

Н.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технических наук
И.Н. ТРУС, кандидат технических наук
А.И. ПЕТРИЧЕНКО,
А.Ю. КИЙЧЕНКО
Национальный технический университет Украины «Киевский
политехнический институт им. Игоря Сикорского»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ

Вивчено процеси іонообмінної очистки води від іонів амонію з модельних розчинів на катіонітах КУ-2-8 та Dowex Mac-3. Встановлено залежності по сорбції амонію від рівня концентрації іонів амонію в розчині, присутності кальцію в воді та форми іоніту. Встановлено, що регенерація катіоніту КУ-2-8 була більш ефективною при використанні розчинів кислот.

Ключові слова: іонний обмін, сорбція, амоній, кальцій, регенерація.

Изучены процессы ионообменной очистки воды от ионов аммония из модельных растворов на катионитах КУ-2-8 и Dowex Mac-3. Установлены зависимости по сорбции аммония от уровня концентраций ионов аммония в растворе, присутствия кальция в воде и формы ионита. Было определено, что регенерация катионита КУ-2-8 была более эффективной при использовании растворов кислот.

Ключевые слова: ионный обмен, сорбция, аммоний, кальций, регенерация.

It was studied processes of ion-exchange water purification from ammonium ions from model solutions on cation exchangers KU-2-8 and Dowex Mac-3. It was established dependencies on the sorption of ammonium on the concentration level of ammonium ions in solution, on the presence of calcium in water, and on the form of ion exchangers have been established. It was determined that regeneration of cation exchanger KU-2-8 was more effective when using acid solutions.

Key words: ion exchange, sorption, ammonium, calcium, regeneration.

Введение

На сегодняшний день проблема чистой воды является одной из самых актуальных проблем современности. Стремительный рост населения Земли, развитие промышленности и сельского хозяйства, кроме полезной продукции

производят большие объемы отходов и сточных вод, приводит к нарушению экологического равновесия и загрязнения водоемов и грунтовых вод, которые являются источниками питьевой воды [1, 25]. Глобальная проблема питьевой воды неразрывно связана с проблемой качественной очистки сточных вод и предотвращением загрязнения источников чистой пресной воды.

Одной из главных проблем в области очистки природных и сточных вод является удаление из них биогенных элементов - соединений азота и фосфора, вызывающих эвтрофикацию водных объектов [2,12]. Аммоний является продуктом жизнедеятельности организмов, избыток которого приводит к повышению рН среды, снижению концентрации растворенного кислорода и выделению яда цианобактериями [3, 3].

Аммоний участвует в процессе кругооборота азота и постепенно под действием бактерий-денитрификаторов переходит в газообразные соединения N_2 или N_2O . Но в результате роста масштабов использования удобрений и увеличения объемов азотсодержащих отходов различных производств, стабильность природного кругооборота азота нарушается. Следствием этого является накопление в водоемах нитритов и нитратов. Иногда их концентрация может достигать токсического значения [4, 21].

Эффективность очистки сточных вод от биогенных соединений зависит от состава сточных вод и от принятой технологической схемы извлечения загрязнителей в процессе очистки сточных вод [5, 111]. Современные требования к качеству очищенной воды предполагает изъятие биогенных элементов и глубокая очистку воды по БПК и взвешенным веществам [6, 87].

Постановка цели исследования

Целью данной работы было изучение параметров сорбции и десорбции ионов аммония на катионитах разной силы.

Методы и объекты исследования

Процессы сорбции ионов аммония из воды проводили при использовании природного цеолита, сильнокислотного катионита КУ-2-8 в Na^+ и H^+ -форме, а также слабокислотного катионита Dowex Mac-3 в H^+ .

В качестве рабочих растворов при изучении сорбции аммония в динамических условиях использовали модельные растворы NH_4Cl с концентрацией по NH_4^+ – 110...1825 мг/дм³.

