



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ЕКОЛОГИЯ”

гл.ас. Надежда Иванова Танева

**ОТСТРАНЯВАНЕ НА АМОНИЕВИ И ФОСФАТНИ ЙОНИ ОТ
ВОДНА СРЕДА В ДИНАМИЧНИ УСЛОВИЯ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.13 Общо инженерство

(Технология за пречистване на води)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Николай Козарев
доц.д-р инж. Соня Димитрова

Научно жури:

1. проф.д-р инж. Богдана Куманова - председател
2. доц. д-р инж. Емилия Флорова - рецензент
3. проф. д-р инж Петър Калинков - рецензент
4. доц. д-р инж. Соня Димитрова
5. доц. д-р инж. Ирина Костова

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 122 страници, съдържа 58 фигури и 28 таблици. Цитирани са 92 литературни източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Инженерна екология“, състояло се на 19.05.2014 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 22.12.2014 г от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ

b константа в уравнението на Лангмюир

BV обем разтвор еквивалентен на обема на сорбционен материал в колоната, m^3

C_0 начална концентрация на йона, mg/L

C изходна концентрация, mg/L

C_e равновесна концентрация на йона, mg/L

D_R диаметър на реактора (колоната), m

d_p среден диаметър на частиците на използваната фракция клиноптилолит

H височина на слоя, cm

K сорбционна скорост, $L/mg.h$

K_{AB} , сорбционна скорост в модела на Adam - Bohart, $L/mg.h$

K_{Th} , сорбционна скорост в модела на Thomas, $L/mg.h$

M молекулна маса, g/mol

m маса на сорбционен материал, g

N_0 сорбционен капацитет, mg/L

Q_e равновесен капацитет на клиноптилолита спрямо даден йон, mg/g

Q_d динамичен сорбционен капацитет на клиноптилолита спрямо даден йон, mg/g

Q обемна скорост, L/h

S площ на напречното сечение на колоната, m^2

t работно време на сорбционния слой, h

T_c време на контакт, min

U линейна скорост, m/h

V обем на третираната вода, L

CLK природен клиноптилолит

CLNa активиран в натриева форма клиноптилолит

CLNa* активиран в натриева форма клиноптилолит след еднократна регенерация

CLNa** активиран в натриева форма клиноптилолит след повторна регенерация

CLNH₄ наситен с амониеви йони клиноптилолит

CLAl модифициран с алуминиева сол клиноптилолит

CLFe модифициран с желязна сол клиноптилолит

CLAl-PO₄ наситен с фосфатни йони клиноптилолит

Въведение

Пречистването на повърхностни, подземни и отпадъчни води съдържащи наднормени концентрации на биогенни елементи под формата на амониеви и фосфатни йони съгласно нормативните документи на Българския Държавен Стандарт е възможно да бъде оптимизирано с по-широко включване на йонния обмен и сорбцията в класическите схеми за пречистване.

Основните източници на замърсяване на повърхностните и подземните води с биогенни елементи са инфилтрацията на валежите в наторяваните земеделски площи във водосборните области, течове от фекално-битовата канализация, попивните ями и торища в селата и вилните зони. Максималната граница указана от Европейската Асоциация по питейна вода за разглежданите йони е 0.5 mg/L. Изискванията за опазване на водните ресурси от еутрофикация довежда до много ниски норми за заустване на азотни съединения ($\text{NH}_4^+ - \text{N} \leq 3 \div 5 \text{ mg/L}$).

Процесът на пречистване на повърхностни, подземни и отпадъчни води изисква съвместното използване на механични, физикохимични, химични и биологични методи в зависимост от вида и състава на водата. Схемите за пречистване на повърхностните води включват процесите коагулация, флокулация, седиментация, филтруване, йонообмен, сорбция и дезинфекция. Пречистването на битовите отпадъчни води се състои от първично пречистване, което включва физикохимични процеси като седиментация, флотация, коагулация и вторично биологично пречистване чрез активна утайка или биофилтри. Етапите на пречистване на промишлени отпадъчни води са сорбция, мембранна филтрация, утаяване и корекция на рН. Пречиствателните станции в България използват синтетични сорбционни материали: активен въглен (за отстраняване на органични вещества) и йонообменни смоли (за неорганични вещества). В момента се извършва и предстои модернизиране на съществуващите традиционни пречиствателни съоръжения, внедряване на нови и перспективни технологии.

В този контекст, настоящия дисертационен труд има за цел търсене на алтернатива на традиционните методи за пречистване на водите и изследване на ефективността на активиран и модифициран клиноптилолит за отстраняването на амониеви и фосфатни йони от водна среда.

Част I. Литературен обзор

Литературният обзор включва седем глави и разглежда проблема с наднормени концентрации на биогенни елементи в повърхностни и подземни води на територията на Р. България, методите за отстраняване на биогенни елементи от водна среда, факторите оказващи влияние върху йонообменния и сорбционен капацитет на клиноптилолит, оползотворяване на разтворите получени след регенерация на отработените образци. Бяха направени следните изводи:

- Проблемът с наднормени концентрации на биогенните елементи азот и фосфор в отпадъчни води, изпускани в природните водоеми, е актуален поради увеличен риск от еутрофикация на повърхностните води в България;
- В България има значителни запаси от клиноптилолит в природата, което прави използването му за пречистване на води икономически обосновано;
- Природният сорбционен материал клиноптилолит притежава силно развита сорбционна повърхност и отлични йонообменни свойства, което го прави подходящ за използване във филтърни модули и сорбционни колонии;
- Клиноптилолит в хомойонна натриева форма показва висока селективност към амониеви йони, но много ниска адсорбционна способност спрямо аниони (фосфатни йони), което налага модифициране на неговата повърхност;
- Модифицираният клиноптилолит може успешно да се използва в технологични схеми за пречистване на повърхностни, подземни, селскостопански и промишлени отпадъчни води характеризиращи се с наднормени концентрации на амониеви и фосфатни йони;
- Отработените натриева и алуминиева форма на природен клиноптилолит е възможно да се регенерират едновременно, при което от регенерата да се получи струвит – магнезиево амониев фосфат.

На тази база бяха формулирани основната цел и произтичащите от нея задачи на дисертационния труд:

Основна цел на дисертационния труд

Изследване и оценка на ефективността на химически модифициран клиноптилолит за отстраняване на амониеви и фосфатни йони от водна среда

Задачи на дисертационния труд

- Изследване на физико-химичните характеристики на български природен клиноптилолит и получените на негова основа модифицирани образци;
- Определяне на статичния (теоретичен) и динамичния (работен) капацитет на клиноптилолита в зависимост от началната концентрация на амониеви и фосфатни йони, рН и температура на разтвора, размер на частиците на използваната фракция клиноптилолит;
- Изследване на динамиката на процесите йонообмен и сорбция като функция от количеството и предварителната обработка на сорбента, началната концентрация, скоростта и посоката на потока, рН на разтворите;
- Определяне на оптимални технологични параметри на процесите сорбция и йонообмен при пречистването на моделни водни разтвори от амониеви и фосфатни йони чрез клиноптилолитов филтър;
- Прилагане на математически модели за описване работата на колоната в динамичен режим;
- Проучване на възможността за регенерация на отработения модифициран клиноптилолит;
- Извличане на амониеви и фосфатни йони от реална отпадъчна вода с активиран и модифициран клиноптилолит;
- Проучване на възможността за оползотворяване на отработения след регенерацията разтвор за получаване на тор под формата на струвит- амониево магнезиев фосфат.

Част II. Експериментални изследвания

Дисертационният труд представя резултати от проведени изследвания с цел повишаване на сорбционната активност и селективност на български природен клиноптилолит към амониеви и фосфатни йони. Това е извършено чрез изменение на повърхностни свойства на материала. Описана е схема за пречистване на води от амониеви и фосфатни йони, включваща активиран и модифициран клиноптилолитови образци, в динамични условия.

1. Използвани реактиви и материали. Методология на получаване и физикохимична характеристика на активиран и модифициран клиноптилолит.

Изследвания се проведеха със сорбционни образци получени на основата на природен клиноптилолит добит от вулканогенно-седиментното находище „Бели Пласт” в Източните Родопи. При проведените йонообменни и сорбционни експерименти са използвани разтвори на NaCl, NaOH, HCl, NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Беше изследван процеса на йонообмен на амониеви йони върху активиран клиноптилолит в хомойонна натриева форма. Активирането се налага, тъй като амониевите йони се обменят трудно с калиевите йони от структурата на природния клиноптилолит, означен като CLK. За целта CLK се третира с 1 М разтвор на NaCl. При процеса на активиране се извършва йонообмен между калиевите йони и натриевите йони, съдържащи се в разтвора на натриев хлорид.

Методология на получаване на активиран клиноптилолит: Проба природен клиноптилолит с маса 100 g се насища 24 часа в система с рециркулиращ натриев хлорид, суши се 5 h при 105°C , промива се с дестилирана вода до отрицателна реакция за хлоридни йони, отново се суши и се поставя в ексикатор. Полученият активиран образец се означава като CLNa.

Сорбционните изследвания с фосфатни йони се проведеха с две модификации на клиноптилолит: модификация 1 - алуминиева модификация означена като CLAl и модификация 2 - модификация обработена с желязна сол, означена като CLFe.

Методология на получаване на CLAl: Проба природен клиноптилолит се насища 24 часа в система с рециркулиращ натриев хлорид, суши се 5 h при 105°C , промива се с дестилирана вода до отрицателна реакция за хлоридни йони, суши се и се обработва с разтвор на $6 \text{ g/L Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (500 mg/L Al^{3+}), суши се 5 h при 105°C , промива се с 0,002 М NaOH с $\text{pH}=10,5$ и 0,1 М HCl с $\text{pH}=3,5$, суши се и се поставя

в ексикатор.

Методология на получаване на CLFe: Проба природен клиноптилолит се насища 24 часа в система с рециркулиращ натриев хлорид, суши се 5 h при 105°C, промива се с дестилирана вода до отрицателна реакция за хлоридни йони, отново се суши и се обработва с разтвор на 1,5 g/L FeCl₃ (500 mg/L Fe³⁺), суши се 5 h при 105°C, промива се с 0,002 M NaOH pH=10,5 и 0,1 M HCl pH=3,5, отново се суши и се поставя в ексикатор. Модификация 2 - модификация обработена с фелязна сол, означена като ClFe.

На така получените клиноптилолитови образци и на природния клиноптилолит беше извършена физикохимична характеристика въз основа на данни, получени от микроскопско изследване, тегловен анализ, ICP-OES метод – комбиниран метод между индуктивно свързана плазма и атомно емисионна спектроскопия, AAS - атомно адсорбционна спектроскопия, рентгенови спектри, инфрачервени спектри и специфична повърхност.

Таблица 1 показва как се изменя процентното съотношение на елементите влизащи в състава на клиноптилолитовите образци представени като оксиди. Активираният с натриев хлорид образец показва увеличаване на процентното съдържание на натриев оксид от 0,85% на 3,14 % или с 2,29 % в сравнение с естествения образец. Това се осъществява за сметка на намаляване на съдържанието главно на калиевия оксид и калциевия оксид и в по-малка степен на железния оксид, което сумарно е 2,45%. Може да се направи извода, че се осъществява йонообмен на калиеви, калциеви и железни йони с натриеви в еквивалентно количество. При наситения с амониев йони клиноптилолит се наблюдава намаление на процентното съдържание на натриевия оксид от 3,14% до 0,68% и много слабо понижение на процентното съдържание на калиев оксид от 2,22% до 1,94%. Изводът, който може да се направи е, че в процеса на йонообмен натриевите йони успешно се обменят с амониевите, а обмяната между калиеви и амониев йони не е толкова ефективна. Получаването на алуминиевата модификация също е свързано с намаляване на процентното съдържание главно на калиев и калциев оксид. Наблюдава се увеличено съдържание и на натриевия оксид, тъй като алуминиевата модификация е получена след предварително активиране на естествен образец с натриев хлорид.

