

УДК 628.356.3

**ОКИСЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРА И КИСЛОРОДА**

Гришин Б.М.,

д.т.н., профессор,

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
Пенза, Россия*

Бикунова М.В.,

к.т.н., доцент,

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
Пенза, Россия*

Салмин С.М.,

к.т.н., ст. преподаватель

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
Пенза, Россия*

Долгушев М.С.,

студент

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
Пенза, Россия*

Аннотация

В статье дан анализ реакций хлорсодержащих реагентов с соединениями аммонийного азота, присутствующими в хозяйственно-бытовых сточных водах. Показано, что увеличение кислородонасыщения сточной воды при повышенном давлении способствует более быстрому протеканию реакции окисления азота гипохлорит - ионами. Предложен наиболее рациональный режим обработки сточных вод кислородом воздуха и хлорсодержащими реагентами.

Ключевые слова: хозяйственно-бытовые сточные воды, соединения аммонийного азота, окисление, кислород воздуха, избыточное давление, хлорсодержащие реагенты, энергия Гиббса.

THE OXIDATION OF AMMONIA NITROGEN IN WASTEWATER WITH CHLORINE AND OXYGEN

Grishin B.M.,

doctor of technical sciences, professor

Penza State University of Architecture and Construction

Penza, Russia

Bikunova M.V.,

candidate of technical sciences, assistant professor

Penza State University of Architecture and Construction

Penza, Russia

Salmin S.M.,

candidate of technical sciences, senior lecturer

Penza State University of Architecture and Construction

Penza, Russia

Dolgushev M.C.,

graduate student

Penza State University of Architecture and Construction

Penza, Russia

Annotation

The article analyzes the reactions of chlorine-containing reagents with the compounds of the ammonium nitrogen present in domestic wastewater. Shown to increase oxygenation of the waste water at high pressure promotes more rapid leakage of the oxidation reaction of nitrogen hypochlorite ions. Offered the most rational mode of treating the wastewater with oxygen and chlorine-containing reagents.

Key words: domestic wastewater, ammonium compounds, oxidation, oxygen, excess pressure, chlorine-containing reagents, the Gibbs free energy.

Одним из недостаточно изученных методов удаления из хозяйственно-бытовых сточных вод аммонийного азота является хлорирование до так называемой “точки перегиба” [5]. На рис.1 показан характер влияния аммонийных солей на остаточное содержание введенного в воду хлора [4].

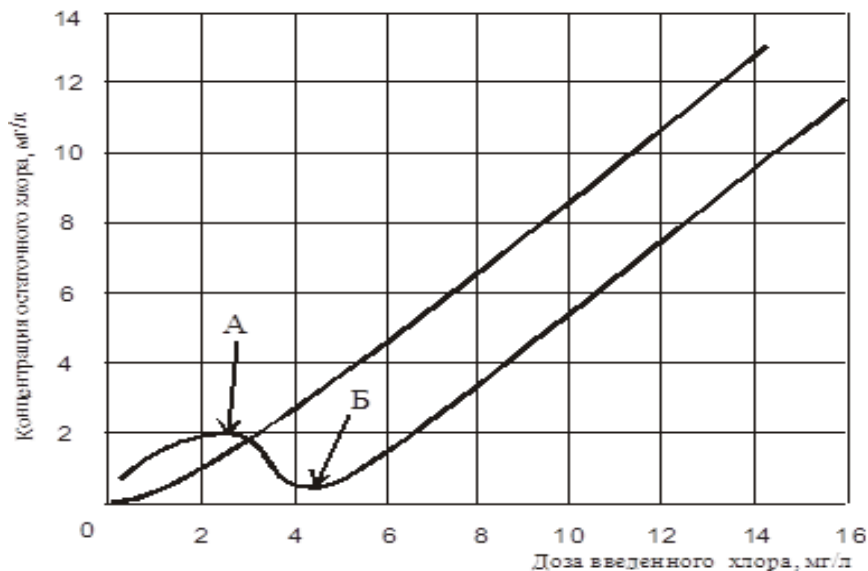
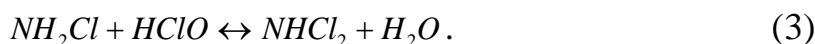
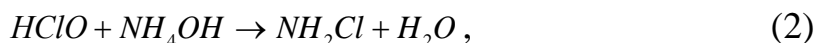
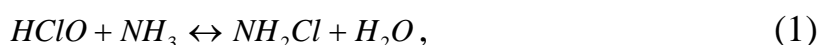


Рис.1. Зависимость остаточного хлора от дозы введенного в воду при отсутствии (1) и при наличии (2) в воде аммонийных солей.