Сорбцию на ионитах проводили при фильтровании растворов через колонку диаметром 19 мм с расходом 10...15 см³/мин (скорость фильтрования 2...3 м/час). Расход регенерационных растворов составлял 1...3 см³/мин (скорость фильтрования 0,2...0,6 м/час). Объем ионита составлял 20 см³. В процессах сорбции в пробах определяли содержание аммония, кислотность, щелочность, рН, в отдельных опытах определяли остаточное содержание ионов кальция [7, 55].

Результаты и обсуждение

При концентрации раствора по аммонiu 110 мг/дм³ (6 мг-экв/дм³) насыщения катионита КУ-2-8 в Na⁺ форме ионами аммония происходило достаточно медленно (рис. 1). При этом значение ПОДЕ составляет 1775 мг-экв/дм³, а ОДЕ до проскока всего 550 мг-экв/дм³, что свидетельствует о низкой селективности ионита в Na⁺ форме по ионам аммония.

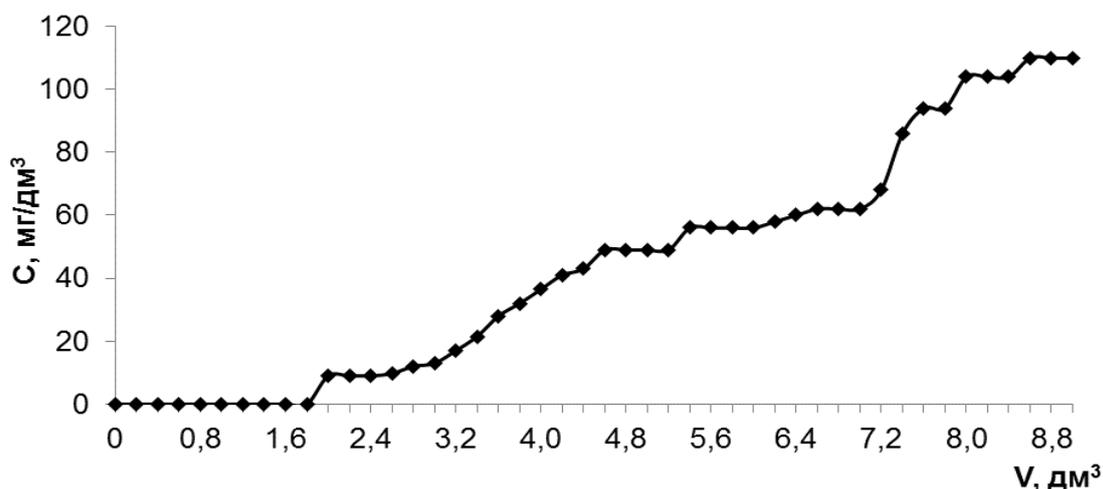


Рис. 1. Выходная кривая сорбции ионов аммония на катионите КУ-2-8 в Na⁺ форме из раствора в дистиллированной воде ($[\text{NH}_4^+] = 110 \text{ мг/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Была изучена сорбция аммония на КУ-2-8 в H⁺ и Na⁺ -формах при исходных концентрациях NH₄⁺: 543, 1325 та 1825 мг/дм³. Быстро насыщения ионит достигал при более высоких концентрациях аммония в воде (рис. 2). При начальных концентрациях аммония 543 и 1325 мг/дм³ ПОДЕ катионита в H⁺ форме составило соответственно 2420 и 2230 мг-экв/дм³, а в Na⁺ форме – 2400 мг-экв/дм³ при начальной концентрации 1825 мг/дм³. Значение ОДЕ до проскока для КУ-2-8 в H⁺ форме возрастает с увеличением концентрации до 1550 и 1840 мг-экв/дм³ соответственно, а в Na⁺ форме составляет 507 мг-экв/дм³, что подтверждает низкую селективность ионита в этой форме по ионам аммония.