В таблица 2 са показани обобщени данни от елементния анализ. CLNa и CLNa* са съответно: образец в натриева форма, използван за отстраняване на амониев йони и същия образец, след регенерация

Таблица 1. Процентно съдържание на оксидите в структурата на изследваните клиноптилолитови образци получено чрез Тегловен анализ, AAS, ICP-OES

Показатели	Стойност, (%)				
	CLK	CLNa	CLAl	CLAl-PO ₄	CLNH ₄
SiO ₂	65,22	64,94	64,84	65,26	66,12
Al ₂ O ₃	14,76	1,8	15,11	15,25	15,15
CaO	2,55	1,0	0,94	1,43	2,48
MgO	0,58	0,6	0,55	0,66	0,73
Na ₂ O	0,85	3,4	2,60	1,95	0,68
K ₂ O	3,10	2,2	2,70	2,21	1,94
Fe ₂ O ₃	0,81	0,4	0,76	0,77	0,76
MnO	0,08	0,08	0,09	0,08	0,11
TiO ₂	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
ZnO	0,01	0,02	0,05	0,06	0,09
CuO	0,10	0,06	0,11	0,03	0,16
PbO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Загуби при накаляване, 1000°C	11,57	11,88	11,89	11,95	1,47

Таблица 2. Елементен състав на образците в масови проценти получен чрез ренгеноструктурен анализ

Елемент	Съдържание, %				
	CLK	CLNa	CLAl	CLNH ₄	CLNa*
Na	0,49	3,17	2,43	0,39	3,36
Mg	0,62	0,40	0,52	0,64	0,54
Al	6,52	6,30	7,01	6,64	6,79
Si	3,65	36,28	35,54	3,79	36,28
S	-	-	0,21	0,16	-
K	3,39	2,29	3,08	1,9	1,12
Ca	2,95	1,03	0,66	2,6	1,46
Ti	0,35	-	-	0,28	-

Mn	-	-		0,17	-
Fe	23	0,94	1,00	1,47	0,53
O	48,88	49,59	4,55	49,82	49,93
Общо	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Анализ на получените резултати:

От данните в таблица 2 следва:

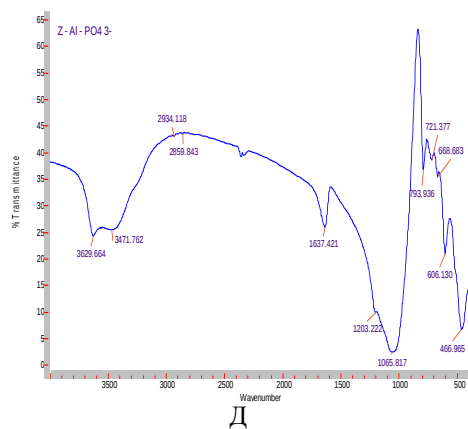
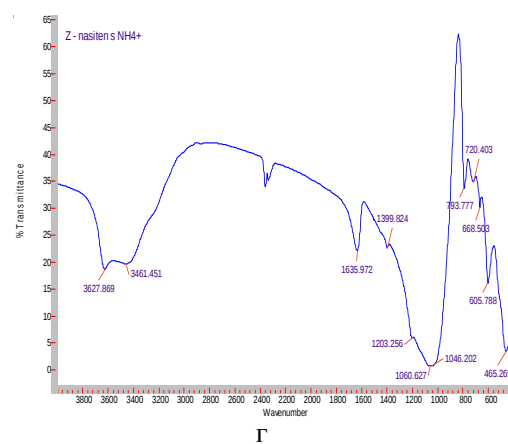
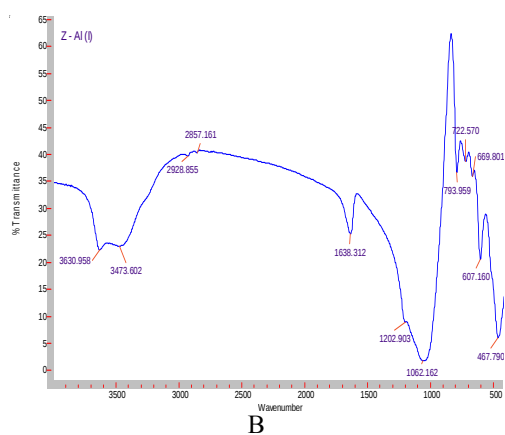
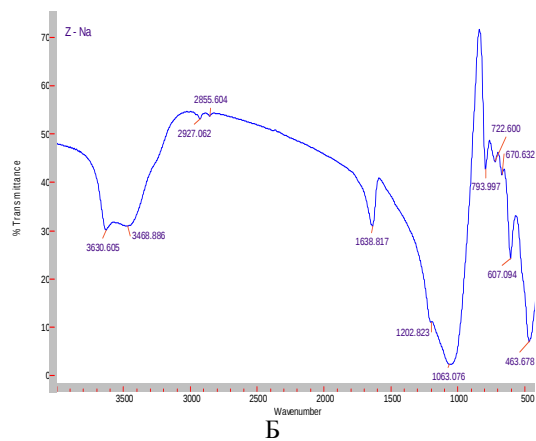
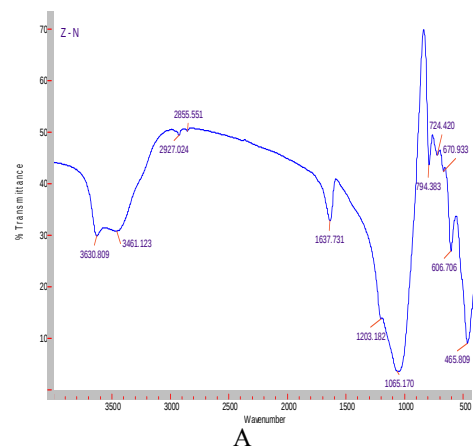
- ☞ Обменният комплекс на естественият български клиноптилолит е представен основно от четири йона – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . От тях с най-висок относителен дял са калиевите и калциевы йони.
- ☞ Хомогенната форма на клиноптилолита *CLNa* се реализира главно за сметка на йонообменно изместване на калиеви, калциевы и железни йони от обменни позиции. Вижда се, че съдържание на тези йони намалява съответно 32, 65 и 56% в сравнение с изходния образец. Изместването на калция и желязото от натриевите йони е в съответствие с размера, заряда и съответно броят йони на обменни позиции, както и различната им способност към хидратация.
- ☞ Химичното модифициране на клиноптилолита с алуминиева сол води до частично обменно взаимодействие $\text{Al} \leftrightarrow \text{Na}$. Останалият елементен състав почти не претърпява промени, с изключение на съдържанието на Ca^{2+} , което е близо с 35 % по-малко.

Бяха проведени консултации със специалисти от БАН в тази област. Според тях могат да се отбележат някои характерни моменти:

- Образец CL-Na** (активиран образец след втора регенерация) има близки параметри на елементарната клетка до тези на натриево обмененият образец. Това показва доброто възстановяване на материала след работа и процес на регенериране.
- Липсата на отделно проявена фаза на дифрактограмата на химически активирани образци би могло да се обясни с аморфност, малко количество на добавките или вграждане на съответните йони – например алуминиеви, железни и др., в кристалната структура на мястото на натрия. Еднозначно този проблем не може да бъде решен само с един метод.

Сравнявайки получените ИЧ спектри на анализирани проби клиноптилолит в ЦНИЛ към ХТМУ се забелязва появяването на три нови ивици при наситената с амониеви йони проба – при 2320, 2280 и 1399 nm. (фиг. 1Г). По литературни данни присъствието на ивица при 1403 nm свидетелства за присъствието на амониеви йони, защото е характерна за вибрацията на тези йони при такава дължина на вълната. Наситената с фосфатни йони алуминиево модифицирана проба

клиноптилолит също показва допълнителни ивици при 2320 и 2280 mm. (фиг. 1Д). По литературни данни това се дължи на присъствието на $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 .



Фиг. 1. Инфрочервени спектри на изследваните образци: А) CLK; Б) CLNa; В) CLAl; Г) CLNH₄⁺ Д)
CLAL-PO₄³⁻

Беше измерена и специфичната повърхност на образците чрез метода БЕТ в Института по Обща и Неорганична Химия към БАН. Бяха получени следните данни:

- природен клиноптилолит- $S=26 \text{ m}^2/\text{g}$,
- активиран клиноптилолит- $S=29 \text{ m}^2/\text{g}$,
- наситен клиноптилолит- $S=25 \text{ m}^2/\text{g}$,
- регенериран клиноптилолит - $S=23 \text{ m}^2/\text{g}$,
- клиноптилолит в алуминиева форма- $S=22 \text{ m}^2/\text{g}$,
- клиноптилолит в алуминиева форма наситен с фосфатни йони $S=26 \text{ m}^2/\text{g}$.

Наблюдава се слабо увеличение на специфичната повърхност на активирания клиноптилолит и слабо намаление при наситения с амониеви йони, регенерирания и клиноптилолита в алуминиева форма спрямо природния образец. Като цяло се стига до заключението, че активирането и модифицирането не са свързани с промяна в стойността на специфичната повърхност на получените сорбционни материали.

2. Методика на провежданите изследвания в статични условия и използвана апаратура

Проведени са две серии експерименти в статични условия: определяне на максималния равновесен капацитет по отношение на амониеви йони и изследване на влиянието на твърдостта на водата върху йонообменния капацитет на клиноптилолита спрямо амониеви йони. Измерването на концентрацията на амониеви йони е извършено на спектрофотометър DR2800 чрез кюветни тестове на фирмата Hach-Lange. Измерването на концентрацията на калциеви йони се извършва чрез комплексометрично титруване.

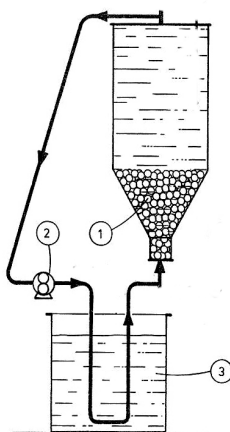
2.1. Определяне на максималния равновесен капацитет по отношение на амониеви йони

Проба клиноптилолит беше активирана с 1M разтвор на NaCl, след което се проведеха експерименти в система с рецикулация (фиг. 2) на моделен разтвор с различна начална концентрация на амониеви йони, обем на разтвора 2L и маса на пробата зеолит 100g. Използваните моделни водни разтвори са приготвяни с водопроводна вода. Те са с концентрация на амониевите йони съответно 200 mg/L, 500 mg/L 1 и 1000 mg/L. Целта е да се постигне пълно насищане на клиноптилолитовия филтър и да се определи максималния равновесен капацитет на насищане. На определени интервали от време

беше вземана проба и измервана концентрацията на амониеви йони във водата докато тази концентрация остава постоянна т.е докато се установи сорбционно равновесие между разтвора и клиноптилолита по отношение на NH_4^+ и Na^+ йони. От кривите на фиг. 3 се вижда, че при начална концентрация на амониеви йони 200 mg/L те се сорбират изцяло от клиноптилолитовия филтър т.е. не се използва напълно наличния йонообменен капацитет на сорбционния материал. Увеличавайки началната концентрация на амониеви йони се увеличава и общия капацитет на клиноптилолита т.е при по-малка начална концентрация не се използва напълно наличния йонообменен капацитет на сорбционния материал. Пълно насищане на активирания клиноптилолитов филтър спрямо амониеви йони се постига при начална концентрация 1000 mg/L (фиг. 3). При начална концентрация на амониеви йони 1000 mg/L след достигане на равновесие между NH_4^+ и Na^+ в резервоара остават 200 mg/L NH_4^+ . В този случай клиноптилолита е достигнал максималния си равновесен капацитет за амониеви йони, който в зависимост от началната концентрацията е както следва (табл. 3)

Табл. 3. Максимален равновесен йонообменен капацитет на активиран клиноптилолит в зависимост от началната концентрация на амониеви йони

C_{NH_4} , (mg/L)	Q_e , (mg NH_4^+ /gCLNa)
200	4
500	8,8
1000	16,0



Фиг. 2. Схема на лабораторна инсталация за изпитване на клиноптилолитови образци в система с рециркуляция на моделен разтвор: 1 — сорбционна колона с клиноптилолитов образец; 2 - центробежна

помпа; 3 - черпателен резервоар с моделен разтвор.

Равновесният сорбционен капацитет е изчисляван по формулата:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \text{ mg/g} \quad (1)$$

където Q_e е равновесният капацитет на клиноптилолита спрямо даден йон, mg/g

C_0 - началната концентрация на йона, mg/L

C_e - равновесната концентрация на йона, mg/L

V - обемът на разтвора, L

m – масата на клиноптилолита, g

2.2. Изследване на влиянието на твърдостта на водата върху йонообменния капацитет на клиноптилолита спрямо амониеви йони.

Целта е да се определи какво е влиянието на твърдостта на водата върху йонообменния капацитет на клиноптилолита. Твърдостта на водата може да варира много в зависимост от източника (повърхностна или подпочвена вода) и трябва да се взема предвид, тъй като концентрацията на калциеви и магнезиеви йон в тези води е често по-висока от тази на амониевите йони и следователно реда на селективност не е в сила. За измерването на концентрацията на калциеви йони беше извършено титруване с EDTA при индикатор Ериохром черно Т при pH=10. Експеримента се извърши с проби клиноптилолит с маса 4 g и равни начални концентрации на амониеви и калциеви йони 60 mg/L. Твърдостта на водата е варирана в интервала от стойности на H^0 1,8 – 10 чрез прибавяне на разтвори на калциев хлорид с концентрация на калциеви йони съответно 36 mg/L, 80 mg/L, 130 mg/L, 180 mg/L и 200 mg/L. Според кривата на фигура 4 при твърдост на водата по-голяма от 4H^0 йонообменния капацитет на зеолита рязко спада и практическото му приложение за отстраняване на амониеви катиони е ограничено. Това се обяснява с факта, че зеолитът сорбира част от калциевите йони и по-малко места в структурата му остават свободни за йонообмен с амониевите йони. Това се потвърждава от резултатите получени за твърдостта на водата след установяване на равновесие, които показват намаляване на нейната стойност с 2 единици. Според кривата на фигура 4 при твърдост на водата по-голяма от 4H^0 йонообменния капацитет на зеолита рязко спада и практическото му приложение за отстраняване на амониеви катиони е ограничено. Това се обяснява с факта, че зеолитът сорбира част от калциевите йони и по-малко места в структурата му остават свободни за йонообмен с амониевите йони. Това се потвърждава от резултатите получени за твърдостта на водата след установяване на равновесие, които показват намаляване на нейната стойност с 2 единици.