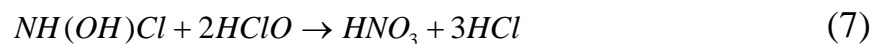
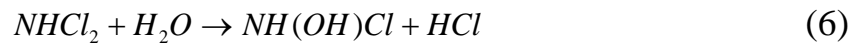
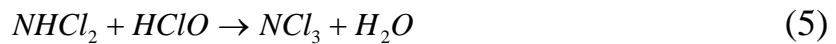
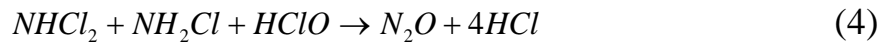
А, Б—точки перегиба

Первая точка перегиба на кривой 2 (точка А) соответствует образованию монохлорамина NH_2Cl с меньшим, чем у хлора, окислительно-восстановительным потенциалом Eh . Вторая точка (Б) на кривой соответствует моменту окисления образовавшегося монохлорамина избыточным хлором.

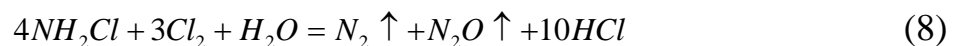
При введении в сточную воду хлора в молярном соотношении $Cl_2:NH_4^+ < 1:1$ будут образованы моно- и дихлорамины. Поэтому на участке кривой до точки А (см. рис.1) весь остаточный хлор связан в хлорамины. Например, при обработке сточной воды хлорноватистой кислотой происходят реакции с аммиаком, аммонийным азотом или органическими солями:



Увеличение дозы хлора и происходящее при этом повышение Eh приводит к тому, что молярное соотношение введенного хлора и содержащегося в воде иона NH_4^+ будет больше единицы, после чего начнется окисление моно- и дихлораминов хлорноватистой кислотой по уравнениям [3]:

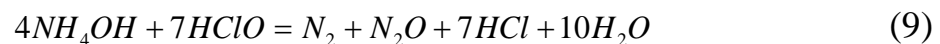


Максимум на кривой остаточного хлора при наличии в воде аммиака (рис.1, точка А) отвечает образованию монохлорамина, минимум (точка Б) объясняется окислением последнего избыточным хлором по уравнению:

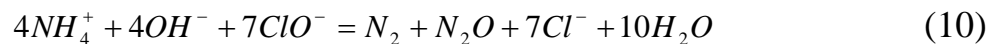


Точка перелома Б (рис.1) соответствует молярному соотношению введенного в воду хлора и содержащихся в ней аммонийных солей как 2:1 (или 10 мг Cl_2 на 1 мг N в виде NH_4^+).

Оценим процессы протекания реакций (2) – (8) с учетом изменения термодинамического потенциала системы или энергии Гиббса. Рассмотрим реакции взаимодействия растворенных в воде ионов аммония с хлорноватистой кислотой. Отбрасывая стадии образования промежуточных продуктов реакций с учетом коэффициентов, можем записать:



или в ионной форме



Величины изменения энергии Гиббса (ΔG_f^0) при образовании данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при давлении 0,1 МПа и температуре 298⁰ К приведены в табл.1.

Таблица 1 –Стандартные термодинамические свойства некоторых ионов и молекул в водном растворе [2]

| Ион (молекула) | Изменение энергии Гиббса (ΔG_f^0), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ |
|----------------|---|
| NH_4^+ | -79.5 |
| OH^- | -157.32 |
| H_2O | -237.2 |
| Cl^- | -131.26 |
| ClO^- | -36,61 |
| N_2O | 104.12 |
| NH_3 | -16.48 |

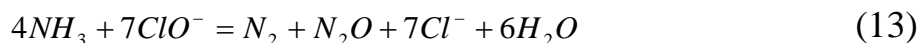
Определим изменение энергии Гиббса в реакции (10)

$$\Delta G = [0 + 104.12 + 7 \cdot (-131.26) + 10 \cdot (-237.2)] - [7 \cdot (-36.61) + 4 \cdot (-79.5) + 4 \cdot (-157.32)] = -1983.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (11)$$