Регенерацию катионита КУ-2-8 в H⁺-форме та в Na⁺-форме проводили 6%-м та 11%-м растворами HCl, а также 10%-м раствором NaCl (рис. 3). Эффективность регенерации составляла 90% при расходе регенерационного раствора – 80 см³ на 20 см³ ионита ($q_n = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$) при концентрации соляной кислоты – 6%. При увеличении концентрации HCl до 11% с расходом $q_n = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$ эффективность регенерации составляет 95,3%. При таком же расходе регенерационного раствора NaCl эффективность регенерации составляет 86,3%. Только при расходе $q_n = 5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ эффективность регенерации повышается до 92%. Исходя из этого, можно сделать вывод, что регенерация проходила лучше и быстрее при использовании растворов соляной кислоты в сравнении с растворами NaCl.

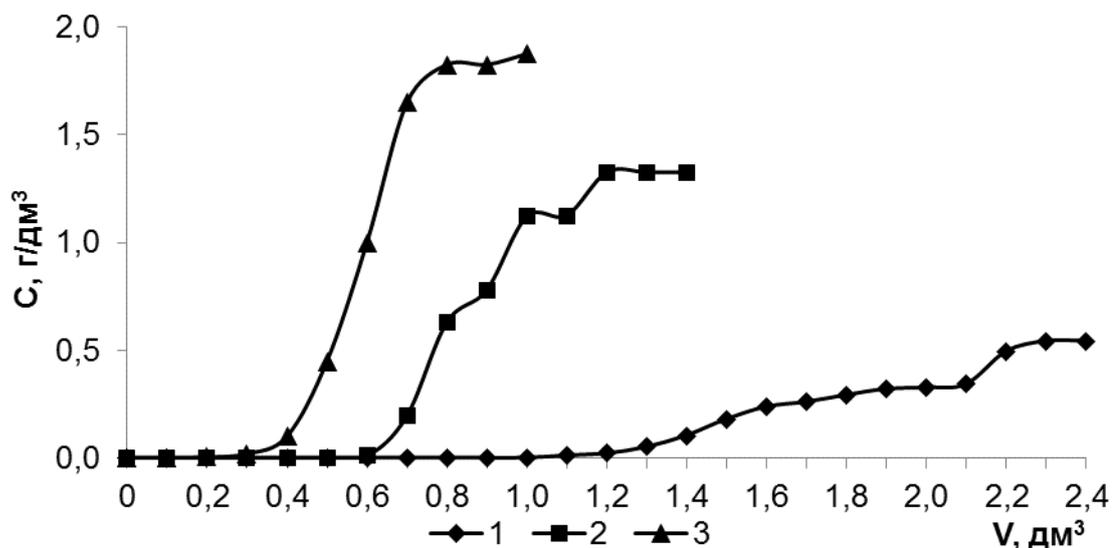


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов аммония от пропущенного объема раствора NH_4Cl в дистиллированной воде через катионит КУ-2-8 в H^+ -форме (1; 2) и в Na^+ -форме (3) при исходных концентрациях $[\text{NH}_4^+]$, мг/дм³: 543 (1), 1325 (2), 1825 (3), ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

