

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ

И. А. Небукина, Н. Н. Смирнова, И. С. Рвачев

*ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых» (ВлГУ), г. Владимир*

Рецензент д-р биол. наук, профессор Н. В. Мищенко

Ключевые слова: гипохлорит натрия; ионы аммония; органические соединения; очистка; реагентное окисление; сточные воды.

Аннотация: Проведено исследование процесса реагентного окисления ионов аммония гипохлоритом натрия в отсутствие и присутствии органических соединений. Изучены кинетические закономерности окисления ионов аммония. Установлены оптимальные условия проведения процесса. Показано, что присутствие органических соединений приводит к изменению кинетических параметров и снижению эффективности удаления ионов аммония.

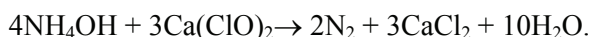
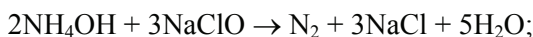
В настоящее время на многих промышленных предприятиях, в том числе предприятиях пищевой промышленности, проблема удаления из сточных вод (СВ) аммиака и ионов аммония возникает достаточно часто. Это связано с низким нормативным значением по содержанию данного компонента в водных объектах (предельно-допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное назначение, составляет 0,5 мг/л [1], для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 1,5 мг/л (по азоту) [2]). Установлено, что высокая концентрация соединений аммония в стоках отрицательно влияет на флору и фауну водного бассейна. Для удаления ионов аммония из воды могут быть использованы: сорбционные и ионообменные процессы, окисление, биофильтрация и обратный осмос. Реагентное окисление до настоящего времени остается одним из наиболее широко применяемых

Небукина Ирина Александровна – аспирант кафедры химии, e-mail: irinanebukina@gambler.ru; Смирнова Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии; Рвачев Иван Сергеевич – студент, ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ), г. Владимир.

методов очистки сточных вод от ионов аммония. На практике обычно используются такие окислители, как озон [3], хлор и гипохлориты щелочных или щелочноземельных металлов [4, 5], пероксид водорода [6, 7], перманганат калия и др.

В отличие от хлора и озона растворы гипохлоритов натрия или кальция безопасны и имеют меньшую стоимость, так как являются отходами ряда химических предприятий [4]. Кроме того, использование гипохлоритов щелочных или щелочноземельных металлов позволяет избежать образования в ходе реакций токсичных веществ [5].

Реакция окисления в этом случае протекает в соответствии со следующими уравнениями:



Цель данной работы – исследование процесса окисления ионов аммония гипохлоритом натрия для определения оптимальных условий его проведения в отсутствие и присутствии органических соединений.

Для приготовления растворов, содержащих ионы аммония, использовали хлорид аммония [8] и дистиллированную воду. Исследования осуществляли на модельных растворах с концентрациями ионов NH_4^+ 2 и 20 мМ (36 и 360 мг/л). Определение концентрации проводили методом прямой потенциометрии с использованием иономера Mettler Toledo с ионоселективным электродом (DC218-NH4). Величину pH регулировали буферными растворами (pH = 5,0; 7,0; 8,0).

В качестве окислителя использовали гипохлорит натрия, техническое название «Белизна», с содержанием активного хлора 47 г/л. Остаточный активный хлор определяли йодометрическим методом, основанным на окислении йодида активным хлором и последующем титровании образовавшегося йода раствором тиосульфата натрия [9]. Процесс окисления проводили при различных соотношениях реагирующих компонентов, температуре 20 °С, в отсутствие и присутствии органических соединений, в качестве которых использовали этанол и глюкозу.

Кинетику окисления ионов аммония изучали методом ограниченного объема при соотношении $\text{NH}_4^+ : \text{NaClO} = 2 : 3$. Число параллельных опытов составляло не меньше пяти. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал рассчитывали для уровня значимости 0,05.