Теперь оценим изменение термодинамического потенциала системы при реакции взаимодействия молекул с хлорноватистой кислотой. С учетом коэффициентов получим



или в ионной форме



Изменение энергии Гиббса в реакции (13)

$$\Delta G = [0 + 104.12 + 7 \cdot (-131.26) + 6 \cdot (-237.2)] - [7 \cdot (-36.61) + 4 \cdot (-16.48)] = -1915.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (14)$$

Таким образом, оба процесса можно считать термодинамически выгодными и единственной проблемой при физико-химической очистке стока можно считать снижение необходимых доз хлора или хлорноватистой кислоты.

Снижение дозы хлорсодержащего реагента может быть достигнуто проведением процесса дезаминирования под давлением и предварительным увеличением Eh среды за счет насыщения воды кислородом воздуха [1]. Подтверждением данной гипотезы служит тот факт, что при обеззараживании воды электролитически полученным раствором гипохлорита натрия, активность хлора возрастает при проведении электролиза под давлением 0,3-0,5 МПа. Подобный эффект наблюдается при насыщении воды воздухом в

количестве 2-5% от ее объема при давлении 0,5 МПа с последующей декомпрессией и хлорированием.

Для условий повышенных давлений применительно к кислородонасыщенной сточной жидкости, запишем выражение для определения изменения энергии Гиббса в виде

$$\Delta G = RT \cdot \lg \frac{C_{p2}}{C_{p1}}, \quad (15)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$;

T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$;

C_{p1} – предел растворимости кислорода в сточной воде при абсолютном давлении $1 \cdot 10^5$ Па (атмосферном давлении) мг/л;

C_{p2} – предел растворимости кислорода в сточной воде при абсолютном давлении p_2 $1 \cdot 10^5$ Па, мг/л.

Графики зависимостей изменения энергии Гиббса от соотношения $\frac{C_{p2}}{C_{p1}}$

при различных температурах показаны на рис.2.