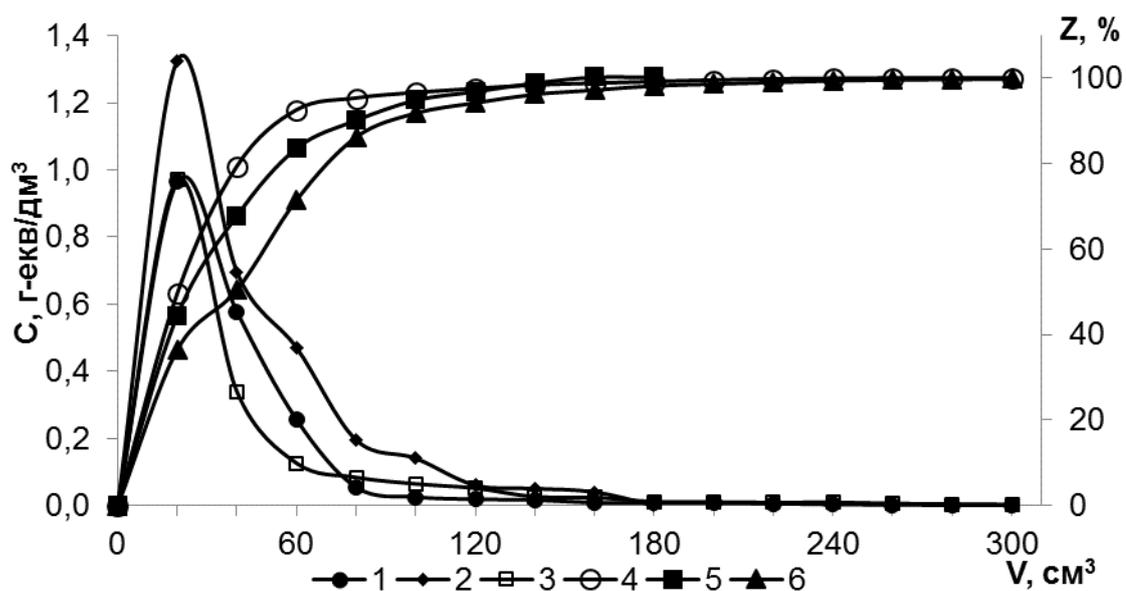


Рис. 3. Зависимость исходной концентрации аммония (1, 2, 3) и степени его десорбции (4, 5, 6) от объема пропущенных регенерационных растворов 11% HCl (1; 4), 6% HCl (2; 5), 10% NaCl (3; 6) через катионит КУ-2-8 в NH_4^+ форме ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Для определения эффективности регенерации катионита КУ-2-8 в H^+ -форму также использовали 5% растворы кислот: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 (рис. 4). Из рисунка видно, что эффективность регенерации азотной кислотой составляла 95% при расходе регенерационного раствора – 100 см^3 на 20 см^3 ионита ($q_n = 5\text{ см}^3/\text{см}^3$). Несколько худшие результаты получены при использовании серной и фосфорной кислот. При таком же расходе эффективность регенерации серной кислотой составляет 76,6%, а фосфорной кислотой – 73,3%. Степень регенерации возможно повысить до 90% при увеличении расхода растворов до $11\dots 13\text{ см}^3/\text{см}^3$.