Кинетические кривые зависимости концентрации ионов аммония в отсутствие и присутствии органических соединений при стехиометрическом соотношении реагирующих компонентов и pH, равном 10,5, представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, эффективное время удаления ионов аммония составляет ~ 60 мин и практически не зависит от присутствия органических соединений. При математической обработке экспериментальных кинетических кривых использовали уравнение [4, 6–7]:

$$\frac{1}{c_\tau} = k_2\tau + \frac{1}{c_0},$$

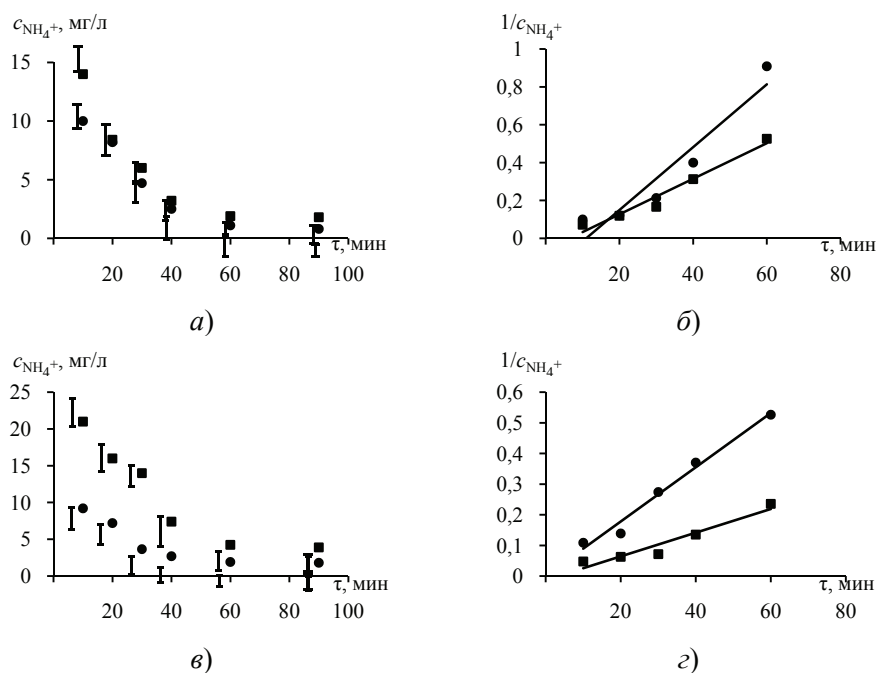


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости изменения концентрации ионов аммония в отсутствие и присутствии глюкозы NaClO (а, в) и их математическая обработка согласно модели второго порядка (б, г); исходная концентрация ионов аммония 36 мг/л (а, б), 360 мг/л (в, г):
 ● – без органического компонента; ■ – глюкоза

где k_2 – константа скорости согласно модели второго порядка, $\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$; c_τ – концентрация ионов аммония в растворе в момент времени τ , мг/л; c_0 – начальная концентрация ионов аммония, мг/л.

Полученные результаты и значения коэффициентов детерминации представлены на рис. 1 (б, г) и в таблице. Введение органического компонента приводит к уменьшению скорости исследованного процесса и снижению его эффективности при прочих равных условиях проведения. На рисунке 2 представлены зависимости остаточных концентраций ионов аммония от количества в растворе гипохлорита натрия при различных рН.

Кинетические параметры сорбционного процесса

$c_0(\text{NH}_4^+)$, мг/л	Условия проведения эксперимента	Второй порядок	
		k_2 , $\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	R^2
36	Без органического компонента	0,0090	0,909
	Глюкоза (2 мМ)	0,0040	0,963
360	Без органического компонента	0,0088	0,981
	Глюкоза (20 мМ)	0,0039	0,925