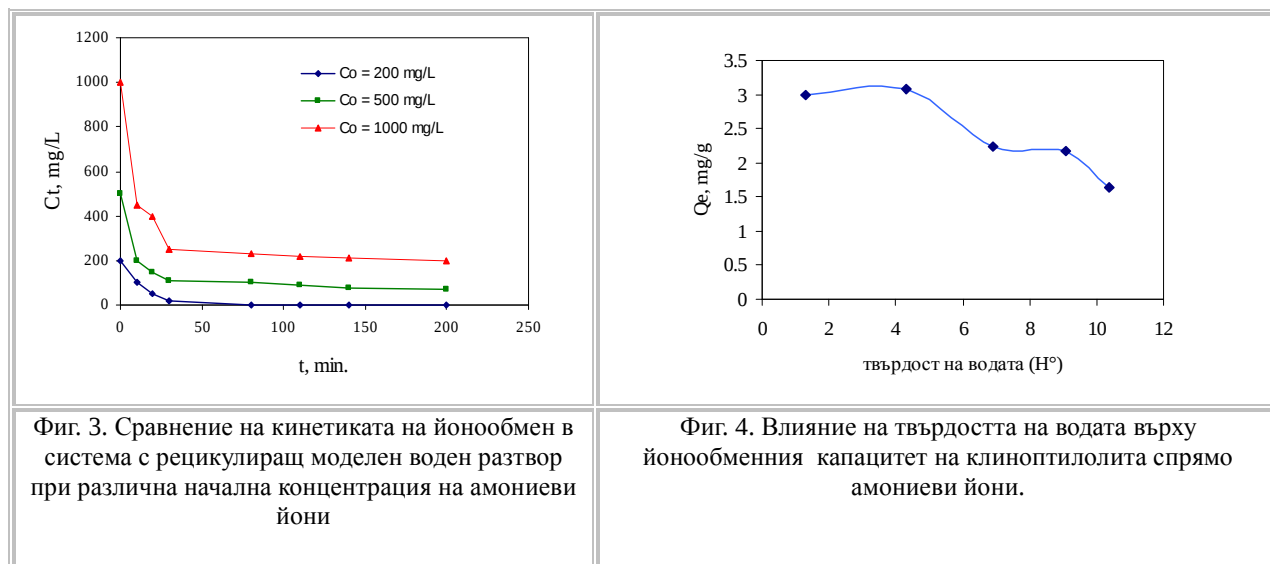
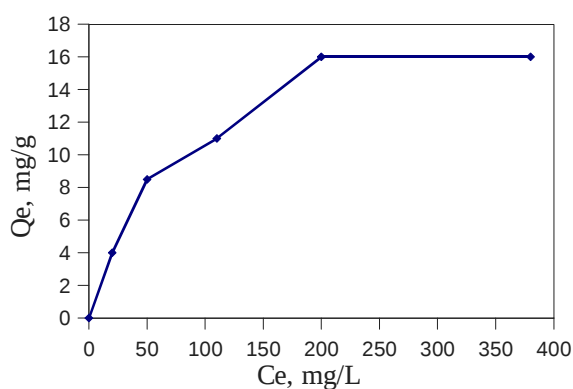


Табл.4. Достигнат равновесен йонообменен капацитет на CLNa като функция от началната концентрация на амониеви йони

C_0 NH_4^+ (mg/L)	Равновесен йонообменен капацитет Q_e (mg NH_4^+ /gCl) в отсъствие на калциеви йони	Равновесен йонообменен капацитет Q_e (mg NH_4^+ /gCl) в присъствие на калциеви йони
100	3.2	2.5
200	4	3.6
350	6.4	5.8
550	9	8.5

Целта на експериментите в статични условия е намиране на вида и уравнението на равновесната изотерма. Тя отразява функционалната зависимост между равновесната концентрация на сорбируемото вещество в разтвора и равновесното му количество в сорбента при определена температура и чрез нея може да се определи сорбционния капацитет на сорбента. Сорбционните изотерми са получени в система с рецикулация при стайна температура (22°C), количество на клиноптилолит CLNa 100 g и начални концентрации на амониеви йони 200 mg/L, 500 mg/L, 800 mg/L, 1000 mg/L и 1500 mg/L (фиг. 5).



Фиг.5 Равновесна изотерма при batch експеримента

Сорбционната изотерма на амониевите йони е изпъкнала, което е указание за благоприятна сорбция. Това означава, че равновесният капацитет на клиноптилолита нараства в по-голяма степен в сравнение с нарастването на равновесните концентрации на разтворите.

Равновесните изотерми обикновено се представят с адсорбционните модели на Фройндлих и Лангмюир. Моделът на Фройндлих не предполага насищане на повърхността и се предпочитат активни центрове. Моделът на Лангмюир се базира на предпоставката за постоянна енергия на йонообменните места, която придава постоянен катион обменен капацитет за всяко йонообменно място. Това води до образуване на мономолекулен слой и локализация на сорбираните молекули.

Изотерма на Фройндлих. Зависимостта между сорбираното количество вещество и равновесната му концентрация C_e в разтвора се представя с уравнението:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

K_F и n са константи, показващи съответно обхвата на сорбцията и степента на нелинейност между количеството вещество в сорбента и в разтвора. Уравнението се линеаризира във вида:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

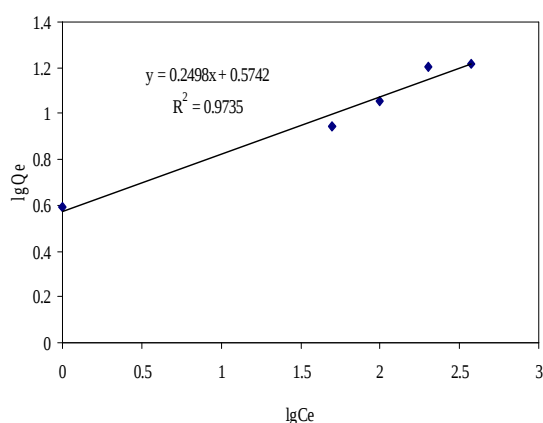
Изотермата на Лангмюир се представя с уравнението:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (4)$$

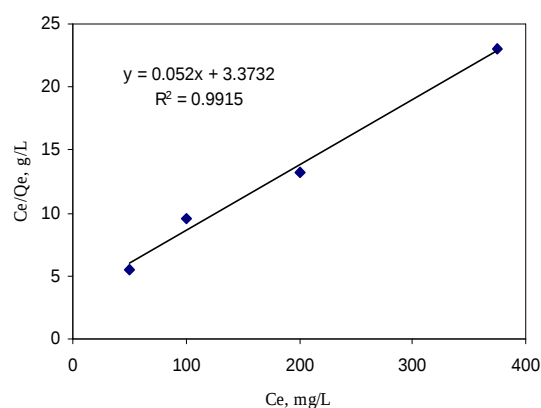
където q_m и b са константи, характеризиращи максималния капацитет и енергията на свързване.

Линейната форма на уравнението е:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (5)$$



Фиг. 6. Изотерма на Фройндлих за сорбция на амониеви йони.

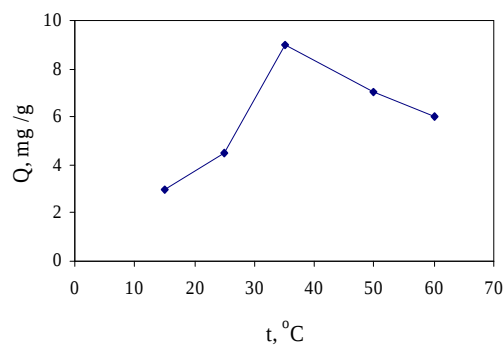


Фиг. 7. Линейна форма на изотермата на Лангмюир за сорбция на амониеви йони.

По-високият коефициент на корелация при линейната форма на изотермата на Лангмюир в сравнение с коефициента на корелация при изотермата на Фройндлих показва, че йонообмена на амониеви йони се описва по-добре от модела на Лангмюир, т.е. йонообменните места в структурата на клиноптилолита са енергетично еквивалентни (фиг.6 и фиг. 7).

2.3. Влияние на температурата на водата върху йонообменния капацитет на клиноптилолита

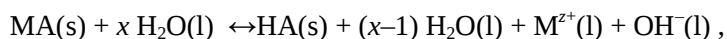
Използвани са моделни водни разтвори на амониеви йони с температура в интервала от 15°C до 60°C. Както се вижда от фигура 8 йонообменният капацитет на активиран клиноптилолит по отношение на амониеви йони нараства до 35 °C и над тази стойност на температурата намалява. Това показва, че използването на клиноптилолитови образци при пречистване на води съдържащи наднормени концентрации на амониеви йони при температура на водата над 35 °C ще е свързано с намалена ефективност на пречистване. Експериментите се проведоха при pH=6,5.



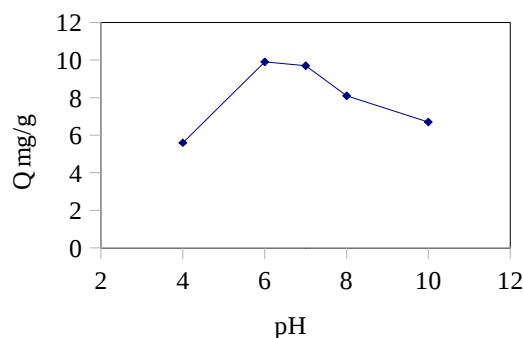
Фиг. 8. Йонообменен капацитет като функция от температурата

2.4. Влияне на рН и размера на фракцията върху йонообменния капацитет на клиноптилолита

За да се изследва влиянието на рН върху отстраняването на амониите йони бяха проведени поредица от експерименти с три фракции клиноптилолит в статични условия до достигане на равновесие в системата. Експериментите се провеждаха при стайна температура и начална концентрация на амониите йони $Co_{NH_4^+} = 60 \text{ mg/L}$. Началните стойности на рН на разтворите бяха фиксирани чрез добавяне на 1 M HCl и 1 M NaOH. И трите фракции показаха най-добър капацитет при рН=6. Йонообменният капацитет се увеличава до рН=6, след което бавно започва да се понижава до рН=7, след което при по-високи стойности на рН следва бързо понижаване. (фиг. 9) Според реакцията



където M^{z+} е катиона, който се обменя в алумосиликатната структура А с понижаване на стойността на рН на разтвора равновесието се измества надясно и концентрацията на обменящия се катион в разтвора нараства. От тук следва и наблюдаваният ефект на максимален капацитет в слабо кисела среда. Ако обаче средата е силно кисела капацитетът е по-нисък поради конкуренцията с водородните катиони. В алкалната среда равновесието се измества наляво и процеса йонообмен се инхибира. Освен това, при по-високо рН амониите йони се превръщат в амониак.



Фиг. 9. Йонообменен капацитет на фракция 0,5-1,2 mm като функция от рН

3. Изследвания с амониеви йони в динамични условия

3.1. Построяване на криви на йонообмен на амониеви йони в динамичен режим на работа на слоя активиран клиноптилоли

В настоящия дисертационен труд като време на защитно действие на слоя клиноптилолит се приема времето когато концентрацията на съответния йон достигне пределно допустимите концентрации (ПДК) според Наредба №9/2001 - Д.В, бр. 30/2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели, а именно: 0,5 mg/L амониеви йони и 0,5 mg/L за фосфатни йони.

Експериментите в динамичен режим са свързани с изследване на ефекта на изменение на времето за контакт между пречистваната вода и клиноптилолита вода върху йонообменния процес. Времето за контакт е функция на височината на слоя сорбент и скоростта на пропускане на разтвора и е един от най-важните фактори, определящ ефективната работа на сорбционния материал.

При оптималното време на контакт T_c се постига най-добро съотношение между скоростта на йонообмен и йонообменния капацитет. Времето за контакт се изчислява по една от следните формули:

$$T_c = H/U, T_c = H \cdot S/Q, T_c = BV/Q,$$

където H е височината на филтърното легло (слоя сорбент), m

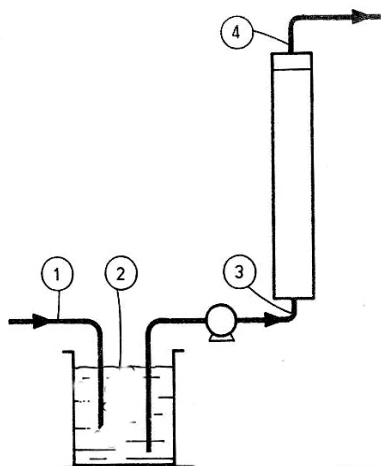
U - линейната скорост, m/h

S - сечението на колоната, m²

Q - дебитът на потока (обемната скорост), m^3/h

BV - обемът на филтърния материал

Използваната по време на експериментите моделна вода е с начална концентрация на амониеви йони $C_0 = 20 \text{ mg/L}$. Експериментите се провеждат в плексигласова колона с височина 65 cm и вътрешен диаметър 2 cm. Моделната вода е с $\text{pH} = 6$ и се пропуска през колоната с помпа при различна обемна скорост по два начина: във възходящ и низходящ поток. (фиг. 10) Филтруващият слой е активиран клиноптилолит в натриева форма CLNa . Той е с маса 100 g, което съответства на 135 mL обем или 1 колонен обем е равен на 135 mL. Обемът на пречистената вода може да се изрази като брой филтърни легла или на английски Bed Volumes BV. (1BV= 135 mL). Височината на филтърния пълнеж е 43 cm.



Фиг. 10. Схема на лабораторна инсталация за изпитване на клиноптилолитови образци в динамичен режим на работа на слоя клиноптилолит: 1 - входящ поток на моделен разтвор в черпателен резервоар; 2 - черпателен резервоар с моделен разтвор; 3 - входящ поток на моделен разтвор към сорбционна колона; 4 - изходящ поток на моделен разтвор

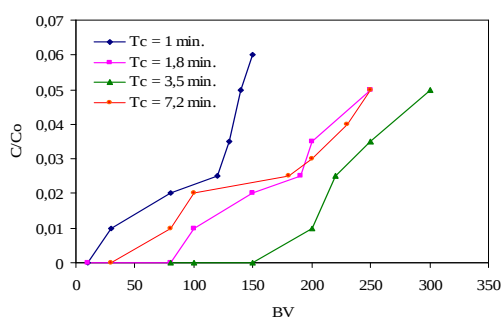
Вариране на времето за контакт чрез промяна на скоростта на пропускащата през колоната вода

Диаграмата показваща как се изменя концентрацията на замърсителя в елуата като функция от времето или обем пречистена вода се нарича динамична крива до проскок. Динамичните криви се представят по два начина: функция на отношението концентрация на замърсителя в определен момент към началната му концентрация от времето и функция на отношението концентрация на замърсителя в определен момент към началната му концентрация от обема на пречистената вода.

