Очистка артезианской питьевой воды от иона аммония на природном клиноптилолитсодержащем туфе. Математическое моделирование и расчет процесса сорбции

Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И .Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва

Аннотация

Проведено исследование сорбции NH_4^+ из артезианской питьевой воды на природном клиноптилолите Чугуевского месторождения. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбционного процесса. На основе этих данных выбрана математическая модель динамики сорбции иона аммония, позволяющая рассчитывать выходные кривые. Показано соответствие расчетных и экспериментальных выходных кривых. Рассчитаны режимы работы укрупненной установки по очистке воды от аммония в зависимости от различных параметров (высота слоя, зернение сорбента, скорость фильтрации и т.д.)

Введение

Как известно, клиноптилолитсодержащие туфы (КЛТ) различных месторождений проявляют весьма высокую селективность к ионам аммония. Коэффициент распределения этого иона на клиноптилолите из природных питьевых вод в зависимости от месторождения и содержания клиноптилолита в цеолитовом туфе составляет 10^3- 2.10^3 [мл/г], что является основой использования КПТ в технологии очистки природных и сточных вод от иона аммония [1-5].

Используя клиноптилолит, можно очищать воду от NH_4^+ , практически не изменяя состава исходной воды по макрокатионам. Доказательством целесообразности использования природного клиноптилолита для очистки воды от NH_4^+ являются многочисленные исследования, проводимые в различных странах (Франция, Германия, Венгрия, Чехия и т.д.).

Цель исследования - рассчитать режимы работы конкретной производственной установки с клиноптилолитом Чугуевского месторождения для обеспечения заданного качества питьевой воды. Как известно, это можно осуществить на основе математического моделирования ионообменного процесса [6-8]. В связи с этим в соответствии с разработанной ранее методологией проведено исследование сорбции NH_4^+ из артезианской питьевой воды на природном клиноптилолите Чугуевского месторождения для получения необходимых исходных данных, позволяющих с использованием моделирования рассчитать режимы работы укрупненной установки по очистке воды от аммония в зависимости от различных параметров (высота слоя, зернение сорбента, скорость фильтрации и т.д.) и в соответствии с требованиями СанПин 2.1.4.1116-02 "Вода питьевая".

Экспериментальная часть

Состав артезианской питьевой воды, мг/л: Na^{+}-60.0; Mg^{2+}-10.0; Ca^{2+}-11.0; Cl^{-}-25.4; NH_4^{+}-3,0; SO_4^{2-}-40.0; HCO_3^{-}-159.0; pH = 6.5-7.0

В исследовании был использован клиноптилолитсодержащий туф (КЛТ) Чугуевского месторождения. Предварительно были определены его фазовый и химический состав, полная катионообменная емкость, порозность сорбента по известным методикам [6,8,9]. Химический состав КЛТ был определен методом рентгено-флюоресцентной спектрометрии (спектрометр PW 1600, Rh - анод, 50 кV, 40 μA, градуированный по 40 стандартным образцам горных пород). Содержание КЛТ в туфе и минеральный состав был определен методом количественной порошковой дифрактометрии на дифрактометре Дрон -4 и CoKα излучением.

Полученные исходные характеристики сорбента приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ппп*	Сумма
64,88	0,2	12,48	1,27	0,036	0,11	2,27	0,17	3,40	0,03	13,95	98,88

*) ппп – потери при прокаливании

Таблица 2. Фазовый состав клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения.

Содержание КЛТ,%	Другие минералы
51	смектит, кварц

В соответствии с ранее разработанной в лаборатории сорбционных методов методологией исследования ионообменных процессов [6-8] необходимо получить исходные данные для математического моделирования исследуемого процесса.. К ним относятся:

- равновесные характеристики (изотерма ионообменной сорбции, из которой рассчитывают коэффициент распределения, и если необходимо, константу обмена);
- кинетические внешнедиффузионные (β) и внутридиффузионные (D) коэффициенты, характеризующие исследуемый процесс в динамических условиях.

