

УДК 541.183:628.515

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ АММОНИЙНЫХ РАСТВОРОВ С ГОРОДСКИХ СТОКОВ

Василинич Тамара Николаевна, к.т.н., доцент

Винницкий государственный педагогический университет

Vasylinych Tamara, PhD, t.vasylinych@gmail.com

Vinnytsia Mikhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University

Проведенные исследования подтверждают возможность и целесообразность применения реагентного метода для удаления аммонийного азота с стоков в виде слаборастворимого ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$, который является качественным удобрением.

Ключевые слова: регенерат, аммонийный азот, ортофосфат магния-аммония, удобрение.

За последние 20-30 лет в водоемы поступают стоки, содержащие много соединений азота и фосфора. Это связано со смывом с полей удобрений и сбросами отходов с предприятий. В результате происходит эвтрофикация таких водоемов, происходит усиленное развитие фитопланктона, водорослей и т.д. Когда содержание фосфора и азота в воде превышает критический уро-

вень, ускоряются жизненные процессы водных организмов. Как следствие, начинается массовое развитие планктонных водорослей («цветение» воды). Вода приобретает неприятный запах и вкус, ее прозрачность снижается, увеличивается цветность, повышается содержание растворенных и взвешенных органических веществ. В глубинной зоне усиливается анаэробный обмен, накапливается сероводород, аммиак и др. Нарушаются окислительно-восстановительные процессы и возникает дефицит кислорода. Это приводит к гибели ценных видов рыб и растений, вода становится непригодной не только для пищевых целей, но и для хозяйственных. Для водоемов избыточное поступление биогенных веществ, в составе которых имеются азот и фосфор, является не менее опасным, чем токсическое загрязнение воды. При избытке органического вещества в воде образуются устойчивые органоминеральные комплексы с тяжелыми металлами, в некоторых случаях более токсичны, чем сами металлы.

Наиболее часто возникает проблема удаления из воды аммонийного азота. Аммонийный азот находится в воде, главным образом, при pH 6-8. Органические и минеральные соединения азота присутствуют в сточных водах многих отраслей промышленности: химической, нефтехимической, медицинской, микробиологической, металлургической, пищевой, агрохимической, а также в подземных и хозяйственно-бытовых водах. Очистка воды от соединений азота хлорированием, озонированием, ультрафиолетовым облучением, ионным обменом, электролизом, деминерализацией требует дорогостоящих реагентов и оборудования, эти методы сложны в эксплуатации и малоэффективны. Сточные воды указанных отраслей промышленности очищаются от биогенных элементов обычными биологическими методами, но степень извлечения соединений азота очень низкая.

Разработка новых высокоэффективных технологических схем очистки воды, а также совершенствование существующих является одним из способов решения проблемы сброса недостаточно очищенных сточных вод в водные объекты. Применение метода нитро- денитрофикации в сочетании с дефосфатизацией требует совершенствования реагентной очистки стоков с помощью детального изучения процесса образования слаборастворимого ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, который является ценным удобрением.

Цель исследования - на основании экспериментальных данных разработать рекомендации относительно оптимальных условий осаждения аммонийного азота с регенерата ионного обмена.

Для исследований использовался сильнокислотный катионит КУ-2-8 который имеет структуру геля, содержит только один тип ионообменных групп - сульфогруппы. КУ-2-8 отличается высокой химической стойкостью в разбавленных растворах щелочей и кислот, органических растворителей и некоторых окислителей.

В этих исследованиях ионообменный материал КУ-2-8 насыщался ионами аммония из модельных стоков в колонном аппарате до достижения проскока, после чего ионообменный материал регенерировался путем прокачивания через него NaCl концентрацией 30 г/л [1,2]. Характеристика полученного концентрата представлена в таблице.

Таблица – Характеристика регенерата ионного обмена

Ионообменный материал	КУ-2-8
Раствор для регенерации ионита	NaCl – 30 г/л
NH ₄ ⁺ -N, мг/л	470
Ca ²⁺ , мг/л	260
Mg ²⁺ , мг/л	240
pH	6,5

Для проведения исследований готовился модельный раствор состав которого отвечал составу концентрата ионного обмена. Исследования проводились при комнатной температуре методом химического осаждения. Для этого были использованы растворы хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) с концентрацией Mg^{2+} – 10000 мг/л и гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) с концентрацией PO_4^{3-} – 9500 мг / л. Для определения оптимальных условий осаждения аммонийного азота

эксперименты проводились при различных стехиометрических соотношениях $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ (1:1:1; 1,5:1:1; 1:1:1,5; 1,5:1:1,5; 1:1,5:1) и pH 7-11.

