

УДК 66.065.2 [628.316.12 : 547.233.4]

М.Н. Балакина

## РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ АММОНИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
bantam@ukr.net

*Исследован процесс удаления ионов аммония из водных растворов осаждением их в виде ценного комплексного минерального удобрения – струвита. Установлено, что при применении в качестве источника ионов  $Mg^{2+}$  оксида магния оптимальными являются исходное значение pH реакционной среды  $5,9 \div 6,7$  и соотношение  $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$ . Опробация полученных результатов на фильтрате Киевского полигона №5 показала, что при использовании выбранных условий аммонийные соединения удаляются более чем на 96%. Изучение кинетических закономерностей реакции позволило установить, что она определяется уравнением реакции третьего порядка.*

**Ключевые слова:** аммонийный азот, оксид магния, реагентное осаждение, струвит, фильтрат полигонов твердых бытовых отходов.

**Введение.** Соединения аммония попадают в природные водные объекты со сточными водами некоторых отраслей промышленности [1 – 3]. В неочищенных городских сточных водах содержится в среднем 15 – 60 мг/дм<sup>3</sup> солей аммония [4, 5], в биологических очищенных – 15 – 30 мг/дм<sup>3</sup> [4]. На аммонийный азот приходится значительная доля в балансе фильтратов полигонов твердых бытовых отходов (ТБО), где он образуется при медленном анаэробном разложении отходов [6]. Так, по нашим данным, в фильтрате Киевского полигона №5 содержится от ~ 1,5 г/дм<sup>3</sup> ионов  $NH_4^+$  [7], и их количество может достигать до ~ 5 г/дм<sup>3</sup> [8].

Вещества, содержащие аммоний, попадая в природные водоемы со сточными водами, превышают баланс питательных веществ, что способствует их эвтрофикации [9]. Это является причиной жестких требо-

© М.Н. Балакина, 2015

ваний, предъявляемых в большинстве стран к содержанию указанных соединений в природных водоемах [5], и означает необходимость глубокой очистки сточных вод от соединений аммония перед их сбросом.

В зарубежной, а в последнее время и в отечественной практике для очистки или доочистки фильтратов полигонов ТБО в основном используют обратный осмос [10, 11], применение которого позволяет одновременно очищать воду от органических и неорганических веществ, бактерий, вирусов. Однако обратноосмотическая очистка сточных вод от аммонийных соединений эффективна только до их исходного содержания, которое составляет  $\sim 400$  мг/дм<sup>3</sup> [12]. В случае более высокой концентрации аммонийных соединений обратному осмосу должен предшествовать процесс, способный существенно снизить содержание  $\text{NH}_4^+$ .

В настоящее время проявляется повышенный интерес к удалению аммонийных соединений из сточных вод [1 – 3, 13 – 24], в том числе и из фильтратов полигонов ТБО [25, 26], осаждением их в виде струвита – гексагидрата магнийаммонийфосфата. Одной из причин такого интереса является то, что струвит может использоваться в сельском хозяйстве как удобрение, содержащее ценные питательные вещества – азот, фосфор и магний одновременно. Однако из-за высокой стоимости получения из сырья (оксида магния, фосфорной кислоты и аммиака) струвит широко промышленностью не выпускается.

Несмотря на то, что реакция осаждения струвита была широко исследована [1 – 3, 11, 15 – 18, 21, 22, 24, 25], отмечают существенные разногласия по поводу оптимального значения pH его осаждения и соотношения  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ . Также не менее неоднозначен и выбор источника ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , являющегося лимитирующим элементом при осаждении струвита.

Цель данной работы – исследование параметров удаления аммонийных соединений путем осаждения в виде струвита с использованием в качестве источника ионов  $\text{Mg}^{2+}$  оксида магния, и опробация выбранных условий процесса на фильтрате Киевского полигона № 5.