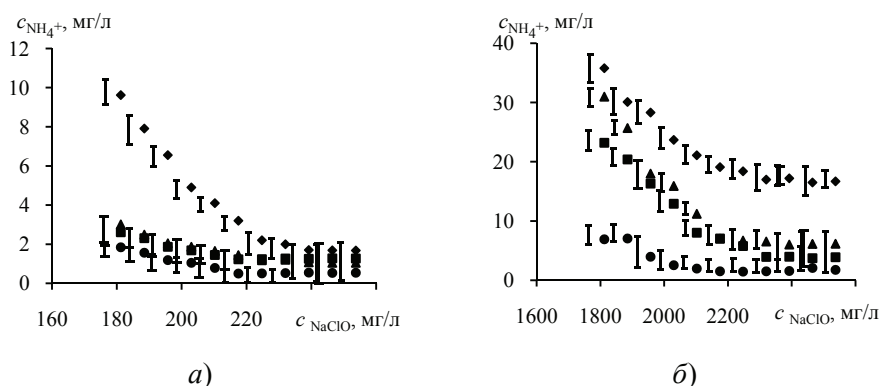


Рис. 2. Изменение остаточной концентрации ионов аммония в зависимости от количества в растворе гипохлорита натрия при различных pH; исходная концентрация ионов аммония 36 мг/л (а), 360 мг/л (б):
 ● – pH = 10,5; ■ – pH = 8,0; ▲ – pH = 7,0; ◆ – pH = 5,0

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оптимальными условиями проведения реакции окисления, определяющими наибольшую эффективность удаления ионов аммония, являются:

- pH не ниже 7–8;
- избыток гипохлорита не более 3 % масс.

В проведенных сериях экспериментов максимальная степень удаления ионов аммония составила в отсутствие органических соединений ~ 98 % (минимальная остаточная концентрация ~ 0,5 мг/л), а в их присутствии ~ 92 % (минимальная остаточная концентрация ~ 2,0 мг/л).

При одном и том же содержании органического соединения увеличение его молекулярной массы приводит к росту остаточной концентрации ионов аммония (рис. 3). Наблюдается закономерный сдвиг оптимального соотношения реагирующих компонентов в сторону увеличения концентрации гипохлорита натрия в случае присутствия в растворе органических соединений. В этом случае максимальная степень удаления ионов аммония (~ 92 %) может быть достигнута при избытке окислителя около 10 % масс.

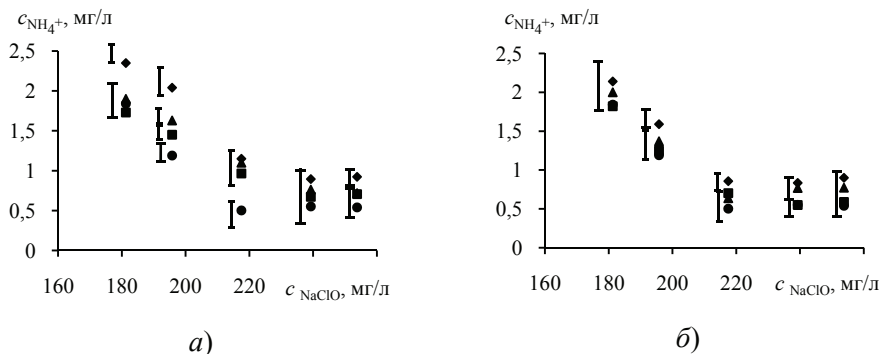


Рис. 3. Изменение остаточной концентрации ионов аммония в зависимости от количества в растворе гипохлорита натрия при pH = 10,5 в присутствии глюкозы (а) и этанола (б); исходная концентрация ионов аммония 36 мг/л:
 ● – 0 mM; ■ – 0,2 mM; ▲ – 1 mM; ◆ – 2 mM

Отметим, что разработка эффективных способов удаления из сточных вод ионов аммония является актуальной и важной задачей. Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия реакции окисления ионов аммония гипохлоритом натрия в отсутствие и присутствии органических соединений. Их результаты свидетельствуют о высокой эффективности рассматриваемого процесса. Минимальная остаточная концентрация ионов аммония в исследованных системах составила ~ 0,5 мг/л.

Список литературы

1. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействий (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное назначение [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.internevod.com/rus/info/otr/01/> (дата обращения: 01.04.2015).

2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.infosait.ru/norma_doc/41/41363/index.htm (дата обращения: 01.04.2015).

3. Пригун, И. В. Технологии удаления аммиака / И. В. Пригун, М. С. Краснов // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. – 2009. – № 8. – С. 36 – 42.