К модельному раствору добавлялись осадительные агенты в необходимых объемах для достижения соответствующего соотношения $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$. После чего проводилось корректировки pH до заданного значения [3]. Реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке ТУРЕ: ОР-912/3 в течение 1 мин при 350 об/мин (быстрое перемешивание, время реакции), затем в течение 30 мин при 20 об/мин (медленное перемешивание, образование флокул). Полученную суспензию отстаивали в течение 60 мин, фильтровали (использовали беззольный фильтр синяя лента с размером пор 3 мкм). Полученный фильтрат анализировали на содержание остаточных ионов аммония и фосфат-ионов. Анализ проводился на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М по методиках фотометрического определения ионов аммония ионов с реактивом Несслера в сточных водах (КНД 211.1.4.030-95) и фотометрического определения фосфат-ионов в сточных водах (КНД 211.1.4.043-95). Полученные данные сравнивались с начальными концентрациями в модельном растворе соответствующих ионов для определения эффективности осаждения.

В связи с большим количеством переменных параметров при проведении экспериментов, было проведено исследование в пяти группах (А, В, С, D, Е) в зависимости от молярного соотношения ионов Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} :

Группа А – стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1:1:1$, pH 7; 8; 9; 10; 11.

Группа В – стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1$, pH 7; 8; 9; 10; 11.

Группа С - стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1:1:1,5$, pH 7; 8; 9; 10; 11.

Группа D - стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$, pH 7; 8; 9; 10; 11.

Группа Е - стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1:1,5:1$, pH 7; 8; 9; 10; 11.

Корректировка соответствующих стехиометрических соотношений $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ обеспечивалось за счет смешивания различных объемов рабочих растворов в соответствии с расчетами.

В качестве осадителя использовался фосфат натрия (Na_2HPO_4), поэтому фильтрат исследовался на содержание остаточных фосфат-ионов. При анализе результатов исследований обращалось внимание не только на максимальную степень извлечения $NH_4^+ - N$, но и степень извлечения PO_4^{3-} .

Анализируя результаты лабораторных исследований 5 групп было доказано, что максимальная эффективность удаления аммонийного азота достигается при pH около 8,5 и соотношении $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$. Изменение соотношения $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$, а также при увеличении pH выше 8,5 приводит к снижению эффективности удаления $NH_4^+ - N$. Максимальная степень извлечения PO_4^{3-} также достигается при аналогичных условиях [4].

Следовательно, наиболее оптимальными условиями процесса реагентного осаждения аммонийного азота при начальной концентрации $NH_4^+ - N - 470$ мг/л является pH 9 и стехиометрическое соотношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$. При этом содержание адсорбированных ионов $NH_4^+ - N$ составляет 93,91%, $PO_4^{3-} - 95,26\%$.

Весовым методом проводилось определение влажности осадка и для оптимальных условий ($Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$, pH 9) она составляет - 40,7%. Расчет влажности осадка дал возможность установить формулу кристаллогидрата - $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$.

Магний-аммоний ортофосфат - концентрированное удобрение, которое содержит три питательных элемента: фосфор, азот и магний. $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$

может использоваться как самостоятельное удобрение или для получения смешанных удобрений. Это соединение является одним из немногих удобрений содержащих азот в водонерастворимой форме. Поэтому это удобрение можно рассматривать как удобрение длительного действия. Ортофосфат магния-аммония может также использоваться как огнеупорный материал в пене огнетушителя, как керамический пигмент, для фосфатирования металлов.

После проведения комплекса экспериментальных исследований на модельных растворах установлено:

1. Реагентный метод позволяет извлекать одновременно ионы аммония и фосфат-ионы с достижением степени адсорбции 93,91% и 95,26% соответственно.

2. Наиболее оптимальными условия процесса реагентного осаждения аммонийного азота при начальной концентрации NH_4^+ - N – 470 мг / л является pH 8,5 и стехиометрическое соотношение $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$.

3. Влажность минерального удобрения при оптимальных условиях составляет 40,7%, соответственно установленная формула кристаллогидрата – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Список использованных источников

1. Myroslav Malovanyu Water sorbtion perification from ammonium pollution/ Myroslav Malovanyu, Galina Sakalova, Natalia Chornomaz and Oleg Nahurskyu. *Chemistri & Chemikal technology*. 2013.-.Vol.7.-№.3.- P.355-358.

2. М. Мальований, О.Захарів, М. Канда, А. Братащук, Г.Сакалова, З.Одноріг, Н. Чорномаз Синтез пролонгованих добрив шляхом адсорбції елементів живлення те мікроелементів природними сорбентами з промислових та сільськогосподарських відходів – Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України. 2016.- 240.- С.168-175.

3. Yurii Tulaydan, Myroslav Malovanyu, Viktoria Kochubei, Halyna Sakalova. Treatment of high-strength wastewater from ammonium and phosphateions wath the obtaining ofstruvite. *Chemistri & Chemikal technology*. 2017. -Vol.11, №.4. P.463-468.

4. G. Sakalova, T. Vasylynych, O. Shevchuk, O.Tkachuk. Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2018. - №8(1) .- P.568-571.