**Методика эксперимента.** Осаждение струвита осуществляли в стеклянном реакторе емкостью 1 дм<sup>3</sup> на модельных растворах хлорида аммония с концентрацией  $\text{NH}_4^+$  100 – 5000 мг/дм<sup>3</sup>. К растворам, содержащим аммоний, добавляли реагенты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Содержание  $\text{NH}_4^+$  в исходных растворах и в ходе экспериментов определяли фотометрированием с реактивом Несслера.

**Результаты и их обсуждение.** Выбор  $\text{MgO}$  в качестве источника ионов  $\text{Mg}^{2+}$  обусловлен следующими соображениями. При использовании хло-

рида [1, 2, 19, 20, 25, 26] и сульфата магния [19, 23 – 26] воды, обработанные с их применением, имеют высокое содержание. Использование MgO может минимизировать повышение минерализации после осаждения благодаря отсутствию добавочного количества анионов. Кроме того, оксид магния значительно дешевле. И хотя, по сведениям [15], использование MgO позволяет удалить  $\text{NH}_4^+$  на 48 – 58%, а  $\text{MgCl}_2$  – более чем на 95%, авторы [3, 19] показали, что низкая растворимость MgO не препятствует скорости образования струвита, при этом содержание аммонийного азота может быть снижено на 98 – 99%.

В отношении одного из основных параметров, влияющих на осаждение струвита, – исходного значения pH в работах разных авторов также имеются значительные расхождения. Так, приводятся значения pH 8 – 9 [3], 8,5 [15], 8,5 – 9 [25], 8,1 – 9,4 [16], 8,5 – 9,5 [2], 9,0 [1, 24], 8,9 – 9,25 [18], 9,5 – 10,3 [21]. Указываются и более низкие значения – 7,5 – 9 [22], 6 – 8 [17] и даже 5,3 [14].

Данные табл. 1 свидетельствуют, что в процессе реакции при использовании оксида магния во всех случаях наблюдается повышение pH за счет его гидратации.

*Таблица 1. Влияние исходного значения pH на удаление  $\text{NH}_4^+$ , содержание различных форм аммония, растворимость струвита (S) и количество удаленного аммония (Q)*

pH <sub>исх</sub>	Содержание, % [14]		S, мг/дм <sup>3</sup> [14]	pH <sub>кон</sub>	Содержание, % [14]		S, мг/дм <sup>3</sup> [14]	Q, %
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$			$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$		
4,51	100	*	4000	6,69	100	*	271	60,0
5,28	100	*	1300	6,70	100	*	264	61,0
5,61	100	*	846	6,83	100	*	239	71,0
5,76	100	*	715	6,97	99,5	0,5	179	85,0
5,95	100	*	577	7,26	99,2	0,8	125	93,0
6,29	100	*	410	8,45	88,0	12,0	**	95,2
6,45	100	*	343	8,73	75,0	25,0	**	94,8
6,71	100	*	264	9,00	65,2	34,8	*	92,5
6,83	100	*	239	9,15	59,1	45,9	**	90,2
7,06	99,4	0,6	168	9,30	48,5	51,5	**	76,8
7,27	99,0	1,0	129	9,33	45,5	54,5	**	53,0

Примечание. Концентрация  $\text{NH}_4^+$  в исходном растворе – 1000 мг/дм<sup>3</sup>, соотношение реагентов – стехиометрическое, продолжительность процесса – 30 мин.

\* Практически отсутствует; \*\* практически нерастворим.

Кроме того, с повышением исходного рН реакционной среды в диапазоне  $4,51 \div 6,29$  количество связанных ионов  $\text{NH}_4^+$  возрастает, что обусловлено ухудшением растворимости струвита. Наибольший выход струвита наблюдается при исходных значениях рН  $6,2 \div 6,5$ . Затем конечное значение рН увеличивается настолько, что начинает существенно влиять на трансформацию  $\text{NH}_4^+$  в газообразный  $\text{NH}_3$ , что приводит к уменьшению количества связанного аммония (см. табл. 1).