Эти характеристики позволяют выбрать математическую модель процесса по критерию H ($H=\beta r^2/D\Gamma$, где β -внешнедиффузионный кинетический коэффициент, $сек^{-1}$; D – коэффициент внутренней диффузии,$см^2$/сек; Г- коэффициент распределения, безразмерный, r - радиус зерна сорбента, см.) и, используя решение для выбранной модели, осуществить соответствующие расчеты, например, определить время защитного действия слоя сорбента в зависимости от параметров динамического эксперимента. [6-8].

Результаты и их обсуждение

По методикам, описанным в [6-8] , на модельном растворе артезианской воды была проведена серия экспериментов, позволивших получить как равновесные, так и кинетические характеристики процесса сорбции аммония на клиноптилолите Чугуевского месторождения различного зернения. Были получены изотерма сорбции (рис. 1) и выходные кривые иона аммония на различных высотах слоя и зернения сорбента и различных скоростях фильтрования (рис. 2 и 3). Из этих экспериментов рассчитаны коэффициенты распределения (из изотермы) и эффективные коэффициенты распределения и эффективные коэффициенты внутренней диффузии (из выходных кривых). Внешнедиффузионные коэффициенты были также рассчитаны по величинам удельной электропроводности обмениваемых ионов [8]. В табл.3 приведены расчетные, полученные по величинам удельной электропроводности обмениваемых ионов, и экспериментальные внешнедиффузионные коэффициенты, полученные из динамических выходных кривых для

различных условий сорбции, в том числе и для условий, реализуемых в промышленной колонне.

Кроме того, нами были также определены полная обменная емкость исследуемого образца для его характеристики как ионообменника и порозность сорбента, необходимая для расчетов.

Основные выходные кривые и полученные в результате обработки выходных кривых равновесные и кинетические характеристики приведены на рис.1-4. и в табл. 3,4.

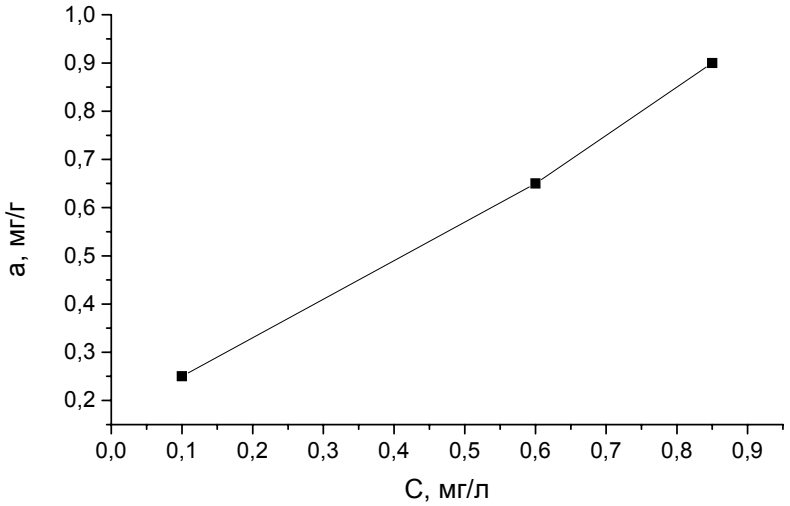

Рис.1 Изотерма сорбции NH_4^+ из модельного раствора артезианской воды на клиноптилолите Чугуевского месторождения. Время контакта 15 суток