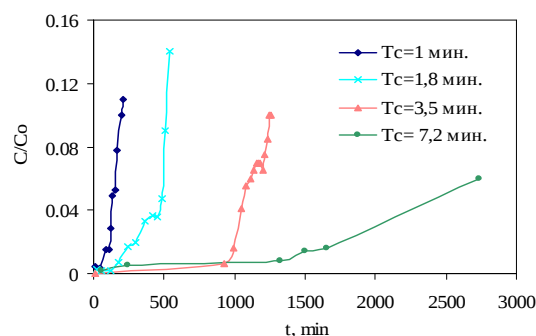
$$C/C_0 = f(BV)$$

$$C/C_0 = f(t)$$

В хода на експериментите бяха построени динамични криви на йонообмен на амониевы йони при четири времена за контакт. На фигури 11 и 12 са представени динамични криви на йонообмен на активирани клиноптилолит при различни обемни скорости на подавания поток: $6,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$; $3,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$; $1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$; $0,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$, отговарящи на времена за контакт между филтърния пълнеж и пречиштаната вода $T_c = 1; 1,8; 3,5$ и $7,2$ минути. Експериментите се проведоха при стайна температура, $\text{pH}=6,5$ и начална концентрация на амониевы йони 20 mg/L . За оптимална се определи обемна скорост на потока $1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$, което съответства на линейна скорост 7 m/h , тъй като при това време за контакт пречиштеното количество вода до концентрация на амониевы йони в елуата $0,5 \text{ mg/L}$ е най-голямо.



Фиг. 11. Динамични криви на йонообмен на амониевы йони в зависимост от времето за контакт като функция от обема на пречиштаната вода



Фиг. 12. Динамични криви на йонообмен на амониевы йони в зависимост от времето за контакт като функция от времето

В таблица 5 са обобщени параметрите на работа на клиноптилолитовия образец в динамичен режим при пропускане на водата във възходящ поток. Височината на филтърното легло се поддържа постоянна, а се варира дебитът на водния поток. По този начин са изследвани четири времена на контакт.

Таблица 5: Експериментални параметри на насищането при постоянна височина в малка колона

Динамични условия $\text{Co}_{\text{NH}_4} = 20 \text{ mg/L}$		Възходящ поток $S = 0.000314 \text{ m}^2$ $1\text{BV} = 0.000135 \text{ m}^3$			До $0,5 \text{ mg/L}$			
m, g	H, m	Q, BV/h	T_c , min	U, m/h	Q_d , mg/g	BV	V, L	t, h
100	0,43	49	1	25	3,2	119	16	2,4
100	0,43	24	1,8	14	4,8	180	24	7,5
100	0,43	13	3,5	7	6,0	221	30	17
100	0,43	6	7,2	4	4,8	180	24	30

Анализ на експерименталните резултати

Целта на проведените експерименти е да се определи времето за контакт, при което се използва максималния работен капацитет на зеолита (като процент от теоретичния), за да се ограничи честотата на регенерациите. Скоростта е варирана в интервала 6-49 BV/h. След намаляване на дебита от 24 BV/h на 13 BV/h, т.е. близо двукратно понижаване на скоростта йонообменният капацитет на клиноптилолита до достигане на пределно допустимата концентрация на амониеви йони в елуата нараства с 20%. От това следва изводът, че дебит от 24 BV/h не осигурява достатъчно време за контакт между клиноптилолитовия филтър и водата, за да се осъществи процеса на йонообмен. При дебит 6 BV/h скоростта е твърде ниска, един и същ обем вода се намира в контакт с един и същ слой на клиноптилолита дълго време, което води до понижаване на капацитета с 20 %. Оптималното време на контакт получено по експериментален път е 3,5 минути. Динамичната крива, получена за това време се характеризира, както с най-голяма продължителност на работа до проскок на амониеви йони, т.е. пречистване на най-голям обем вода, така и с най-стръмен наклон, т.е. най-добра кинетика, намираща израз в малката дължина на зоната за масопренос - частта от материала където се извършва обмен, но равновесие все още не е достигнато. Увеличаването на скоростта води до по-малко време за контакт. Тъй като лимитиращият стадий на йонообмена е вътрешно фазовата дифузия големите скорости на потока не дават възможност за достигане на амониевите йони до вътрешните пори на частиците клиноптилолит и да се осъществи процеса. Като резултат проскока на амониевите йони се наблюдава след пречистване на по-малък обем вода. При много ниски скорости динамичният режим на третиране започва да наподобява статичен и системата се стреми към равновесие. При време за контакт $T_c=7,2$ минути не се наблюдава подобряване на динамичния капацитет на клиноптилолита. В началото с увеличаване на T_c се увеличава и капацитетът, тъй като има повече време за извършване на йонообмена. При определена стойност на T_c времето необходимо за извършване на йонообмена е достигнато и капацитетът не се увеличава повече. Увеличаването на времето на контакт забавя процеса на пречистване. Като резултат се понижава обема на пречистената вода, което прави използването на големи времена на контакт в реални условия нецелесъобразно.

3.1.2. Вариране на времето на контакт чрез промяна на височината на слоя клиноптилолит

Времето на контакт може да се променя и чрез вариране на височината на филтърния слой при една и съща скорост. Височината на филтърното легло е варирана както следва: 0,22 m, 0,26 m; 0,43 m; 0,51 m и

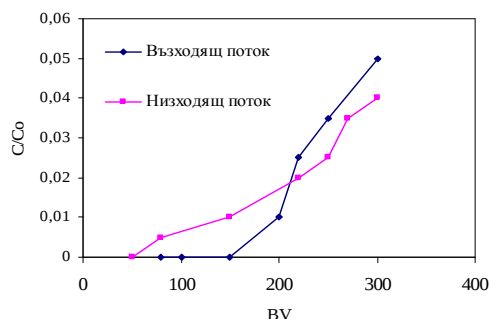
0,65 m, на които съответстват пречистени обеми 13, 17, 30, 39 и 47 литра до концентрация на амониев йони в елуата 0,5 mg/L (табл. 6) Линеината скорост се поддържа 7 m/h, тъй като той осигурява оптималното време за контакт от 3,5 минути според таблица 5. Сравнявайки таблици 5 и 6 се стига до извода, че увеличаването на времето на контакт чрез понижение на скоростта на филтруване не води до увеличаване на количеството на пречистена вода докато използването на по-големи височини на фитърното легло осигурява по-голямо време на защитно действие на клиноптилолитовия филтър. Резултатът е пречистването на по-голямо количество вода до достигане на концентрация на амониев йони в елуата 0,5 mg/L.

Табл. 6. Експериментални параметри на насищането във възходящ поток при постоянен дебит на потока в малка колона

Динамични условия $Co_{NH_4} = 20 \text{ mg/L}$		Възходящ поток $S = 0.000314 \text{ m}^2$			До 0,5 mg/L			
m, g	H, m	Q, BV/h	Tc, min	U, m/h	Qd, mg/g	BV	V, L	t, h
50	0,22	24	1,7	7	5,4	192	1	8
60	0,26	21	2,3	7	5,7	210	17	10
100	0,43	13	3,5	7	6	221	30	17
120	0,51	11	4,7	7	6,5	242	39	22
150	0,65	9	5,2	7	6,2	234	47	26
BV1	BV2	BV3	BV4	BV5				
0.00007	0.000082	0.000135	0.00016	0.0002	m ³			

3.2. Влияние на посоката на водния поток

Същите експерименти бяха повторени в низходящ поток на водните разтвори. Оказа се, че отново 3,5 минути е оптималното време за контакт. На фиг. 13 са показани динамичните криви на йонообмен на амониев йони за двата потока, като възходящият се оказва по-ефективен, тъй като осигурява по-пълното умокряне на филтърния пълнеж и на контакт на разтвора с по-голям брой йонообменни центрове от повърхността на клиноптилолитовите зърна. Лабораторните колони имат по-малка височина и са неподходящи за изследвания на йонообменни и сорбционни процеси в низходящ режим. По литературни данни се препоръчва работа във възходящ поток за малки колони и низходящ за големи колони. При възходящ поток умокрянето на филтърния материал е близо 100% и следователно и теоретичното време за контакт е всъщност и реалното време за контакт на системата.



Фиг. 13. Динамични криви на йонообмен на амониеви йони в зависимост от посоката на водния поток при начална концентрация 20 mg/L и $T_c = 3,5$ min

3.3. Експерименти в широка колона

Оптималната работа на сорбционния материал зависи и от диаметъра на колоната, в която се поставя изследвания материал. Проведоха се експерименти в две колони с различни диаметри. Скоростта на потока влияе върху задържането на течността от филтърния материал и времето за контакт между тях. Йонообменът се осъществява с ниски скорости, за да се постигнат високи времена за контакт, за да се даде възможност да се извърши йонообмена. Намалването на скоростта обаче води до намаляване на задържането на течността от филтърното легло и неправилното разпределение на течността в обема му, което може да има сериозен ефект върху ефикасността на йонообмена. Когато се използват по-големи колони се наблюдава образуване на въздушни канали в обема на филтърното легло и йоните не са способни да достигнат до местата от повърхността на зеолита където се осъществява йонообмен. Същите експерименти бяха повторени в по-широка колона с диаметър 6,8 cm във възходящ поток. Използваха се отново 100 g клинотилолит, които заеха височина 4 cm. (табл. 7)

Табл. 7. Експериментални параметри на насищането при постоянна височина в широка колона.

Динамични условия $C_{0NH_4} = 20$ mg/L		Възходящ поток $S = 0.0036$ m ² $1BV = 0.000135$ m ³				До 0,5 mg/L			
m, g	H, m	Q, BV/h	T_c , min	T_c , h	U, m/h	Q_d , mg/g	BV	V, L	t, h
100	0,04	18	3,5	0,06	0,7	2,5	93	12,5	5,2
100	0,04	13	5	0,08	0,5	2,7	100	13,5	7,7
100	0,04	9,6	7	0,11	0,4	2,8	104	14,0	10,8

За да се спазват същите времена на контакт поради по-малката височина се намалиха стойностите на

линейните скорости. Вследствие на това настъпва десорбция на амониеви йони в преминаващата през филтърния пълнеж вода, за да се възстанови равновесието в концентрацията на амониевите йони в разтвора и в клинотилолита. И при трите времена на контакт се получиха по-малки стойности на йонообменния капацитет в сравнение с тези при по-тясната колона. (табл. 7)

Изводът, който следва е, че е по-ефикасно клинотилолитовият филтър да се постави в по-тясна колона, за да се създаде по-голяма височина и да се използват по-големи линейни скорости.

Бяха направени експерименти в по-широката колона увеличавайки количеството на филтърния пълнеж, съответно и неговата височина. (табл. 8) Използвайки най-високата линейна скорост 0,7 m/h не се наблюдава увеличение в йонообменния капацитет.

Табл. 8. Експериментални параметри на насищането при постоянен дебит на поток голямата колона.

Динамични условия C _{0NH4} = 20 mg/L		Възходящ поток S = 0.00314 m ²			До 0,5 mg/L			
m, g	H, m	Q, BV/h	T _c , min	U, m/h	Q _d , mg/g	BV	V, L	t, h
100	0,04	18	3,5	0,7	2,8	93	12.5	5.2
130	0,045	13	4,2	0,7	2,7	61	11	4,7
200	0,08	8	7,2	0,7	2,5	86	25.8	10,8
BV1	BV2	BV3						
0.000135	0.00018	0.0003	m ³					

3.4. Математичен модел на динамичния йонообменен процес

За да се определят основни параметри на сорбционния процес като продължителност на работа на сорбционния слой до зададена степен на пречистване т.е до проскок и динамичен сорбционен капацитет на слоя при различен състав на разтвора и зададена скорост на филтруване се използват емпирични модели.

В дисертационния труд са използвани модела на Adam – Bohart и модела на Thomas.

BDST (Bed Depth Service Time) моделът се основава на уравнението на Adam – Bohart [Rongsayamanont C., Sopajaree K., (2007).; Jusoh A., Tam Y.K., Liew A.G., Noor M.J.M.M., Saed K., 2004]:

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0 \times s} \right) \times H - \frac{1}{C_0 \times K} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right), \quad (6)$$

където C₀ е началната концентрация, mg/l

C – изходната концентрация, mg/l

H – височината на слоя, m

K – сорбционната скорост, L/mg.h

N_0 – сорбционният капацитет, mg/L

t – работното време на слоя, h

s – линейната скорост, m/h

При фиксирана височина на сорбционния слой H , изследваният параметър е обемната скорост Q .

При вариране на обемната скорост, линейната скорост s се променя. Линейната скорост s се изчислява по уравнението: $s = H/EBCT$

EBCT е (Empty Bed Contact Time) контактно време

При заместване на стойността на s в уравнение (6) се получава :

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0} \right) \times EBCT - \frac{1}{C_0 \times K} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (7)$$

Сорбционният капацитет N_0 и скоростната константа K_{AB} се изчисляват, съответно от наклона и отреза на правата, представена с уравнение. Уравнението е с наклон N_0/C_0 и отрез b

$$b = - \frac{1}{C_0 \times K} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (8)$$

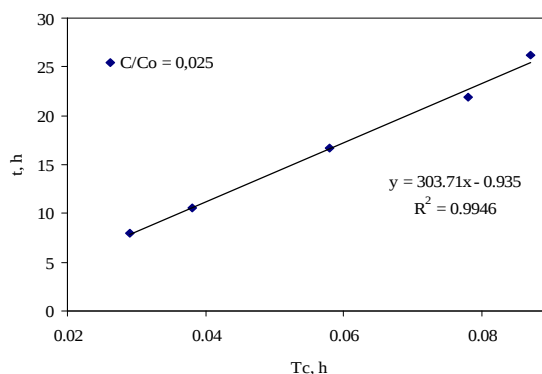
Скоростта на сорбция K се изчислява по уравнението:

$$K = - \frac{1}{C_0 \times b} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (9)$$

Критичната височина на слоя (H_0 , позната като теоретична височина) се дефинира като минималната височина за получаване на благоприятен поток при нулево време за сорбция. Динамичните параметри на модела на Adam – Bohart за амониеви йони за различни T_s при постоянна височина на сорбционния материал в малката колона са показани на табл.18. Началната концентрация на амониеви йони е $C_0 = 20$ mg/L, а количеството клиноптилолит 100 g.