Опыты по определению времени, необходимого для достижения относительно стабильных значений  $Q$  в растворе с исходной концентрацией  $\text{NH}_4^+$   $1000 \text{ мг/дм}^3$ , показали, что этот параметр устанавливается через  $\sim 60$  мин после начала реакции. При этом степень удаления  $\text{NH}_4^+$  составляет 65% (рис. 1, а, кривая 1). рН реакционной среды за 60 мин увеличивается от 6,3 до 8,5 (рис. 2, кривая 1).

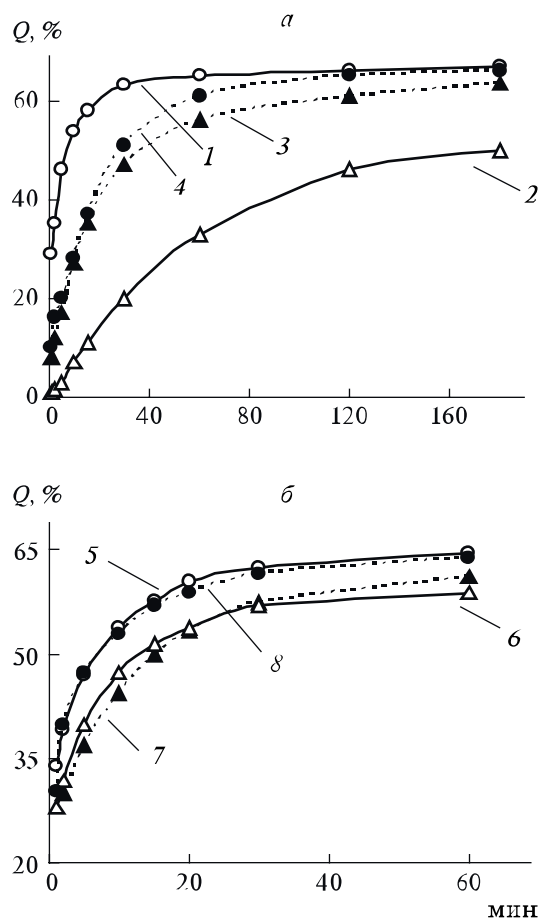
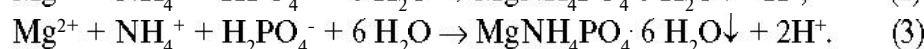
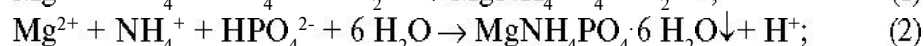


Рис. 1. Удаление  $\text{NH}_4^+$  при соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1 : 1$  и рН 6,3: а – при исходной концентрации  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1000 (1), 100 (2), 250 (3), 500 (4); б – при исходной концентрации  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1500 (5), 2000 (6), 3000 (7), 5000 (8).

Реакция образования струвита может быть описана следующими уравнениями [26]:



Из данных табл. 2 следует, что в интервале рН от 6,3 до 8,7 ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  отсутствуют как при рН<sub>исх</sub>, так и при рН<sub>кон</sub>. Количество  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  уже через одну минуту составляет лишь 10,3% от общего количества фосфатов, далее оно быстро уменьшается с повышением рН и через 60 мин составляет всего 2,3%. Отсюда можно заключить, что реакция осуществляется в основном в соответствии с (2). Реакция (1) практически не наблюдается, тогда как доля (3) незначительна.

*Таблица 2. Изменение содержания различных форм фосфатов в ходе связывания ионов аммония в струвит*

$t$ , мин	рН реакционной смеси	Содержание, % [14]		
		$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
0	6,29	43,0	57,0	*
1	6,90	14,2	85,8	*
2	7,07	7,6	92,4	*
5	7,50	4,9	95,1	*
10	7,83	2,1	97,9	*
15	8,01	1,9	98,1	*
20	8,19	1,4	98,6	*
30	8,34	*	100	*
60	8,45	*	100	*

Примечание. Концентрация  $\text{NH}_4^+$  в исходном растворе – 1000 мг/дм<sup>3</sup>, соотношение реагентов – стехиометрическое. \* Практически отсутствует.

