осаду з точки зору ефективності відділення твердої фази від розчину.

При осадженні іонів кальцію в нейтральному середовищі ситуація кардинально не змінюється (рис. 6). Об'єми твердої фази після відстоювання протягом години дещо знижуються, особливо при низьких значеннях коефіцієнту K (біля 30 %). При співвідношенні реагентів, близькому до стехіометричного, різниця в уявному об'ємі твердої фази за тих же умов зменшується на 2 – 4 %.

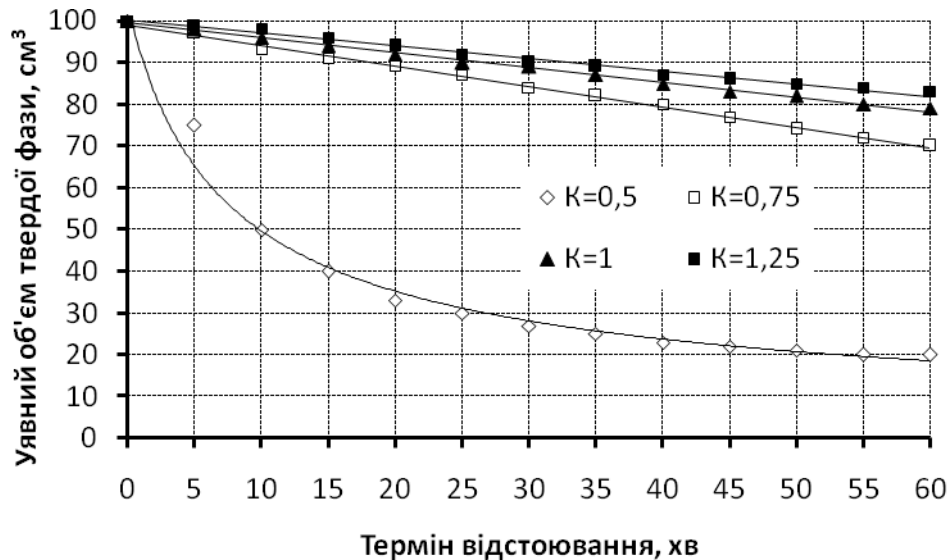


Рис. 6. Залежність уявного об'єму утвореної твердої фази від терміну відстоювання при різних значеннях співвідношення реагентів $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ ($J_n = 23 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 6,78$, $t = 20,7 \text{ }^\circ\text{C}$)

Цікаво, що навіть осадження в сильнолужному середовищі суттєво в бік покращення на інтенсивність освітлення суспензії не впливає (рис. 7), хоча різниця більш відчутна, ніж при осадженні в кислому середовищі. Навіть при $K = 0,5$ уявний об'єм осаду після відстоювання протягом години не знижується менше 50 % від початкового об'єму суспензії. Очевидно, що працювати з таким дисперсним та високооб'ємним осадом досить важко, тому в реальних умовах необхідно передбачати додаткові процеси коагулювання чи флокуляції, що потребує комплексу додаткових досліджень.

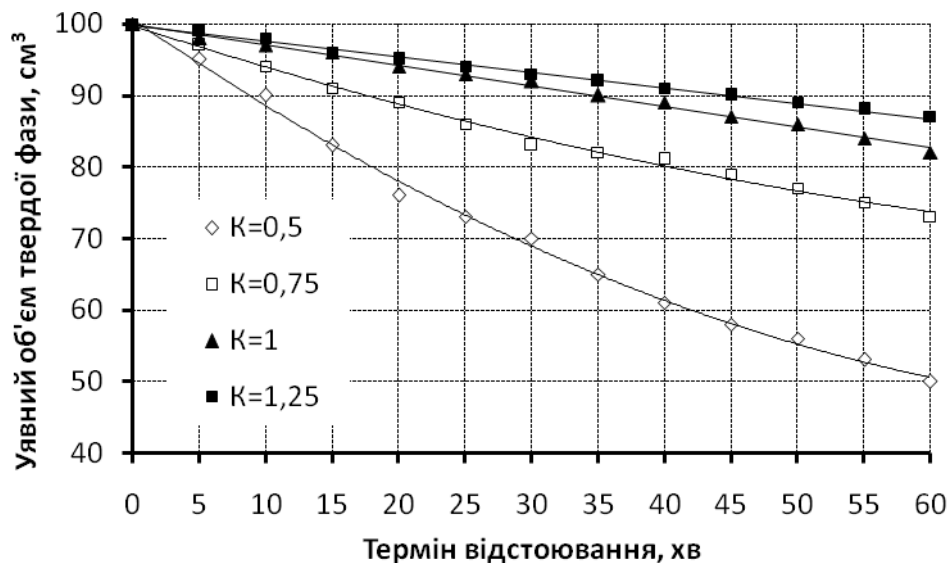


Рис. 7. Залежність уявного об'єму утвореної твердої фази від терміну відстоювання при різних значеннях співвідношення реагентів $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[\text{Ca}^{2+}, \text{мг-екв}]$ ($J_n = 23 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 10,5$, $t = 20,7 \text{ }^\circ\text{C}$)