Табл.9. Динамични параметри на модела на Adam – Bohart за амониеви йони при различни T_s , при постоянна височина на сорбционния материал.

C/C_0	N_0 , mg/L	K_{AB} , L/mg.h	R^2
0,025	5289	0,0440	0,9956



Фиг. 14. Модел на Adams-Bohart при променлива височина на клиноптилолита.

Табл. 10. Динамични параметри на Adam – Bohart модел при амониеви йони за различни времена за контакт при постоянен дебит на водния поток.

C/Co	No, mg/l	K _{AB} , l/mg.h	R ²
0,025	6074	0,0535	0,9946

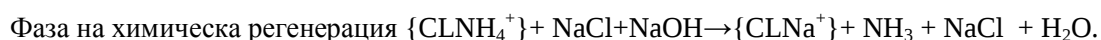
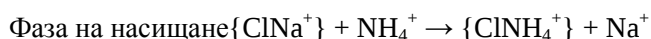
Моделът на Adam-Bohart беше приложен към получените експериментално резултати. За да се анализира зоната на масопренос данните от динамичната крива бяха анализирани чрез модела на Адам и Бохарт. Бяха вземани проби с цел да се определи времето до пробив на колоната и формата на кривата на насищане. Времето за контакт беше варирано от 0,02 до 0,12 (ЕВСТ) h чрез промяна на дебита на потока или височината на филтърния пълнеж в малката колона. При време на контакт 1 минута (0,017h) и височина на филтърния пълнеж 43 cm според втората разновидност на уравнението (уравнение 7) се получава теоретична стойност за работното време на пълнежа 0,3 часа, но експериментално са получени 2,4 часа. При време за контакт 1,8 минути теоретично филтърният пълнеж би трябвало да работи 3,8 часа, а на практика концентрацията на амониеви в елуата достигна определената стойност след 7,5 часа. При време за контакт от 3,5 минути теоретично са изчислени 11,2 часа и експериментално са получени 17 часа. При най-голямото използвано време за контакт 7,2 минути експериментално колоната работи 30 часа, а теоретично изчисленото време е 28 часа. (табл. 5)

На база на резултатите получени при използване на клиноптилолитов филтър с различна височина се построи още една права основаваща се на модела на Adams-Bohart. Използвана беше първата разновидност на формулата (уравнение 6). При този подход за увеличаване на времето за контакт теоретично изчислените стойности на работни време на сорбционния материал се доближават до експериментално получените. При Tc = 1,7 min. (височина 22 cm) теоретично се изчислиха 5,5 часа, а

експериментално – близо 8. При $T_c = 2,3 \text{ min.}$ (височина 26 cm) теоретично се изчислиха 7 часа, а експериментално – 10 часа. При $T_c = 3,5 \text{ min.}$ (височина 43 cm) теоретично се изчислиха 15 часа, а експериментално – 17 часа. При $T_c = 4,7 \text{ min.}$ (височина 51 cm) теоретично се изчислиха 18 часа, а експериментално – 22 часа. При $T_c = 5,2 \text{ min.}$ (височина 65 cm) теоретично се изчислиха 24 часа, а експериментално – 26 часа. (табл.18) Изводът, който може да се направи е, че увеличавайки времето за контакт чрез увеличаване на височината на сорбционния материал дава възможност изчисленото време за контакт да се доближава до реалното в системата. Увеличавайки времето за контакт чрез намаляне на дебита води до не до там съпоставими изчислени и реални скорости в системата, поради не добро умокряне на клиноптилолита, възникване на канали въздух във филтруващия слой и т.н.

3.5. Регенерация на наситените образци

След достигане на концентрацията на амониеви йони в елуата до около 0,5 mg/L, което в зависимост от дебита на потока съответства на пропуснати 12, 19, 30 и 26 литра вода процесът на пречистване се спира и инсталацията преминава в режим на регенерация.



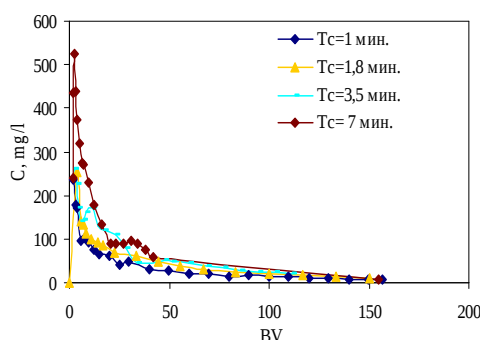
Промиването и регенерацията на пълнежите се извършва в противоток, като водата се движи отдолу-нагоре. При регенерацията на зеолита се цели постигането на оптимално време за контакт, при което степента на регенерация е възможно най-добра и се използва минимално количество разтвор за регенерация.

Табл.11. Основни параметри на регенерацията

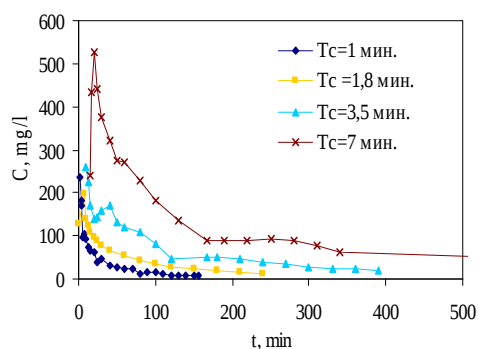
Параметър	Стойност	Размерност
Маса на зеолита	100	g
Височина на пълнежа	0,43	m
Вътрешен диаметър на колоната	0,02	m
Сечение	0,000314	m ²
C_{NaCl}	15	g/L
pH	10	

На фигура 15 и фигура 16 са дадени кривите на регенерация на наситен с амониеви йони активиран

клиноптилолит в зависимост съответно от броя филтърни обеми и времето при същите времена на контакт. Регенерацията е осъществена с 0,3М разтвор на натриев хлорид при рН=10,5-11. Високото рН благоприятства преминаването на амониевите йони в амониак и по този начин се подобрява ефекта на регенерация. Използвани са четири скорости на подаване на разтвора на натриев хлорид: 25 m/h, 14 m/h, 7 m/h, 4 m/h, които съответват на времена на контакт съответно 1 min, 1,8 min., 3,5 min., 7 min. Най-висок пик (най-голямо количество регенерирани йони) в кривите на регенерация се получава за време на контакт 7 min, но самият процес изисква много време поради ниската скорост на пропускане на разтвора за регенерация. Максималното количество задържани амониеве йони в 100 g клиноптилолит при насищане с време на контакт от 3,5 минути е 600 mg. Степента на регенерация се определя като отношение на регенерираните mg към задържаните. На практика не е възможно да се постигне 100 % регенерация. Ето защо процесът на регенерация се спира при достигане на около 75 %.

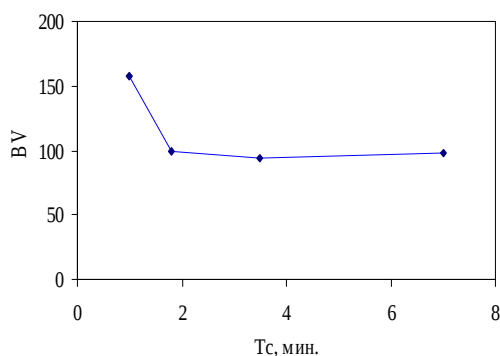


Фиг. 15. Динамични криви на регенерация на CLNH_4 като функция от количество разтвор на с NaCl в зависимост от времето на контакт.

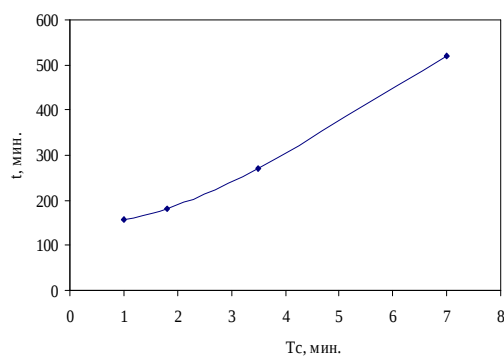


Фиг. 16. Динамични криви на регенерация на CLNH_4 с NaCl като функция от времето в зависимост от времето на контакт.

За да се определи оптималното T_c за регенерация трябва да се съпостави обема на разтвора изразходван за достигане на определена степен на регенерация и времето необходимо за достигане ѝ. При по-големи времена на контакт за регенерация до 75 % се използва приблизително еднакво количество разтвор на натриев хлорид, но се забавя самия процес на регенерация. Съвместното използване на зависимостите обем регенериращ разтвор и времето за достигане на 75% регенерация към T_c позволява да се направи извода, че оптималното T_c за регенерация на $CLNH_4$ е около 2 минути (фиг.17 и фиг.18).

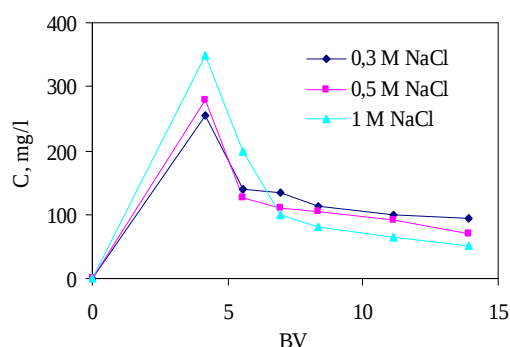


Фиг.17. Зависимост на обема регенериращ разтвор в BV от T_c до 75% регенерация.



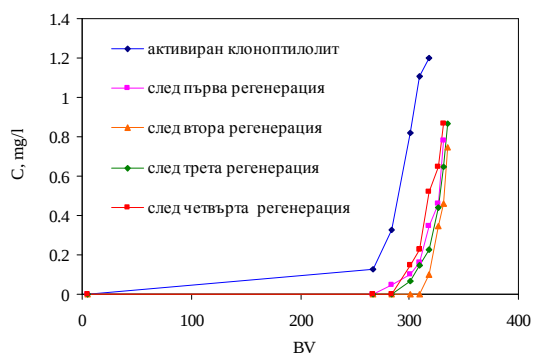
Фиг.18. Зависимост на времето за достигане на 75% регенерация от T_c .

На фигура 19 е показано влиянието на концентрацията на разтвора за регенерация върху степента на регенерация при $T_c = 1,8$ мин. 75% ефект на регенерация се постига най-бързо, най-пълно и с най-малък обем когато се използва 1M разтвор на NaCl. Ефективно, процесът на регенерация би следвало да се провежда със 7 BV, при което се елимира основното количество задържани NH_4^+ .

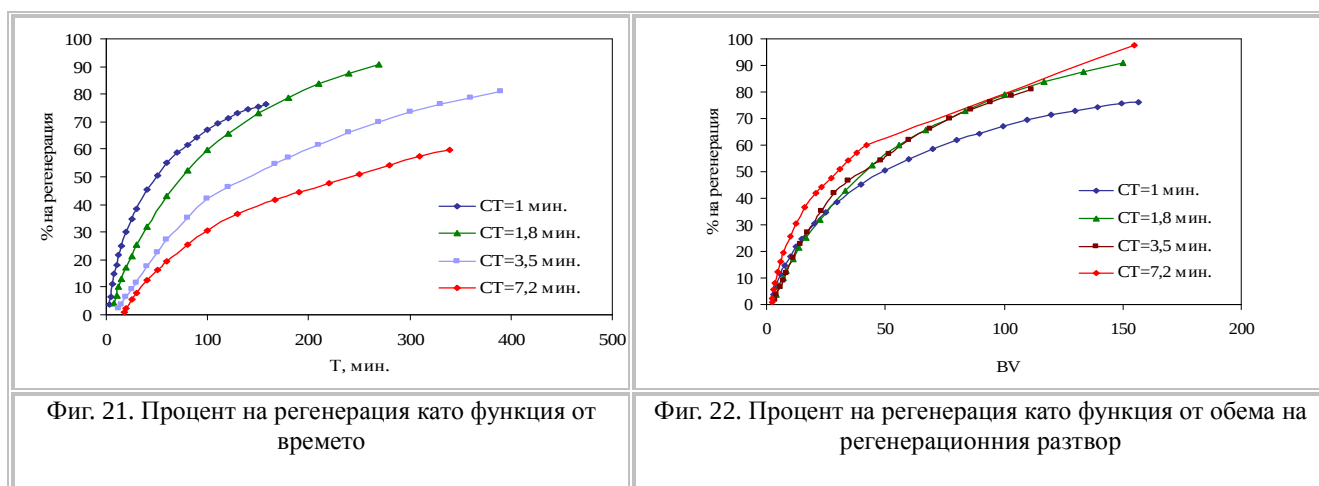


Фиг. 19. Динамични криви на регенерация на CLNH_4 с различни концентрации на NaCl.

Влиянието на броя регенерационни цикли върху ефективната работа на слоя до настъпване на проскок на амониевите йони е представено чрез динамичните криви на фиг. 20. Вижда се, че след първата и втората регенерация пречистените обеми до концентрация на амониев йони в елуата $0,5 \text{ mg/L}$ се увеличават с около 20% или 40 BV. Очевидно, всяка следваща регенерация води до по-пълно хомогенизиране на йонообменния комплекс на клиноптилолита, което води до увеличаване на сорбционния му капацитет. След четвъртата регенерация обаче броя на пречистените обеми до определената концентрация слабо се понижава. Това се дължи на раздробяване и изнасяне на част от клиноптилолита извън колоната, тъй като регенерацията се провежда във възходящ поток.