4. Пат. 2253626 Российская Федерация, МПК⁷ С 02 F 1/76, С 02 F 101/16. Способ очистки сточных вод от ионов аммония / Пойлов В. З., Коноплев Е. В., Тимаков М. В., Софронова А. В., Лобанов С. А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Уралкалий». – № 2003137269/15 ; заявл. 24.12.2003 ; опубл. 10.06.2005, Бюл. № 16. – 3 с.

5. Пат. 2005/075355 Российская Федерация, МПК В 01 J 49/00, С 02 F 1/467, С 02 F 1/28. Process of Removal of Ammonium from Waste Water / Jonasson D. ; заявитель и патентообладатель KEMIRA OYJ, Jonasson D. – № FI2005/000085 ; заявл. 10.02.2004 ; опубл. 18.08.2005.

6. Пат. 2104951 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/02, С 02 F 1/58, С 02 F 101/16, С 02 F 103/16. Removal of Nitrogen from Nitrogen Compounds in Aqueous Phase / Fassbender A. G. ; заявитель и патентообладатель Battell Memorial Institute. – № 19930058298 ; заявл. 01.16.1992 ; опубл. 20.02.1998.

7. Пат. 2278829 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/78, С 02 F 101/16. Способ очистки сточных вод / Чураков В. В., Фомин В. М., Климова М. Н., Курочкин А. А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Судоремонт». – № 2003134610/15; заявл. 28.11.2003 ; опубл. 27.06.2006, Бюл. № 18. – 4 с.

8. ГОСТ 2210–73. Аммоний хлористый технический. Технические условия. – Введ. 1984-08-23. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 23 с.

9. ГОСТ 18190–72. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. – Введ. 1974-01-01. – М. : Стандартинформ, 2009. – 7 с.

References

1. <http://www.internevod.com/rus/info/otr/01/> (assecced 1 April 2015).
2. http://www.infosait.ru/norma_doc/41/41363/index.htm (assecced 1 April 2015).
3. Prigun I.V., Krasnov M.S. *Vodochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*, 2009, no. 8, pp. 36-42.
4. Poilov V.Z., Konoplev E.V., Timakov M.V., Sofronova A.V., Lobanov S.A., ОАО “Uralkaliy”, *Sposob ochistki stochnykh vod ot ionov ammoniya* (A method for purifying wastewater from ammonium ions), Russian Federation, 2005, Pat. 2253626.

5. Jonasson D., KEMIRA OYJ, *Process of removal of ammonium from waste water*, Russian Federation, 2005, Pat. 2005/075355.
 6. Fassbender A.G., Battell Memorial Institute, *Removal of nitrogen from nitrogen compounds in aqueous phase*, Russian Federation, 1998, Pat. 2104951.
 7. Churakov V.V., Fomin V.M., Klimova M.N., Kurochkin A.A., OAO "Sudoremont", *Sposob ochistki stochnykh vod* (A method for purifying wastewater), Russian Federation, 2006, Pat. 2278829.
 8. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (ISC), *Gost 18190–72: Voda pit'evaya. Metody opredeleniya sodержaniya osta-tochnogo aktivnogo khloro* (Russian Interstate Standards 18190–72. Drinking water. Methods for determination of chlorine residual content), Moscow: Standartinform, 2009, 7 p.
-

The Effect of Organic Compounds on Removal Efficiency of Ammonium Ions from Wastewater by Oxidation Method

I. A. Nebukina, N. N. Smirnova, I. S. Rvachev

*Stoletovs Vladimir State University (Vladimir State University),
Vladimir*

Keywords: ammonium ions; cleaning; organic compounds; oxidation reagent; sodium hypochlorite; waste water.

Abstract: The study of the oxidation process of reagent ammonium ions with sodium hypochlorite in the absence and presence of organic compounds has been carried out. Kinetic regularities of oxidation of ammonium ions have been studied. The optimal process conditions have been found. It is shown that the presence of organic compounds causes a change in the kinetic parameters and the efficiency of removal of ammonium ions.

© И. А. Небукина, Н. Н. Смирнова, И. С. Рвачев, 2015