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Проведені дослідження показали, що ефективно пом'якшення води шляхом обробки фосфатом натрію можливе навіть при низьких температурах та без відстоювання. При цьому співвідношення між реагентами на рівні стехіометричного забезпечує достатню ефективність для отримання м'якої та дуже м'якої води. В діапазоні температур 5–70 °C та діапазоні $\text{pH} = 5 - 11$ ефективність фосфату натрію залишається стабільно високою і змінюється на 5–25 %. Залишкова жорсткість води в результаті підбору умов осадження може бути доведена до 0,1 – 0,2 мг-екв/дм³. В цілому, з точки зору ефективності пом'якшення, фосфат-іон цілком підходить в якості реагенту для видалення іонів кальцію з жорстких природних вод в побутових та офісних системах. В той же час, можливість ефективного відділення утвореного осаду від обробленої води не забезпечується через високу дисперсність твердих часток. 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.

Література

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 / Б. Е. Рябчиков. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 301 с.
3. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды : учебное пособие / В. А. Карелин. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 97 с.
4. Лифшиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок : справочник / О. В. Лифшиц. – 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. Застосування нових реагентів і технологій в промисловому водоспоживанні / Т. О. Шаблій, В. М. Радовенчик, М. Д. Гомеля. – К. : Інфодрук, 2014. – 302 с.
7. Радовенчик Я. В. Особливості хімічного висадження іонів кальцію з розведених водних розчинів / Я. В. Радовенчик, К. Ю. Гордієнко, Т. В. Крищенко, В. М. Радовенчик // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2022. – № 2. – С. 72–78. – <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2022.260353>.
8. Василенко К. В. Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та кальцію для використання в якості харчових добавок : дис. на здобуття наук. ступеня доктора філософії : 161 / К. В. Василенко. – Дніпро, 2021. – 199 с.

References

1. DSanPiN 2.2.4-171-10. Higienichni vymohy do vody pytnoi, pryznachenoї dlia spozhyvannia liudynoiu : Nakaz Ministerstva okhorony zdorovia Ukrainy 12.05.2010 r. № 400.
2. Ryabchikov B. E. Sovremennye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispolzovaniya / B. E. Ryabchikov. – M. : DeLi print, 2004. – 301 s.
3. Karelin V.A. Vodopodgotovka. Fiziko-himicheskie osnovy processov obrabotki vody : uchebnoe posobie / V. A. Karelin. – Tomsk : Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2012. – 97 s.
4. Lifshic O. V. Spravochnik po vodopodgotovke kotelnyh ustanovok : spravochnik / O. V. Lifshic. – Moskva : Energiya, 1980. – 288 s.
5. Dikarevskij V. S. Obrabotka vody dlya teploenergeticheskikh ustanovok zh/d transporta / V. S. Dikarevskij, I. I. Karavaev. – Moskva : Transport, 1986. – 460 s.
6. Shablii T. O. Zastosuvannia novykh reagentiv i tekhnolohii v promyslovomu vodospozhyvanni / T. O. Shablii, V. M. Radovenchik, M. D. Homelia. – K. : Infodruk, 2014. – 302 s.
7. Radovenchik Ya. V. Osoblyvosti khimichnoho vysadzhennia ioniv kaltsiiu z rozvedenykh vodnykh rozchyniv / Ya. V. Radovenchik, K. Yu. Hordiienko, T. V. Krysenko, V. M. Radovenchik // Visnyk NTUU “KPI imeni Ihoria Sikorskoho”. Serii: Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia. – 2022. – № 2. – S. 72–78. – <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2022.260353>.
8. Vasylenko K. V. Oderzhannia vysokochystykh orto- i pirofosfativ natriiu, kaliuu, amoniiu ta kaltsiiu dlia vykorystannia v yakosti kharchovykh dobavok : dys. na zdobuttia nauk. stupenia doktora filosofii : 161 / K. V. Vasylenko. – Dnipro, 2021. – 199 s.

Надійшла/Paper received : 06.08.2022 р. Надрукована/Printed : 01.11.2022 р.