Фиг. 20. Продължителност на филтроцикъл на насищане от броя регенерационни цикли



Изводи от проведените с активиран клиноптилолит експерименти:

1. Масималният равновесен капацитет на клиноптилолита по отношение на амониеви йони в система с рециркулиращ моделен разтвор е 16 mg/g;
2. Работният капацитет определен в динамични условия, използвайки проба с маса 100 g при оптималните параметри на процеса е 6 mg/g или 38 % от теоретичния капацитет;
3. При твърдост на водата над $H > 6^\circ$ капацитетът на клиноптилолита намалява и използването му за по-твърди води е ограничено;
4. Клиноптилолитовия образец показва по-висок йонообменен капацитет когато е поставен в колона с по-малък диаметър;
5. Оптималното време за контакт между третираната вода и клиноптилолита за процеса на насищане в динамични условия е 3,5 минути;
6. Оптималното време за контакт при регенерацията е 2 минути.

4. Изследване на сорбционната способност на модифицирани клиноптилолитови образци по отношение на фосфатни йони

Методиката за получаване на CLAl и CLFe е описана в глава 1 от експерименталната част. С цел определяне на теоретичния (статичен) и работен (динамичен) сорбционен капацитет на получените модифицирани образци CLAl и CLFe по отношение на фосфатни йони са проведени експерименти в рециркулираща и проточна система. Измерването на концентрацията на фосфатни йони е извършено на апарат DR2800 чрез кюветни тестове на фирмата Hach-Lange.

4.1. Методология на експериментите в статични условия.

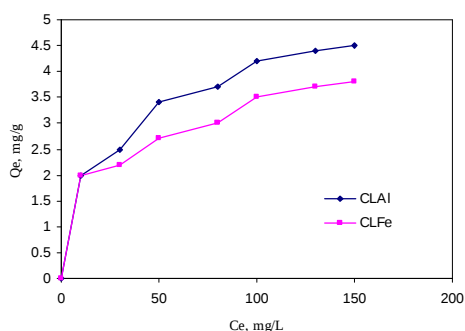
10 g клиноптилолит в алуминиева форма бяха поставени в контакт с моделни разтвори на фосфатни йони в термостат за 48 часа при температура 22°C. Използваха се седем моделни разтвори с начална концентрация на фосфатни йони съответно: 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L, 150 mg/L, 180 mg/L и 200 mg/L. Максималният равновесен сорбционен капацитет на алуминиевата модификация спрямо фосфатни йони е 4,6 mg/g, а на този на фери формата 4,0 mg/g. Получените равновесни адсорбционни изотерми показват по-голям ефект на задържане на фосфатни йони върху повърхността на алуминиевата модификация при еднакви начални условия като маса на пробата клиноптилолит и концентрация на йоните в разтвора (фиг. 23). Построиха се и изотерми на Фройндлих и Лангмюир. И при двете се получи по-висок коефициент на корелация за алуминиевата модификация. Сорбционния процес при алуминиевата модификация се описва по-добре с изотермата на Лангмюир (фиг. 24 и фиг. 25)

4.2. Експерименти в система с рециркулация.

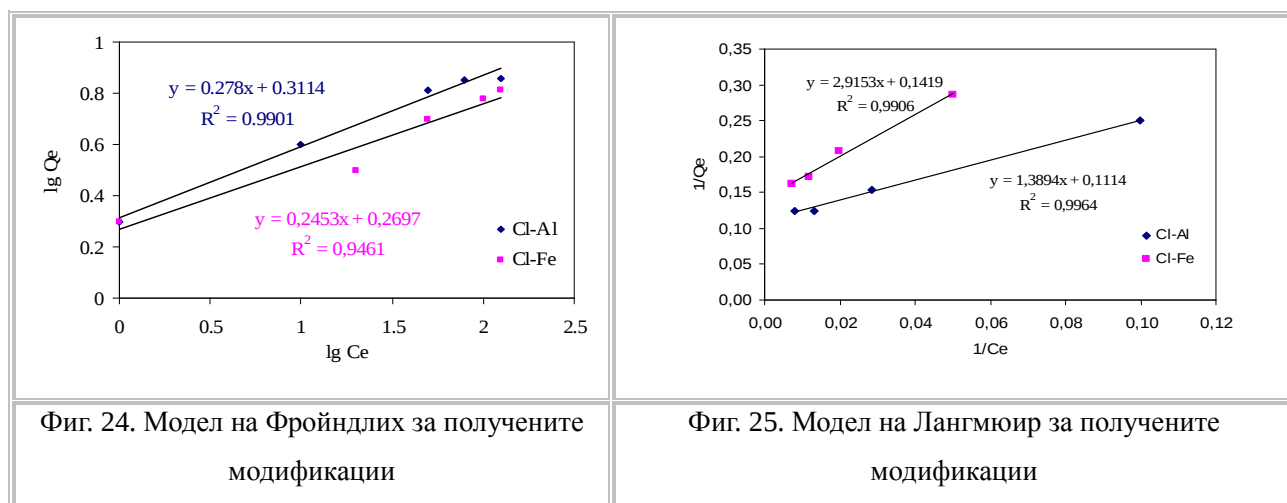
Модифицирането на предварително активирана проба клиноптилолит с фракция 0,5-1,2 mm беше извършено като 10 g от материала бяха поставени в йонообменна колона и третитани с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 след което клиноптилолитът беше изсушен. Последва последователно промиване с 0,002M NaOH и 0,1 M HCl и насищане на така модифицираните проби с 100 mg/L фосфатни йони. За източник на фосфатни йони беше използван разтвор на $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Модифицирането и насищането бяха извършени в обратна система. 10 g клиноптилолит в алуминиева

форма сорбираха 46 mg PO_4^{3-} йони, което дава теоретичен капацитет спрямо фосфатни йони е 4,6 mg/g. 10 g клиноптилолит във фери форма сорбираха 40 mg PO_4^{3-} йони, което отговаря на теоретичен капацитет спрямо фосфатни йони е 4,0 mg/g. Получените адсорбционни изотерми показват по-голям ефект на задържане на фосфатни йони върху повърхността на алуминиевата модификация при еднакви начални условия като маса на пробата зеолит и концентрация на йоните в разтвора.



Фиг. 23. Адсорбционни изотерми за получените модификации

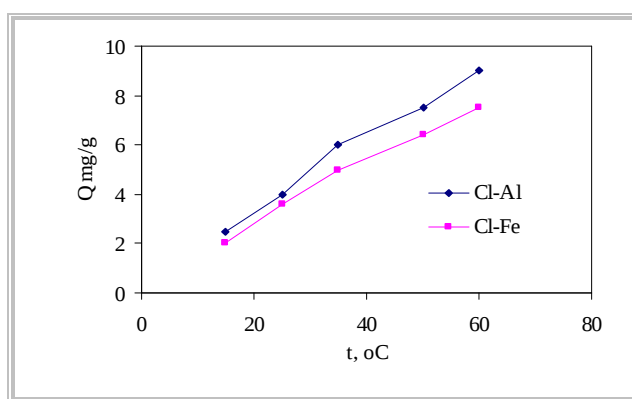


За алуминиевата модификация се получи по-висок коефициент на корелация по модела на Лангмюир, т.е. сорбционните места на повърхността на клиноптилолита са енергетично еквивалентни.

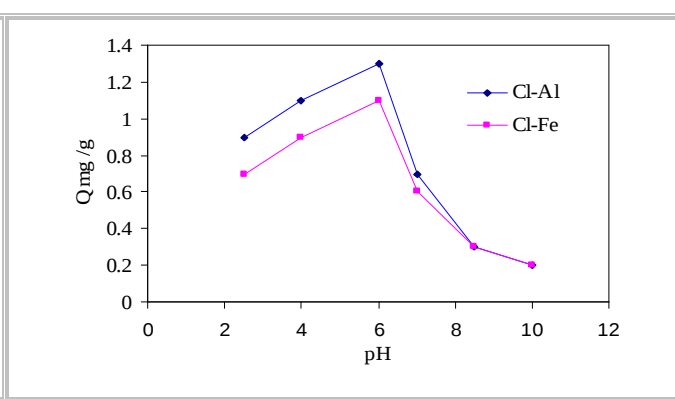
4.3. Влияние на температурата на водата върху максималния равновесен сорбционен капацитет на получените модификации

10 грама модифициран клиноптилолитов образец в алуминиева форма и 10 грама модифициран клиноптилолитов образец във фери форма са поставени в контакт с моделен разтвор на фосфатни йони с

концентрация 200 mg/L при пет различни температури на водата (фиг. 26). Експериментите се проведоха при pH=6 в статични условия. Увеличаването на температурата води до увеличаване на равновесния сорбционен капацитет и на двете модификации. Експерименти целящи изследване на ефекта на температурата върху равновесието при сорбцията показаха, че сорбцията на фосфатните йони върху модифицираната повърхност на клиноптилолита е ендотермичен процес, което показва, че се касае за химична адсорбция.



Фиг. 26. Влияние на температурата върху сорбционния капацитет на получените модификации



Фиг. 27. Влияние на pH върху сорбционния капацитет на получените модификации

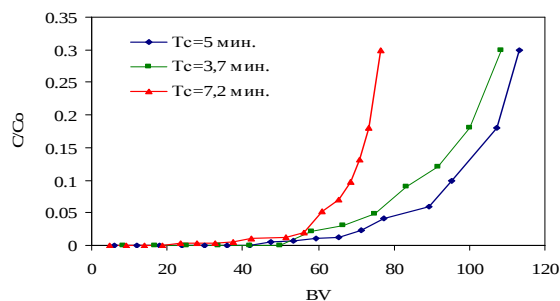
4.3. Влияне на pH върху сорбционния капацитет на получените модификации

10 грама модифициран клиноптилолитов образец в алуминиева форма и 10 грама модифициран клиноптилолитов образец във фери форма са поставени в контакт с моделен разтвор на фосфатни йони с концентрация 200 mg/L при шест различни стойности на pH на водата (фиг. 23). Когато началното pH на разтвора се увеличи от 2,5 до 10 отстраняването на фосфатните йони се увеличава до pH=6 и след това намалява. Намаляването на сорбцията на фосфатите при pH над 6 се дължи на конкуренция между фосфатните и хидроксилните йони за сорбционните места на повърхността на сорбента. При увеличаване на pH на повърхността на клиноптилолита се образува $Al(OH)_3$, което прави невъзможно образуването на $AlPO_4$. Увеличаване на стойността на pH от 6 до 10 води до намаляване на образуването на положителни заряди на повърхността на частиците клиноптилолит. Този факт означава по-слабо електростатично взаимодействие между сорбента и сорбата. Това намаляване на взаимодействието е позначимо за модификацията във фери форма. Сравнявайки поведението на двете модификации се стига до извода, че взаимодействието при фериформата е предимно електростатично, а при алуминиевата модификация механизма на задържане на фосфатните йони е смесен. Освен електростатичното взаимодействие между алуминиевите катиони и фосфатните аниони се образуват и водородни връзки

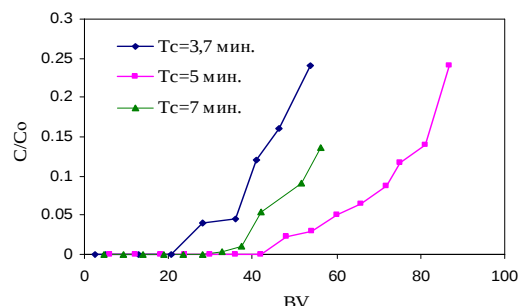
между водорода и фосфора. Увеличаването на стойността на рН води до намаляване на капацитета за образуване на водородни връзки. Когато рН на разтвора е под 6 клиноптилолита фосфатните йони преминават в хидроген фосфатни и не могат да се задържат върху повърхността на клиноптилолита. В този случай не се образува алуминиев фосфат.

4.5. Експерменти в динамичен режим

Изследването е проведено в малка колона ($d=2$ cm и височина на филтърния пълнеж $h=17$ cm). Едновременно в две плексигласови йонообменни колони бяха поставени по 60 гр. клиноптилолит предварително активиран с 1M NaCl. Пробите клиноптилолит бяха модифицирани в обратна система съответно с 500 mg/L Al^{3+} и Fe^{3+} и след това изсушени при 105°C. Последва промиване с 0,002M NaOH и 0,1 M HCl и насищане с 5 mg/L PO_4^{3-} йони при времена за контакт съответно: 3,5 мин., 5 мин. и 7 мин. в низходящ поток. Различните времена за контакт се постигнаха чрез промяна на дебита на потока. За източник на фосфатни йони беше използван разтвор на $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ с рН=8,5. На фигури 3 и 4 са представени динамичните криви на насищане на двете модификации клиноптилолитов филтър при концентрация на фосфатни йони в моделната вода 5 mg/L. Динамичните криви на насищане са построени като функция на отношението моментна към началната концентрация от обема изразен в брой филтърни обеми на клиноптилолита. Един обем филтърен материал е равен на 58 мл. Пречистените обеми разтвор до пробив (ПДК за $PO_4^{3-} = 0,5$ mg/L) за най-малкото време на контакт 3,7 мин. т.е. най-голямата скорост на насищане са 82 BV, докато при време за контакт 5 min - 95 BV. Това се обяснява с факта, че при по-високата скорост съпротивлението на повърхността на сорбента намалява, което води до понижаване на времепрестоя на разтвора в колоната и недостатъчен контакт с филтруващия материал. Очевидно, увеличаването на времето на контакт над 5 min не е оправдано, поради малкото му влияние върху пречистените обеми до пробив. Подобни резултати са получени и от други автори [Aksu and Gonen, 2004]. От графиките се направи извода, че време за контакт 7 мин. с нищо не подобрява ефекта на пречистване, защото обемът на пречистената вода за едно и също време намалява значително. На фигури 28 и 29 са представени динамичните криви на сорбция на фосфатни йони на двете модификации клиноптилолитов филтър при концентрация на фосфатни йони в моделната вода 5 mg/L.