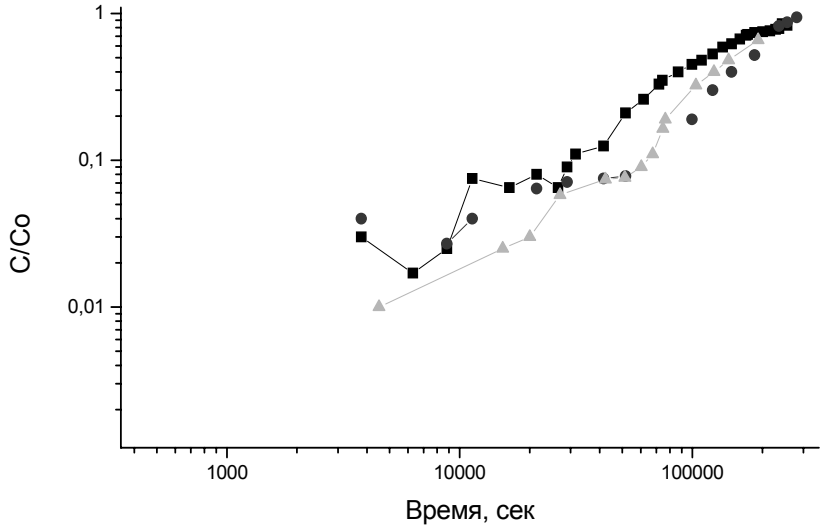

Рис. 2. Выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения.(опыт 2, 4, 5)

▲-▲ опыт 2, объем сорбента 5,6 мл, зернение 0,5-2,5 мм, скорость фильтрования 0,026 см/сек. ■-■ опыт 4 , объем сорбента 3,2 мл, зернение0,5-2,5 мм скорость фильтрования 0,016 см/сек. •-• опыт 5 , объем сорбента 3,2 мл, зернение 0,5-1,0 мм, скорость фильтрования 0,017 см/сек.

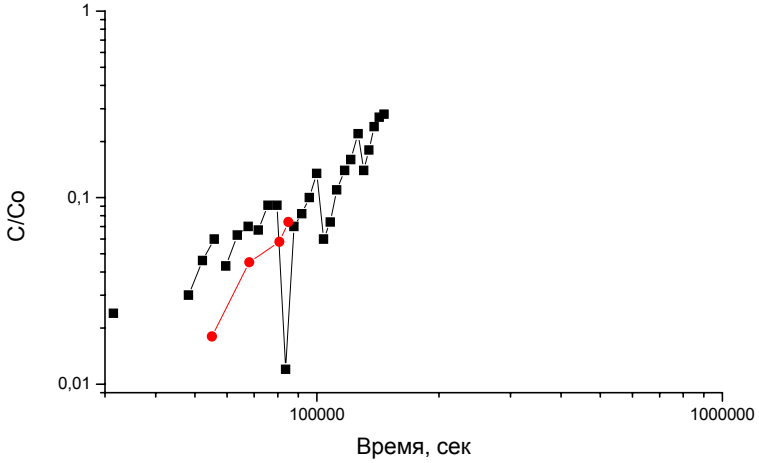

Рис. 3 Выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения. Объем сорбента 44 мл.

■-■ 1-ая сорбция , скорость фильтрования 11 мл/мин =0,067 см/с. ●-● 2-ая сорбция после регенерации 1,0 н раствором NaCl в противотоке. Скорость фильтрования 9,5-10 мл/мин=0,06 см/сек.

Таблица 3. Проведенные эксперименты и результаты их обработки

Условия эксперимента	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 5*)	Опыт 6	Опыт 6*)	Опыт 7	Опыт 8
V, см/сек	0,015	0,026	0,03	0,016	0,017	0,017	0,067	0,067	0,017	0,067
Объем сорбента, мл	6,0	5,6	4,2	3,2	3,2	3,2	44	44	3,2	44
Высота слоя, см	8,2	7,3	5,5	4,4	4,2	4,2	16	16	4,2	16
Сечение, $см^2$	0,73	0,78	0,76	0,73	0,76	0,76	2,74	2,74	0,76	2,74
d зерна, мм	1-2	исх*)	исх*)..	исх.*)	0,5-1,0	0,5-1,0	исх.*)	исх*).	0,5-1,0	исх.*)
Коэф. распред. Г, мл/мл (из изотермы)	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Коэф. распред. Г, мл/мл (из динамики)	-	700	-	700-800	1000	1000	800	800	1000	1000
Внешнедифф. коэф. β, $сек^{-1}$	-	0,02	-	0,016	-	-	0,030	-	0,024	-
Коэфф. внутренней диффузии D,$см^2$/с	$1,1.10^{-8}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-

исх*) - клиноптилолитсодержащий туф , предоставленный фирмой "Экотех" - заказчиком проведенного исследования, характеризуется зернением 0,5-2,5 мм.