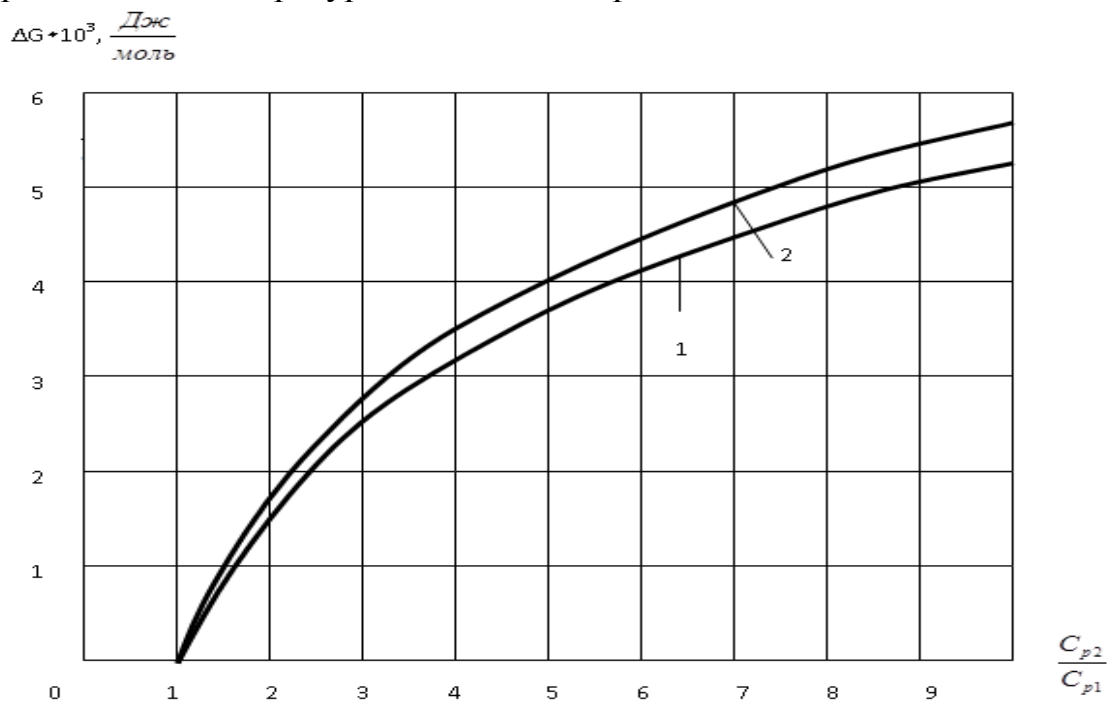


Рис.2. – Графики зависимостей ΔG от соотношения $\frac{C_{p2}}{C_{p1}}$ при различных температурах: 1– при $t=283^{\circ}\text{K}$ (10°C); 2– при $t=303^{\circ}\text{K}$ (30°C)

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что увеличение давления кислородонасыщенной сточной жидкости повышает абсолютную величину и тем самым должно способствовать более быстрому протеканию реакций удаления азота при последующем хлорировании воды.

Авторами были проведены эксперименты по обработке хлором кислородонасыщенных хозяйственно бытовых сточных вод с содержанием аммонийного азота от 12,3 до 23,2 мг/л. Избыточное давление $P_{изб}$ в напорном баке, предназначенном для насыщения сточных вод кислородом, изменялось от $1 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$ Па.

Графики изменения концентрации аммонийных ионов при вводе хлорсодержащих реагентов в сток до его компрессии и насыщением кислородом воздуха показаны на рис. 3.

Для сточной жидкости, обработанной хлорной водой и кислородом при повышенных давлениях величины Eh изменялись в зависимости от значений $p_{изб}$ и выбранных доз хлора. При $p_{изб}=1 \cdot 10^5$ Па и $D_{хл}=5$ мг/л окислительно-восстановительный потенциал был равен +0,18 В, при $p_{изб}=4 \cdot 10^5$ Па и дозе хлора $D_{хл}=10$ мг/л величина Eh составляла +0,26 В.

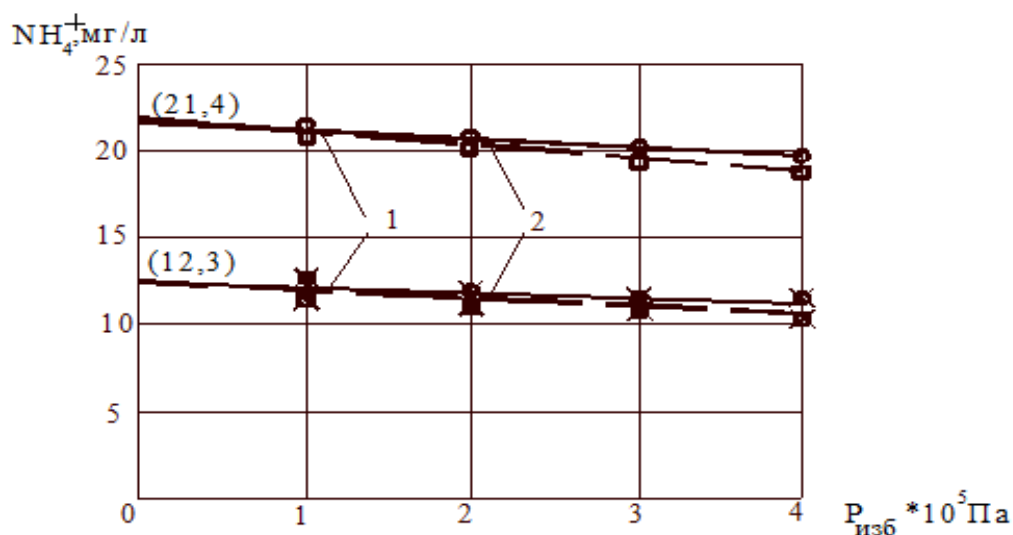


Рис.3. – Графики изменения концентрации аммонийного азота в кислородонасыщенной сточной воде при различных значениях $p_{изб}$ и вводе хлора до напорного бака в дозах: 1 – $D_{хл}=5$ мг/л; 2 – $D_{хл}=10$ мг/л

Анализируя зависимости, представленные на рис.3 можно сделать вывод о том, что с увеличением избыточного давления от $1 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$ Па и дозы хлора от 5 мг/л до 10 мг/л происходит пропорциональное снижение концентрации аммонийных ионов в сточной воде, причем наиболее значимое снижение содержание ионов NH_4^+ наблюдается при повышенных значениях концентраций аммонийного азота в исходном стоке (на 2,6...2,7 мг/л при $NH_4^+_{(исх)}=21,4$ мг/л и на 1,2...1,8 мг/л при $NH_4^+_{(исх)}=12,3$ мг/л).