Выбранный в качестве источника ионов  $\text{Mg}^{2+}$  оксид магния слабо растворим в воде – его растворимость составляет лишь 0,062 мг/дм<sup>3</sup>. Однако процесс сопровождается повышением рН вследствие гидратации  $\text{MgO}$  (см. табл. 2). Растворимость гидроксида магния несколько выше и составляет 9 мг/дм<sup>3</sup>. При этом оба соединения обладают основ-

ными свойствами и взаимодействуют с кислотой, образующейся в ходе реакции (2). В результате возрастает количество  $Mg^{2+}$ , и через 60 мин в реакционной среде образуется  $> 26$  мг/дм<sup>3</sup>  $Mg^{2+}$  (см. рис. 2, кривая 2), что в 1,9 раз превышает стехиометрически необходимое их количество.

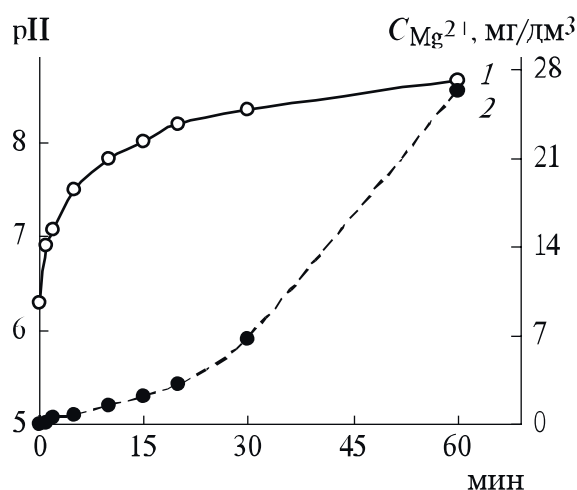


Рис. 2. Изменение pH реакционной среды (1) и содержания  $Mg^{2+}$  (2) в течение реакции при исходном содержании  $NH_4^+$  1000 мг/дм<sup>3</sup> и исходном pH 6,3.

Графическим методом [27] определен порядок реакции. Экспериментальные данные удовлетворительно ложатся на прямую в координатах  $1/C^2 - \tau$ , что соответствует кинетическому уравнению реакции третьего порядка (рис. 3). Следует отметить, что полученный результат отличается от таковых других авторов. Порядок реакции образования струвита в [18, 28] определен как первый, в [23] – как второй. Однако авторы [18, 28] исследовали рост кристаллов струвита, а этот процесс определяется другим механизмом и описывается другим кинетическим уравнением. В работе [23], хотя в качестве источника  $Mg^{2+}$  также использовали  $MgO$ , процесс осуществляли при исходном pH 8,5. В этом случае значительное повышение pH в ходе реакции приведет к переходу  $> 50\%$  ионов  $NH_4^+$  в  $NH_3$  (табл. 2), что не может не сказаться на ее протекании. Кроме того, в качестве источника фосфатов авторы [23] использовали триполифосфат натрия  $Na_5P_3O_{10}$ , гидролиз которого до ортофосфата осуществляется медленно в две стадии: образование пиро- и ортофосфатов и разрушение пирофосфатного аниона. Обе реакции протекают независимо друг от друга. Одновременное разрушение двух триполифосфатных анионов должно описываться урав-

нением реакции второго порядка [29]. А поскольку это процесс медленный, он должен быть лимитирующим при образовании струвита в условиях, описанных в [23]. Возможно, авторами [23] определен порядок именно этой реакции.