Как видно из представленных данных, расчетные и экспериментальные внешнедиффузионные ко эффициенты практически совпадают между собой для зернения 0,12 см.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные величины внешнедиффузионного коэффициента, β, в зависимости от скорости фильтрования раствора и зернения сорбента

Внешнедиффузионный коэффициент, β, сек$^{-1}$	Опыт 2 V=0,026 см/сек	Опыт 4 V=0,016 см/сек	Опыт 6 V=0,067 см/сек	Опыт 7 V=0,016см/сек d=0,08см	Производст. колонна V=0,2 см/сек
эксперимент	0,02	0,016	0,032	0.024	-
расчет для d = 1,2 мм для d = 1,7 мм	 0,02 0,011	 0,015 0,087	 0,03 0,018	 0,024 0,027	 0.053 0,031

Таким образом, получены основные исходные данные, необходимые для расчета динамических выходных кривых аммония на клиноптилолите из модельного раствора питьевой артезианской воды.

1.Равновесные характеристики

• Полная обменная емкость клиноптилолита, как показал эксперимент, составляет 1,58 мгэкв/мл.

• Изотерма ионного обмена аммония на цеолите, характеризующаяся на линейном участке коэффициентом распределения 1000[мл/мл].

Из динамических выходных кривых получен эффективный коэффициент распределения. Как показывает сравнение этих данных (табл. 3), они достаточно близки между собой.

2.Кинетические характеристики

• Коэффициент внутренней диффузии иона аммония на клиноптилолите составляет 1,1 10^{-8} см^2/с (см. табл.)

• Внешнедиффузионный кинетический коэффициент β. Получена экспериментальная зависимость внешнедиффузионного кинетического коэффициента от скорости фильтрования и зернения цеолита, практически совпадающая с расчетными данными, если принять экспериментально полученную порозность сорбента, равной 0,4 (см. табл.4.)

На основе равновесных и кинетических характеристик выбрана математическая модель, описывающая исследуемый процесс (т.к. величина критерия Н изменяется в экспериментах в интервале от 10 до 20, то это- смешаннодиффузионная модель при линейной изотерме). С использованием соответствующего решения динамики сорбции осуществлен расчет выходной кривой иона аммония на 44 мл клиноптилолита при скорости фильтрования раствора 11 мл/мин = 0,067 см/сек, проведена экспериментальная проверка расчета. Результаты представлены на рис. 4.

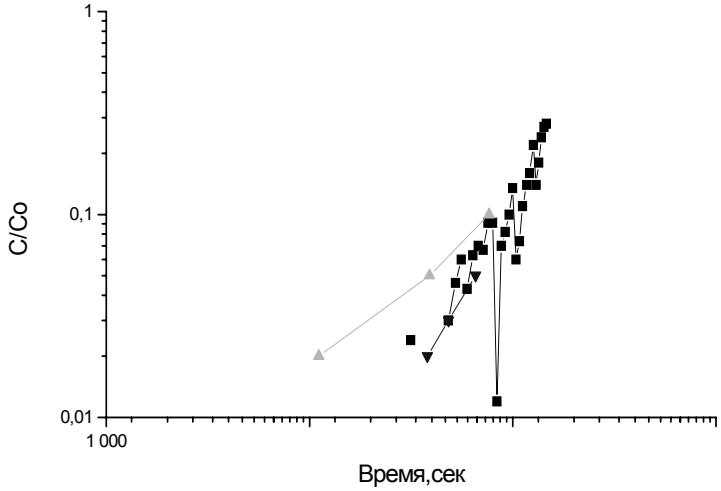

Рис. 4 Экспериментальная (■-■) и расчетные выходные кривые иона аммония на Na- форме клиноптилолита Чугуевского месторождения. Объем сорбента 44 мл, скорость фильтрования 0,067 см/с. ▼-▼ расчетная выходная кривая, размер зерна сорбента d=1,2 мм; ▲-▲ расчетная выходная кривая , размер зерна d= 1,7 мм

Как видно из рис. 4, расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают между собой , если средний размер зерна принят равным1,2 мм и коэффициент распределения 1000.