Фиг. 28. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони върху CLAl при начална концентрация на фосфатни йони 5 mg/L

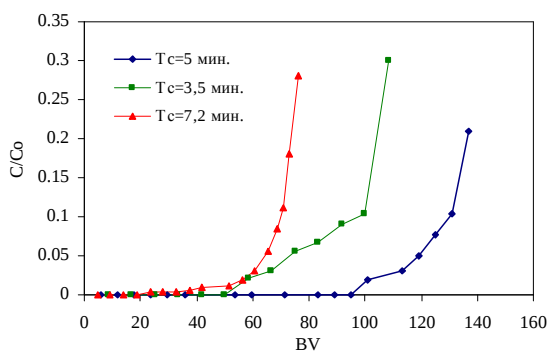


Фиг. 29. Динамични криви на на сорбция на фосфатни йони върху CLFe при начална концентрация на фосфатни йони 5 mg/L

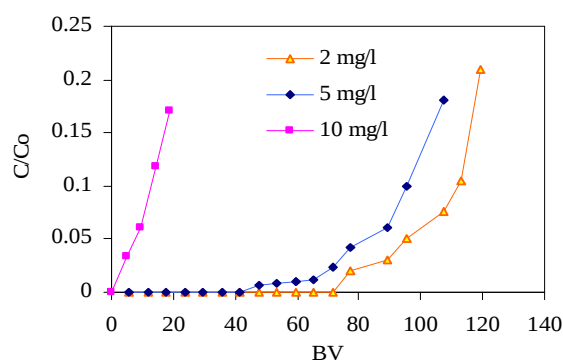
На базата на проведените експерименти се направи извода, че оптималното време за контакт между филтърния пълнеж и пречиштаната вода е 5 минути и пречиштането се извършва по-ефективно чрез алуминиевата модификация.

4.5.1. Влияние на началната концентрация на фосфатни йони

Същият опит беше повторен с алуминиевата модификация с начална концентрация на фосфатни йони 2 mg/L. (фиг. 30) Експериментът потвърди, че оптималното време за контакт е 5 минути.



Фиг. 30. Динамични криви на сорбция фосфатни йони върху CLAl при начална концентрация 2 mg/L



Фиг. 31. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони върху CLAl в зависимост от началната концентрация при $T_c = 5$ минути.

При използване на по-ниска началната концентрация на фосфатни йони в моделната вода се наблюдава увеличаване на обема на пречиштената вода до концентрация 0,5 mg/L 95 BV на 130 BV, което

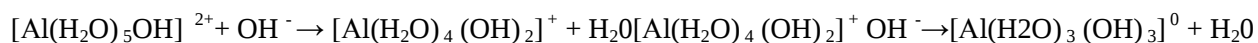
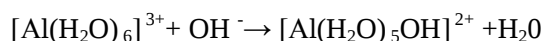
представлява удължаване на работата на филтърния пълнеж с 37 %. Тъй като концентрацията е по-ниска за достигане на насищане в първичната сорбционна зона е нужно повече време. Сорбционната зона се предвижда по-бавно по дължината на колоната, което дава като резултат по-дълго работно време на филтърното легло и пречистване на по-голямо количество вода до проскок.

На базата на получените динамични криви на насищане могат да се направят следните изводи:

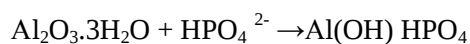
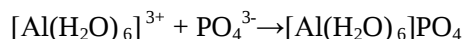
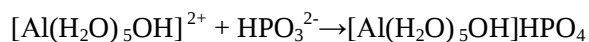
- оптималното време за контакт е 5 min;
- пречистването се извършва по-ефективно с алуминиевата модификация.

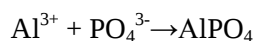
Беше проведен експеримент с алуминиевата форма на зеолита при начална концентрация на фосфатни йони 10 mg/L и време за контакт 5 минути. Оказа се, че при тази височина на филтърното легло клиноптилолитовият образец не е ефективен. На фигура 30 са показани за сравнение динамичните криви на насищане на алуминиевата модификация при различните начални концентрации. С увеличаване на началната концентрация намалява обема на пречистената вода. За пречистване на води с по-високо съдържание на фосфатни йони би трябвало да се използва по-голямо количество сорбционен материал, т.е да се създаде по-голяма височина на филтърното легло.

Демонстрираната сорбционна активност на CLAl образец по отношение на фосфатни йони може да бъде обяснена с проведената модификация. Модифициращият разтвор на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ е с $\text{pH}=3,7$, т.е алуминиевият йон е хидратиран и съществува под формата на комплексен катион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. След проведеното модифициране на клиноптилолитовия материал и сушене при 105°C полученият образец се характеризира с кисела реакция. При сушенето се образува известно количество $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и Al^{3+} . При насищане с разтвор на Na_2HPO_4 с $\text{pH}= 7.5-8$ протичат едновременно реакции на неутрализация на комплексния йон и образуване на фосфати с различен състав.

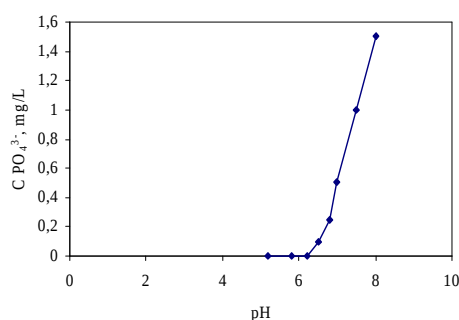


Паралелно с хидроксидирането се извършва полимеризация на неутралните комплекси. Получава се полиморфна утайка. Вследствие насищането с фосфати се образуват $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{HPO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ и $\text{Al}(\text{OH})\text{HPO}_4$ по реакциите:



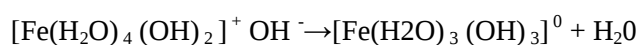
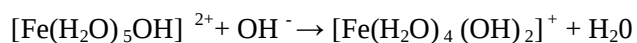
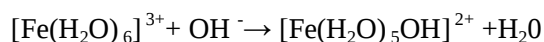


Разтворимостта на алуминиевия фосфат е минимална в интервала на рН 4-7. В процеса на филтруване рН постепенно се повишава, което води до пробив на фосфатните йони в елуата. Това води до образуване на неутрален комплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, а утайката от алуминиев фосфат се разтваря. Като резултат концентрацията на фосфатни йони в елуата се повишава. Изводът от проведените експерименти показва, че отстраняването на фосфатните йони чрез изследваните модифицирани образци зависи от рН на средата. (фиг. 32)



Фиг. 32. Влияние на рН на пречиствания разтвор върху концентрацията на фосфатни йони в елуата

При модифицирането с FeCl_3 протичат аналогични реакции. Съществено значение има разтворимостта на получените аквахидрокомплекси.



твърда фаза

4.5.2. Влияние на височината и диаметъра на филтърния материал

Направени са експерименти варирайки височината на филтърния слой. Обобщените резултати са представени в таблица 13. За сравнение е дадена и табл.12, включваща експерименталните условия и резултати при постоянна височина на филтърното легло. Най- висок сорбционен капацитет алуминиевата модификация показва при $T_c = 5$ мин.

Табл.12. Експериментални параметри на насищането при постоянна височина в малката колона

Динамични условия $Co_{PO_4} = 5\text{mg/L}$		Низходящ поток $S = 0.000314\text{ m}^2$ $1BV = 0.00008\text{m}^3$			до $0,5\text{ mg/L}$			
m, g	H, m	Q, BV/h	T_c , min	U, m/h	Q_d , mg/g	BV	V, L	t, h
60	0,26	12,5	3,7	4,3	0,51	75	6	5,4
60	0,26	9	5	3,3	0,55	84	6,7	8,4
60	0,26	7,5	7	2,2	0,40	60	4,8	7
60	0,26	5	8,4	1,9	0,24	36	2,9	6,3

При вариране на височината в малката колона капацитетът не се променя съществено.

Табл.13 Експериментални параметри на насищането при постоянна скорост на потока в малка колона

Динамични условия $Co_{PO_4} = 5\text{mg/L}$		Низходящ поток $S = 0.000314\text{ m}^2$			До $0,5\text{ mg/L}$			
m, g	H, m	Q, BV/h	T_c , min	U, m/h	Q_d , mg/g	BV	V, L	t, h
30	0,13	20	2,6	3	0,73	125	4,4	6
60	0,26	9	5,1	3	0,55	84	6,7	9
100	0,43	5	8,4	3	0,48	71	9,6	14
120	0,51	4	11	3	0,46	69	11	17
BV1	BV2	BV3	BV4					

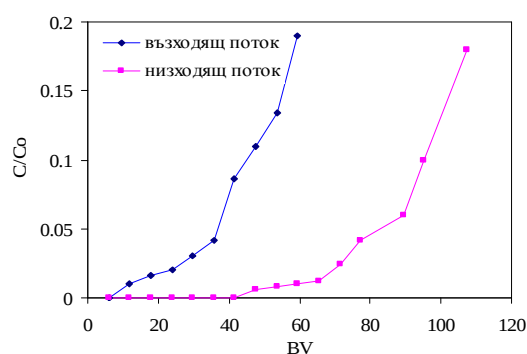
Проведени са експерименти и в широка колона ($d=6,8$ cm и височина на филтърния пълнеж $h=4$ cm). Използваното време за контакт е 5 минути.

Табл.14 Експериментални параметри на насищането при постоянен дебит на потока в широка колона

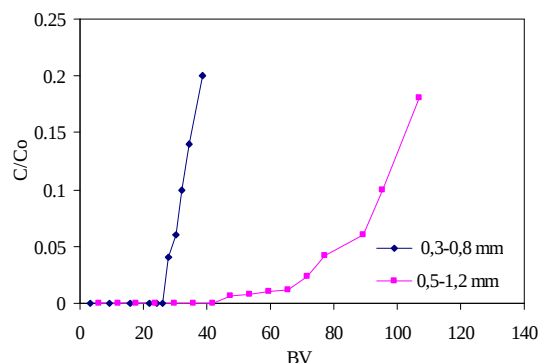
Динамични условия $Co_{PO_4} = 5\text{mg/L}$	Низходящ поток $S = 0.0036\text{ m}^2$	До $0,5\text{ mg/L}$
---	---	----------------------

m, g	H, m	Q, BV/h		Tc, min	U, m/h	Q _d , mg/g	BV	V, L	T, h
60	0,02	21		2	0,8	0,5	75	6	3,6
100	0,040	13		3	0,8	0,45	67	9	5,2
120	0,050	11		4	0,8	0,44	69	11	6,3
160	0,07	8		6	0,8	0,48	68	15	8,5
BV1	BV2	BV3	BV4						
0.000 08	0.000135	0.00016	0.00022	m3					

При увеличаване на височината на филтърното легло в широката колона капацитетът не се променя съществено, а количеството на пречистената вода се увеличава слабо (табл. 14). Количества от 60, 100 и 120 грама клиноптилолит в малката колона пречистват по-голям обем вода до концентрация на фосфатни йони в елуата 0,5 mg/L.



Фиг. 33. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони върху CLAl в зависимост от посоката на водния поток при начална концентрация 5 mg/L и Tc = 5 минути



Фиг. 34. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони върху CLAl в зависимост от размера на използваната фракция при начална концентрация 5 mg/L и Tc = 5 минути.

4.5.3. Влияние на посоката на потока

Две проби от по 60 g от алуминиевата модификация се поставиха в две йонообменни колони с диаметър 2 cm. и наситени с фосфатни йони във възходящ и низходящ поток при време на контакт 5 мин. Резултатите показаха, че низходящият поток е по-ефективен при сорбцията на фосфатните йони, тъй като се благоприятстват процесите на адсорбция и утаяване. Предполагаемият механизъм на задържане е образуването на алуминиев фосфат. Влиянието на посоката на движение на водния поток, съдържащ фосфатни йони, през модифицирания слой CLAl са представени на фиг. 33.

За разлика от процеса йонообмен, който се благоприятства от възходящ поток на насищане, както е при отстраняването на амониеви йони (фиг.13), процесът на адсорбция на фосфатни йони върху CLAI е по-ефективен при низходящ режим (фиг.33).

4.5.4. Влияние на използваната фракция

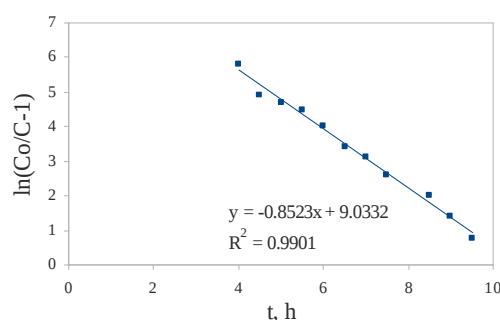
Влиянието на този параметър се счита за основни при класическата теория за адсорбцията. Това е така когато адсорбцията по природа е физическа, тъй като зависи от наличната повърхност. Увеличаването на размера води до намаляване на специфичната повърхност, което повлиява физическата адсорбция негативно. Химическата сорбция, каквато е в случая сорбцията на фосфатни йони се влияе в по-малка степен от размера на частиците.