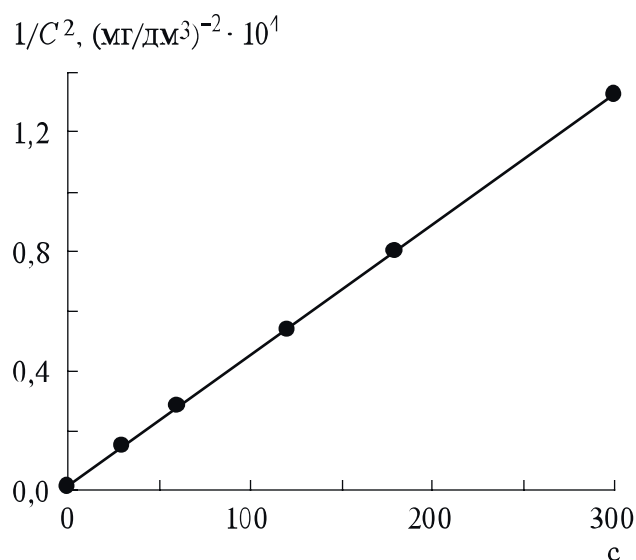


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  в реакционной смеси от продолжительности процесса при исходном их содержании  $1000 \text{ мг/дм}^3$  и исходном рН 6,3 в координатах уравнения реакции третьего порядка.

При исходном рН 6,3 и стехиометрическом соотношении реагентов (1 : 1 : 1) рассмотрен ход реакции в зависимости от исходного количества ионов  $\text{NH}_4^+$ . Результаты исследований показали, что при концентрации  $\text{NH}_4^+$  от 250 до  $5000 \text{ мг/дм}^3$  аммонийные соединения связываются в струвит на 60 – 65%, при этом относительно стабильные значения  $Q$  устанавливаются через ~ 60 мин после начала реакции (см рис. 1, кривые 1, 3 – 8). Однако из раствора с содержанием  $\text{NH}_4^+$   $100 \text{ мг/дм}^3$  даже за 180 мин они были удалены всего лишь на 50% (см. рис. 1, кривая 2). В [2, 3] также отмечено, что низкоконцентрированные по аммонию воды не поддаются полной очистке.

Так же, как и исходное значение рН, при осаждении струвита соотношение  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$  является определяющим параметром. Как оптимальное в работах [1, 19, 24, 25] считается стехиометрическое соотношение компонентов реакции и только в [2] предполагается 2 – 3-кратная доза реагентов.

Проведенные исследования показали, что с увеличением количества осадителей возрастает количество связанных ионов аммония по сравнению со стехиометрическим соотношением участников реакции – если при соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1 : 1$  и исходном содержании  $\text{NH}_4^+$   $2000 \text{ мг/дм}^3$   $Q = 59,5\%$  (см. рис. 1, кривая б), то при соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$  это количество составляет  $99,3\%$  (рис. 4, кривая 7). Дальнейшее увеличение количества осадителей нерационально – при соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 2 : 2$  количество связанных ионов  $\text{NH}_4^+$  не возрастает (см. рис. 4, кривая 8).