Эти результаты позволили нам на основе выбранной модели рассчитать время защитного действия колонны с клиноптилолитом Чугуевского месторождения в зависимости от глубины очистки(C/C_o). Высота загрузки сорбента 1 м, скорость фильтрования 7 м/ч = 0,2 см/сек. Результаты расчета представлены в таблице 5.

Таблица 5. Время защитного действия слоя клиноптилолита высотой 1 м (часы/раб.дни) по иону аммония при очистке артезианской воды в зависимости от глубины очистки. Условия сорбции : скорость фильтрования 7м/час = 0,2 см/с; $C_{исхNH4}$ = 3 мг/л. Размер зерен цеолита был задан 1,7 мм и 1,2 мм, коэффициент распределения -1000

Глубина очистки (C/C_0)	d =1,7мм	d= 1,2 мм
0,02	58/7,2	68/8,5
0,05	73/9,2	78,6/9,8
0,1	86/10,7	90,8/11,4

Заключение

1. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции иона аммония на КЛТ Чугуевского месторождения как основа для последующего моделирования и расчета исследуемого процесса.

2. Показана возможность использования решения задачи смешаннодиффузионной динамики сорбции при линейной изотерме для описания начальных участков выходных кривых иона аммония на Na- форме клиноптилолитсодержащего туфа Чугуевского месторождения.

3. Рассчитано время защитного действия слоя клиноптилолитсодержащего туфа высотой 1 м в зависимости от глубины очистки (C/C_o) для 2-х зернений сорбента и заданной скорости фильтрования.

4. Описанные подходы могут быть использованы для обоснованного выбора режимов очистки артезианской воды от иона аммония.

Список литературы

1. J.Hlavay, J.Inczedy, K. Foldy-polyak, M. Zimonyi Pilot plant study for removal of ammonia from drinking water with natural zeolite. Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolite, eds. D.Kallo, H.S. Sherry, Budapest , p.p. 483-490 (1988).

2. H.M. Abd. El-Hady, A.Grunwald, K. Vlckova, J. Zeithammerova Ammonia removal from drinking water using clinoptilolite and lewatit S100. Zeolites and mesoporous materials at dawn of the 21st Century, eds. A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J.Vedrine, V.135, p. 370 (2001).

3. Гаспар М, Неве А, Мартен Ж. Использование клиноптилолита для получения питьевой воды. Связывание ионов NH_4^+. Water Res. V.17, N3, pp. 279-288 (1983).

4. Koon J.H., KaufmannW.J. Ammonia removal from municipal waste waters by ion exchange J.Wat.Poll.Contr. Fed. 47, 448-464 (1975).

5. H.M. Abd. El-Hady, A.Grunwald, K. Vlckova, J. Zeithammerova Ammonia removal from drinking water using clinoptilolite and lewatit S100. Zeolites and mesoporous materials at dawn of the 21st Century, eds. A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J.Vedrine, V.135, p. 370 (2001).

6. В.А.Никашина, Галкина Н.К., Сенявин М.М., Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами. Депон. в ВИНИТИ 19.09. 1977, № 3368-77 Деп.

7. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред, М., Наука, 1983, 237 с.

8. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов// Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др. М., Наука, 1972, 175 с.

9. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G. , Argin M.A. Evaluation of clinoptilolite-rich tuffs as ion-exchangers, in: Natural Zeolites '93: Occurence, Properties, Use. D.W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.) 1995. Inter. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, P. 289-293.