На втором этапе исследований хлорсодержащие реагенты с различными дозами вводились в сточную жидкость после снятия компрессии, проводимой с одновременным насыщением стока кислородом. Параметры компрессии и насыщения сточной воды кислородом воздуха были такими же, как и на первом этапе исследований. Графики изменения концентрации ионов NH_4^+ в стоке при таком виде его обработки приведены на рис. 4

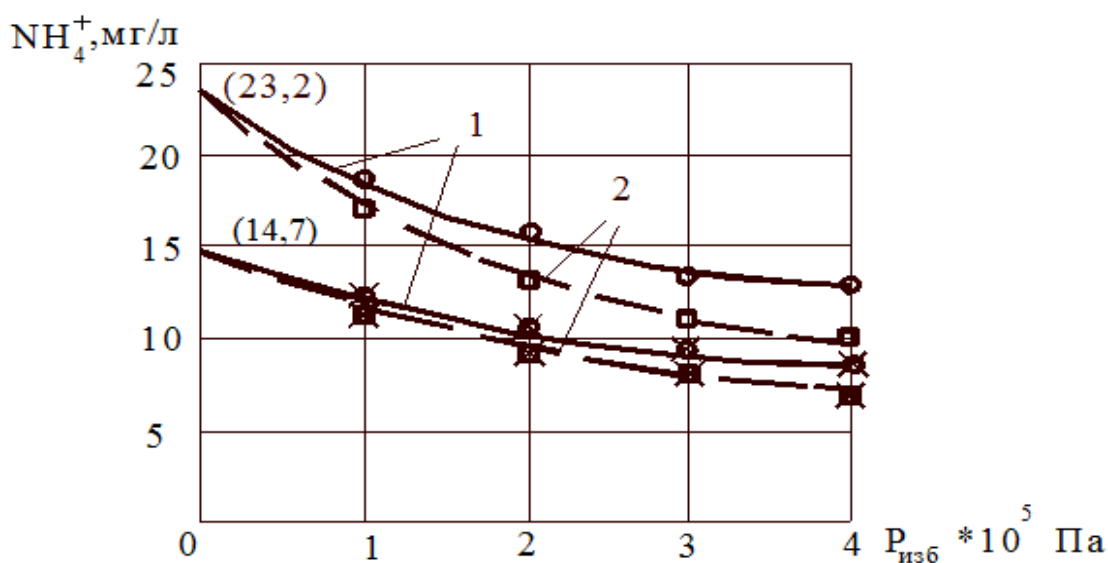


Рис.4. – Графики изменения концентрации аммонийного азота в кислородонасыщенной сточной воде при различных значениях $p_{изб}$ и вводе хлора после напорного бака в дозах: 1 – $D_{хл} = 5$ мг/л; 2 – $D_{хл} = 10$ мг/л

Анализ графиков показывает, что при вводе хлора в сточную воду после ее компрессии с кислородонасыщением происходит значительное снижение концентраций аммонийного азота (на 37...59% от исходных значений) при

давлениях $p_{изб}=(3...4) \cdot 10^5$ Па и дозах хлора $D_{хл}=10$ мг/л. Также было установлено, что более значимое снижение концентраций ионов NH_4^+ наблюдалось при их повышенных исходных значениях в стоке.

Библиографический список:

1. Гришин, Б.М. Удаление соединений азота из сточных вод с применением окислителей / Б.М. Гришин, А.Н. Кошев, Н.Н. Ласьков, М.В. Бикунова // Региональная архитектура и строительство. – 2013. - №2. – С. 91-97.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
3. Кульский, Л.А. Электрохимия в процессах очистки воды / Л.А. Кульский, В.Д. Гребенюк, О.С. Савлук. – К.: Техника, 1987. – 220 с.
4. Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Издательство МГУ, 2003. – 680 с.
5. Хаммер, М. Технология обработки природных и сточных вод / М. Хаммер. – М.: Стройиздат, 1979. – 400 с.