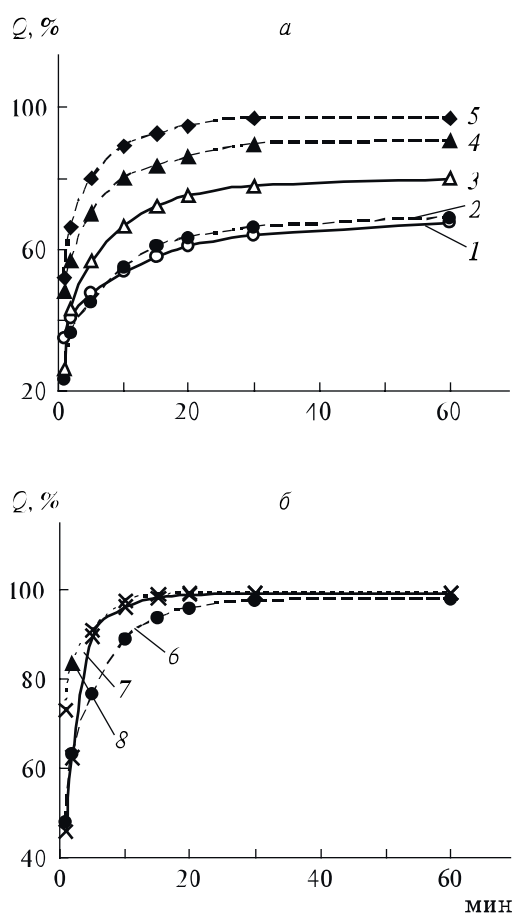


Рис. 4. Зависимость связывания ионов  $\text{NH}_4^+$  при их исходной концентрации  $2000 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH } 6,3$  и соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ : а –  $1 : 1,1 : 1,1$  (1),  $1 : 1,2 : 1,2$  (2),  $1 : 1,3 : 1,3$  (3),  $1 : 1,4 : 1,4$  (4),  $1 : 1,5 : 1,5$  (5); б –  $1 : 1,6 : 1,6$  (6),  $1 : 1,7 : 1,7$  (7),  $1 : 2 : 2$  (8) от продолжительности обработки воды.



Также при увеличении количества осадителя время, в течение которого устанавливается максимально возможное для конкретных условий  $Q$ , составляет ~ 30 мин (см. рис. 4), в отличие от осаждения, которое проводится при стехиометрическом соотношении компонентов реакции, когда продолжительность осаждения составляет примерно один час (см. рис. 1, кривая б). Полученные данные позволили выбрать режим удаления аммонийных соединений осаждением их в виде струвита с использованием оксида магния и фосфорной кислоты: исходный рН в диапазоне 5,9 ÷ 6,7; соотношение  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$ ; продолжительность – 20 мин.

В выбранном режиме такой обработке был подвергнут фильтрат Киевского полигона № 5, предварительно очищенный от органических соединений гальванокоагуляцией. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что за 30 мин концентрация  $\text{NH}_4^+$  снижалась более чем на 96%. Кроме того, одновременно на ~15% снизился уровень ХПК обработанного фильтрата.

*Таблица 3. Показатели фильтрата Киевского полигона твердых бытовых отходов № 5 при очистке от аммонийных соединений связыванием их в струвит*

$t$ , мин	0	5	10	15	20	30
$\text{NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	1528	552	297	194	129	48
рН	6,24	7,70	8,00	8,23	8,34	8,34
ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	930	835	790	788	790	786

**Выводы.** Таким образом, выделение аммонийных соединений из сточных вод, в частности из фильтратов свалок ТБО, связыванием их в струвит с использованием в качестве источника ионов  $\text{Mg}^{2+}$  оксида магния при исходном рН реакционной среды 5,9 ÷ 6,7 и соотношении  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$  позволяет удалить их большую часть, а полученный продукт реакции использовать в качестве ценного комплексного минерального удобрения.

**Резюме.** Досліджено процес видалення іонів амонію з водних розчинів осадженням їх у вигляді цінного комплексного мінерального добрива – струвіту. Встановлено, що при застосуванні оксиду магнію як джерела іонів  $\text{Mg}^{2+}$  оптимальними є вихідне значення рН реакційного середовища 5,9 ÷ 6,7 і співвідношення  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$ . Опробування отриманих результатів на фільтраті Київського полігону № 5 показало,

що при використанні обраних умов амонійні сполуки видаляються більш, ніж на 99%. Вивчення кінетичних закономірностей реакції дозволило встановити, що вона визначається рівнянням реакції третього порядку.

*M.N. Balakina*

## REAGENT WASTEWATER TREATMENT FROM AMMONIUM COMPOUNDS

### Summary

The process of removal of ammonium ions from aqueous solutions by precipitation in the form of valuable complex mineral fertilizer – struvite have been investigated. Have been shown, that by using as a source of  $Mg^{2+}$  ions of magnesium oxide are optimal initial pH of the reaction medium  $5,9 \div 6,7$  and a ratio of  $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1,7 : 1,7$ . The probing of obtained results on the filtrate Kyiv polygon N 5 showed that when using the selected conditions ammonium compounds are removed by more than 99%. The study of kinetics of the reaction showed that it is determined by the reaction equation third order.