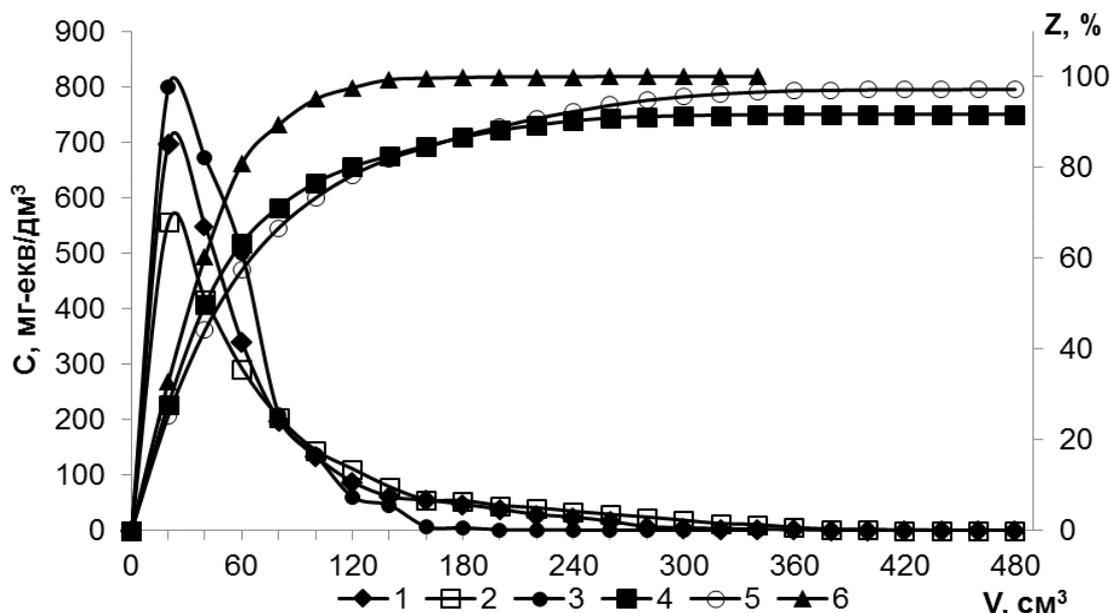


Рис. 4. Зависимость исходной концентрации аммония (1, 2, 3) и степени его десорбции (4, 5, 6) от объема пропущенных регенерационных растворов 5% H_2SO_4 (1; 4), 5% H_3PO_4 (2; 5), 5% HNO_3 (3; 6) через катионит КУ-2-8 в NH_4^+ форме, ($V_i = 20\text{ см}^3$)

Итак, можно сделать вывод, что регенерация кислотами проходит довольно успешно, но наименьшие затраты наблюдаются при использовании соляной и азотной кислот, а скорость регенерации увеличивается с повышением концентрации растворов кислот.

Для оценки влияния ионов жесткости на сорбцию ионов аммония было проведено исследование по извлечению аммония на катионите КУ-2-8 в H^+ -форме в присутствии ионов Ca^{2+} .

Интересно было определить возможность использования катионита Dowex Мас-3 для извлечения NH_4^+ . На рисунке 5 представлены исходные кривые сорбции ионов аммония из модельных растворов на катионитах КУ-2-8 в H^+ -форме, а также Dowex Мас-3 в H^+ -форме в присутствии ионов кальция при соотношении эквивалентных концентраций 1: 1 и 1: 3. Начальные концентрации аммония составляли 23 мг-экв/дм^3 (414 мг/дм^3) для Dowex Мас-3 и 30 мг-экв/дм^3 (540 мг/дм^3) для КУ-2-8.