### Список использованной литературы

- [1] *Перельгин Ю.П., Зуева Т.В., Зорькина О.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – 14, № 2. – С. 19–21.
- [2] *Лобанов С.А., Пойлов В.З., Софронова А.В.* // Журн. прикл. химии. – 2006. – 79, № 10. – С. 1638–1641.
- [3] *Радовенчик В.М., Глушко О.В., Коломицев Д.В.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 55–58.
- [4] *Ковальчук В.А.* Очистка стічних вод. – Рівне: ВАТ "Рівненська друкарня", 2002. – 622 с.
- [5] *Хенце М., Армозс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.* Очистка сточных вод. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
- [6] *Пособие по мониторингу полигонов твердых бытовых отходов.* – Донецк: Thales E and C – GKW – Consalt, 2004. – 271 с.
- [7] *Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Pishchai I.Ia.* // J. Water Chem. and Technol. – 2010. – 32, N 4. – P. 235–241.
- [8] *Гончарук В.В., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д.* // Доп. НАН України. – 2010. – № 4. – С. 193–197.

- [9] *Гидрохимические* показатели состояния окружающей среды: Справочные материалы / Под ред. Т.В. Гусевой. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
- [10] *Ahn W.-Y., Kang M.-S., Yam S.-K., Choi K.-H.* // *Desalination*. – 2002. – **149**. – P. 109–114.
- [11] *Душкин С.С., Коваленко А.Н., Дегтяр М.В., Шевченко Т.А.* Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод. – Харьков: ХНАГХ, 2011. – 146 с.
- [12] *Балакина М.М., Кучерук Д.Д., Шкавро З.М. и др.* // *Доп. НАН України*. – 2013. – № 4. – С. 167–172.
- [13] *Nelson N.O., Mikkelsen R.I., Hesterberg D.L.* // *Biores. Technol.* – 2003. – N 3. – P. 229–236.
- [14] *Andrade A., Schuiling R.D.* // *Mineral. J.* – 2001. – **23**, N 5/6. – P. 37–46.
- [15] *Celen I., Turker M.* // *Environ. Technol.* – 2001. – **22**. – P. 1263–1272.
- [16] *Dastur M.B.* Investigation into the factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale. – Vancouver: IWA Publishing, 2001. – 146 p.
- [17] *Marti N., Bouzas A., Seco A., Ferrer J.* // *Chem. Eng. J.* – 2003. – **141**, N 1. – P. 67–74.
- [18] *Nelson N.O., Mikkelsen R.I., Hesterberg D.L.* // *Biores. Technol.* – 2003. – N 3. – P. 229–236.
- [19] *Suschka J., Kowalski E., Poplawski S.* Study of effects of the reactor hydraulics on struvite precipitation at municipal sewage works. – Bruxelles: Centre Europeen d'Etudes des Polyphosphates, 2003. – 47 p.
- [20] *Zhang Y.* Struvite crystallization from digester supernatant-reducing caustic chemical addition by CO<sub>2</sub> stripping. – Vancouver: IWA Publishing, 2006. – 158 p.
- [21] *Song Y.H., Yuan P., Zhang B.H. et al.* // *Chemosphere*. – 2007. – **69**. – P. 319–324.
- [22] *Fattah K.P.* Development of control strategies for the operation of a struvite crystallization process. – Vancouver: IWA Publishing, 2010. – 211 p.
- [23] *Suthar K.J., Chokshi N.P.* // *Proc. Int. Conf. on Current Trend in Technol* (Ahmedabad, 08 – 10 December, 2011). – Ahmedabad, 2011. – P. 1–6.
- [24] *Li Z., Ren X., Zuo J. et al.* // *Molecules*. – 2012. – **17**. – P. 2126–2139.
- [25] *Li X.Z., Zhao Q.L.* // *Chemosphere*. – 2001. – **44**, N 1. – 37–43.
- [26] *Li W., Ding X., Liu M et al.* // *Frontiers Environ. Sci. and Eng.* – 2012. – **6**, N 6. – P. 892–900.
- [27] *Зимон А.Д.* Физическая химия. – М.: Агар, 2006. – 320 с.
- [28] *Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D.* // *J. Environ. Eng.* – 2000. – **126**. – P. 361–368.
- [29] *Жданов Ю. Ф.* Химия и технология полифосфатов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.

Поступила в редакцию 11.07.2014 г.