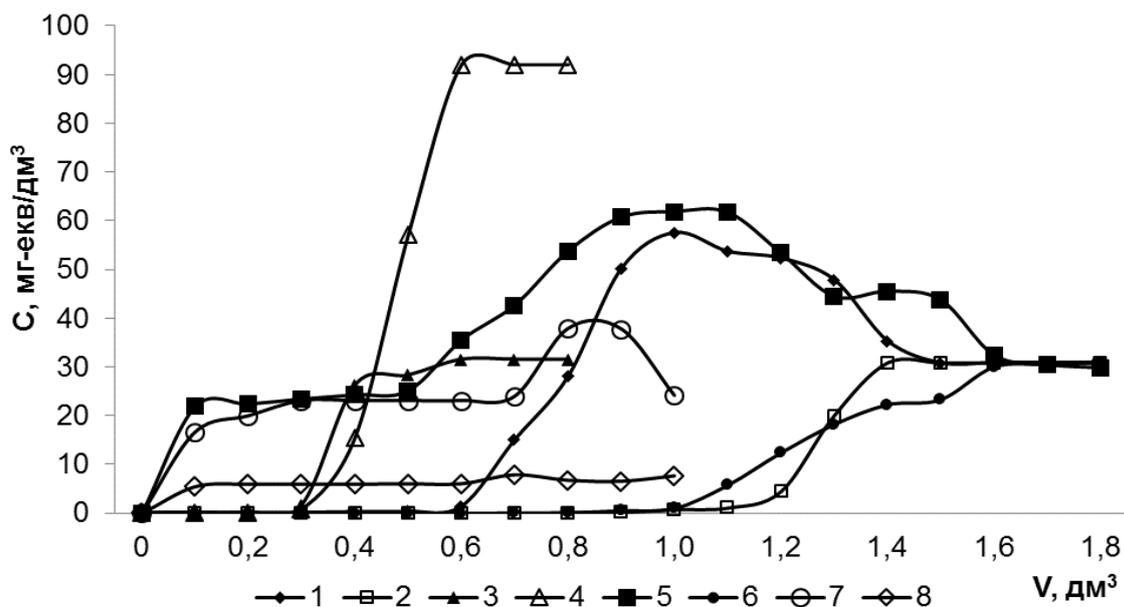


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов аммония (1, 3, 5) и кальция (2, 4, 6) от пропущенного объема модельных растворов NH_4Cl и CaCl_2 в соотношениях 1:1 (1; 2; 5; 6) и 1:3 (3; 4) через катионит КУ-2-8 в H^+ -форме (1; 2; 3; 4) и катионит Dowex Мас-3 в H^+ -форме (5; 6), ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Из рис. 5 видно, что в присутствии ионов кальция сорбция ионов аммония практически не происходит, а в дальнейшем даже уже сорбированные ионы аммония вытесняются кальцием. Это подтверждается и низкими значениями ПОДЕ по всем сорбциям (табл. 1). Еще хуже результаты по сорбции аммония были при соотношении концентраций NH_4^+ к Ca^{2+} – 1:3. Такое соотношение концентраций были выбраны из расчета того, что в природных водах реальное содержание кальция значительно больше, чем аммония.

Таблица 1

Значение ПОДЕ и ОДЕ катионитов КУ-2-8 и Dowex Мас-3 в H^+ -форме при сорбции ионов NH_4^+ в присутствии ионов Ca^{2+}

Ионообменная смола	Dowex Мас-3	КУ 2-8	
Соотношение $\text{NH}_4^+:\text{Ca}^{2+}$	1:1	1:1	1:3
ПОДЕ $[\text{NH}_4^+]$, мг-экв/дм ³	0,0	440,0	500,0
ПОДЕ $[\text{Ca}^{2+}]$, мг-экв/дм ³	1250,0	1870,0	1930,0
ОДЕ $[\text{Ca}^{2+}]$, мг-экв/дм ³	0,0	1232,0	920,0

Исходя из данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что использование катионита Dowex Мас-3 для удаления аммония в присутствии ионов кальция не целесообразно.

Несмотря на в целом положительные результаты сорбции и десорбции ионов аммония на катионите КУ-2-8, данный метод не подходит для очистки

природных вод от аммония при наличии в них ионов жесткости. В таких случаях целесообразнее предварительно умягчать воду, или использовать природные сорбенты, например, цеолит марки ЦПС.

Выводы

1. Установлено, что селективность катионита КУ-2-8 по ионам аммония зависит от формы, в которой находится ионит. Показано, что катионит в Na^+ форме имеет меньшую селективность по ионам аммония, по сравнению с H^+ -формой.

2. Использование сильнокислотного катионита КУ-2-8 и слабокислотного катионита Dowex Mac-3 нецелесообразно для удаления аммония в присутствии ионов кальция.

3. Изучены процессы регенерации анионита КУ-2-8 растворами хлорида натрия, соляной, серной, азотной и фосфорной кислотами. Установлено, что регенерация катионита КУ-2-8 была наиболее эффективной при использовании соляной и азотной кислот. Скорость регенерации увеличивается с повышением концентрации растворов кислот.

Список литературы

1. *Вишневецький В. І.* Річки і водойми України. Стан і використання. К.: Віпол, 2000. 376 с.
2. *Джерела* централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. ДСТУ 4808:2007, введено в дію:01.01.2012.
3. *Лобанов С.А.* Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий / Автореф. дис. к.т.н., Пермь, 2007.19 с.
4. *Козловська С.Б., Сорокіна К.Б.* Конспект лекцій з дисципліни "Спецкурс з очистки стічних вод". Харків: ХНАМГ, 2008.
5. *Яковлев С.В., Воронов Ю.В.* Водоотведение и очистка сточных вод. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. 702 с.
6. *Жмур Н.С.* Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Г. Шарло; пер. с франц. М.: Химия, Ч. 2. 1969. 1206 с.

Стаття надійшла до редакції 19.11.17