Две проби от по 60 грама от алуминиевата модификация с различен размер на фракцията съответно 0,3-0,8 и 0,5-1,2 mm се поставиха в две йонообменни колони с диаметър 2 см. По-добри резултати в проточен режим на работа показва по-едрата фракция. (фиг. 34) За малката фракция 0,3-0,8 mm се забелязва значително понижаване на скоростта на водния поток, както и рязко влошаване на процеса на отстраняване на фосфатните йони с времето. Тъй като филтруването се извършва в низходящ поток и поради малкия диаметър на колоната възможна причина за това е запушване на филтърния пълнеж водещо до забавяне на скоростта на изтичане до постепенно спиране на потока.

Подобен проблем не възниква при използване на колона с по-голям диаметър.

4.6. Математичен модел за описване на сорбционния процес

Модела на Томас беше приложен за работата на алуминиевата модификация на клиноптилолита в тясната колона.. (фиг. 35)



Фиг.35. Модел на Томас за сорбция на фосфатни йони върху CLAI

Табл. 15 Динамични параметри на модела на Томас за фосфатни йони. $C_o = 5 \text{ mg/L}$, 60 g клиноптилолит – алуминиева модификация

Константа на Томас K_{Th} , L/mg.h	Сорбционен капацитет на филтърния слой q_{Th} , mg/g
0,12	0,57

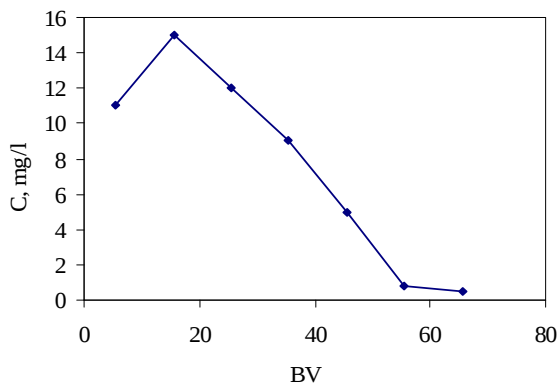
На база на изчислените параметри може да се предвиди времето на защитно действие на клиноптилолитовата модификация при различни начални концентрации, количество на сорбционния материал в колоната и дебит на водата, която се пречиства.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_{Th} \cdot q_F \cdot m}{Q} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (10)$$

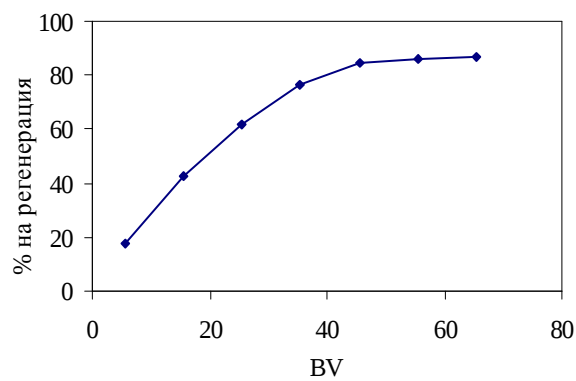
Експериментално е получено оптимално време за контакт при сорбцията на фосфатни йони 5 минути, което съответства на линейна скорост 3 m/h (табл.12) При начална концентрация на фосфатни йони 5 mg/L, концентрация на тези йони в елуата 0,5 mg/L, количество на образеца в колоната 60 g и скорост 3 m/h съгласно формулата клиноптилолитовия филтър ще работи 5,5 часа. Експериментално полученото време при същите условия е 8 часа (табл.12).

4.7. Регенерация на наситените образци

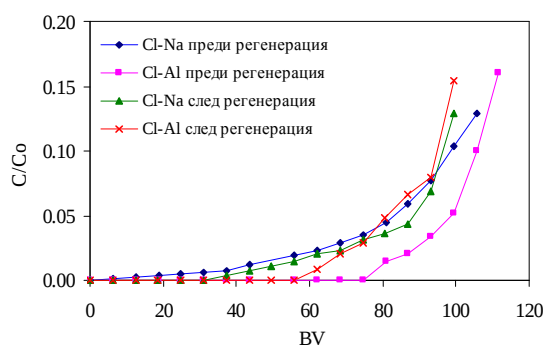
Основен етап от процеса на йонообменно или сорбционно пречистване представлява регенерацията на филтруващия материал. Регенерацията на Cl-Al се осъществява с 0,002 M NaOH., във възходящ поток, при което pH се повишава, което води до разтваряне на алуминиевият фосфат, фосфатните йони се извличат от утайката и се образува алуминиев хидроксид. (фиг.36) Когато посоката на подаване на натриевата основа е отгоре-надолу се постига 76% регенерация, а в противоток – 90%. (фиг.37) Следва престой на ClAl в контакт с 0,01 M HCl, което води до разтваряне на алуминивият хидроксид и образуване на алуминиеви йони. Фигура 38 показва динамичните криви на насищане на активиран и модифициран клиноптилолитов образец преди и след регенерация. При алуминиевата модификация регенерацията води до намаляване на продължителността на филтроцикъла. Причината за това е промяна в концентрацията на сорбционните центрове след проведената регенерация.



Фиг. 36. Крива на регенерация на Cl-Al при $T_c = 5$ min.



Фиг. 37. Процент на регенерация като функция от обема на разтвора за регенерационния разтвор



Фиг. 38. Продължителност на филтроцикъла на насищане преди и след регенерация

Основни резултати и изводи от проведените с модифициран клиноптилолит експерименти:

1. Установена е възможността за повишаване на сорбционната активност на природен клиноптилолит по отношение на фосфатни йони чрез химично активиране и модифициране;
2. Проведени са сорбционни тестове в затворена и проточна система, получени са динамичните криви на насищане и е определен теоретичния капацитет на CLAl и CLFe по отношение на фосфатни йони, съответно 4,6 mg/g и 4,0 mg/g;
3. Работният капацитет на алуминиевата модификация при оптималното време за контакт е 0,55 mg/g, т.е. 12% от теоретичния;

4. На базата на динамични изследвания за отстраняване на фосфатни йони е установено влиянието на модифицираната форма на зеолита, времето за контакт, посоката на движение на водата, размера на фракцията и рН върху работния капацитет;

5. Сорбционни изследвания с реална вода съдържаща наднормени концентрации на амониеви и фосфатни йони

Направиха се сорбционни изследвания с реална вода от река Перловска в София. Тя събира водите си от платото под Черни Врх и тече по северните склонове на Витоша като р. Дреновичка, която е образувана от две малки рекички — бара Изливо и Боянска бара. Преминава през Южния парк. При бул. „България” приема водите на Боянска река, протича през центъра на София (Орлов мост) и кварталите „Хаджи Димитър” и „Герена”. Пробите бяха взети в близост до Метростанция "Стадион "Васил Левски" на бул. "Евлоги и Христо Георгиеви".

Водата се характеризира с концентрация на амониеви йони 18 mg/L, на фосфатни йони 3,5 mg/L, ХПК 150 mg/L, неразтворени вещества 74 mg/L

Лабораторната инсталация използвана за пречистване на водата включва три последователно свързани филтърни модула. Основната част на всеки модул е вътрешна колона с диаметър 6,8 cm и височина 30 cm. В нея могат да се поставят различни филтруващи, йонообменни и сорбционни материали. Колоната е поместена във външен кожух. Модулът, включващ колона и кожух, е с вместимост 1L. Модулната инсталация дава възможност за работа във възходящ и низходящ режим на подаване на водата. Когато движението на потока през филтърния пълнеж е в низходящ поток, водата първоначално постъпва във вътрешната колона, минава през пълнежа и през процепи на дъното на колоната изтича във външния кожух. Там тя се движи отдолу нагоре докато се напълни целия външен кожух, след което преминава към следващата модулна единица. Скоростта и посоката на движение се регулира чрез вентили, разположени между всеки две модулни единици. Тяхното отваряне дава възможност за вземане на проби, за да се следи ефекта на пречистване в хода на процеса. Инсталацията предполага изпитването на един или няколко различни сорбционни или филтруващи материала, в зависимост от броя на модулите.

В конкретния случай водата се подава в низходящ поток в първия филтруващ модул, зареден с пясък (фракция 0,3-0,8 mm), върху който се задържат суспендирани и колоидни частици от третираната вода. След това филтруваната вода минава последователно през втори филтърен модул съдържащ алуминиева модификация на природния клиноптилолит (Cl-Al, фракция 0,5-1,2 mm), върху който се задържат фосфатните йони и трети модул съдържащ натриева модификация (Cl-Na, фракция 0,5-1,2 mm),

при който се осъществява йонообмен на амониевите йони. Масата и на трите пълнежа е 100 g, височината - 4 cm и $1BV = 135\text{ ml}$. Подаването на водата е в низходящ поток. През определени интервали от време пречистената вода в приемника се анализира за съдържание на амониеви и фосфатни йони. Хидравличните параметри на сорбционния процес при третиране на реалната отпадъчна вода са тези получени като оптимални по време на експериментите с моделна вода, а именно обемна скорост $0,0017\text{ m}^3/\text{h}$ и 5 минути време за контакт.

Резултати и обсъждане

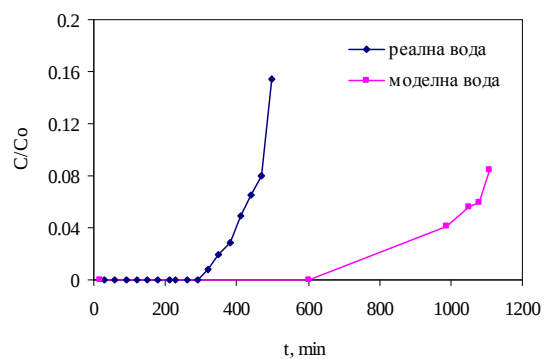
В таблица 16 са обобщени използваните параметри на сорбционния процес. При пречистване на реална вода йонообмения капацитет на активирания клиноптилолит по отношение на амониевите йони намалява близо 2 пъти от 3,2 до 1,7 mg/g. Въпреки че по-голяма част от суспендираните вещества се задържат върху пясъка в реалната отпадъчна вода се съдържат различни катиони и съединения с органичен произход, чието присъствие води до понижаване на капацитета на клиноптилолита спрямо амониевите йони. Това се отразява и на продължителността на работа на клиноптилолитовия филтър. Отчитането на достигане на пределно допустимата концентрация на амониеви йони от 0,5 mg/L в елуата се извършва на 16 час след началото на процеса на филтруване при използването на моделна вода. Времето до достигане на концентрация на амониеви йони в елуата 0,5 mg/L се понижава от 16 на 7 часа когато се пречиства реална вода (фиг. 39 и фиг. 40). Обемът на филтруваната вода съответно намалява от 270 на 80 BV. По отношение на фосфатите не се наблюдава съществена промяна на сорбционния капацитет на алуминиевата модификация. Една от причините за увеличаване на продължителността на работата на модулната инсталация по отношение на фосфатните йони задържането им върху колоидните частици е съутаяване на част от тях още на повърхността на пясъчния филтър. (фиг. 41 и фиг. 42).

В следствие преминаването на водата през модулната инсталация мътността се отстранява 100%, стойността на ХПК намалява с 80%, концентрацията на неразтворени вещества намалява с 90%.

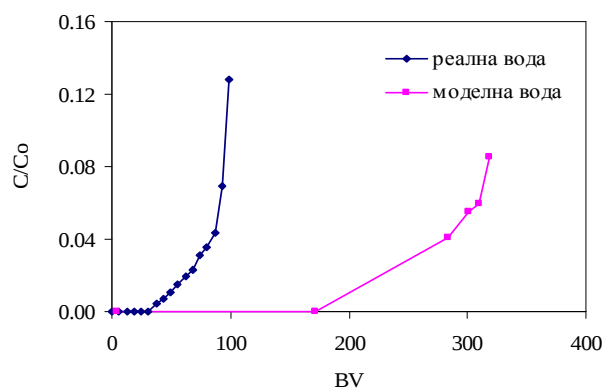
Табл. 16. Изследвани показатели при работа на модулната инсталация с реална отпадъчна вода

Показател и на реалната вода	Co	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	COD	SS	Модулна инсталация	I колона	II колона	III колона
Стойност	mg/L	18	3,5	150	74	Филтърен материал	пясък	CLAl	CLNa

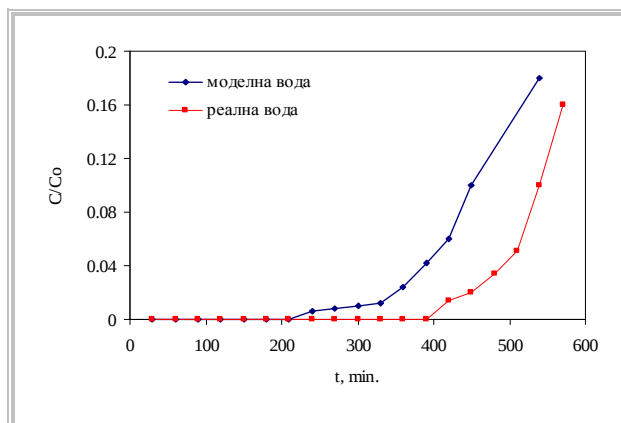
Низходящ поток S = 0,0036 m ² 1BV = 0,000144 m ³						до 0,5 mg/L			
NH ₄ ⁺	m, g	H, m	Q, BV/h	Tc, min	U, m/h	Q _a , mg/g	BV	V, L	t, h
моделна	100	0,04	12	4,8	0,5	3,2	270	39	15,8
реална	100	0,04	12	4,8	0,5	1,7	80	12	7
PO ₄ ³⁻	m, g	H, m	Q, BV/h	Tc, min	U, m/h	Q _a , mg/g	BV	V, L	t, h
моделна	100	0,04	12	4,8	0,5	0,43	68	5,6	7,5
реална	100	0,04	12	4,8	0,5	0,45	110	16	9,3



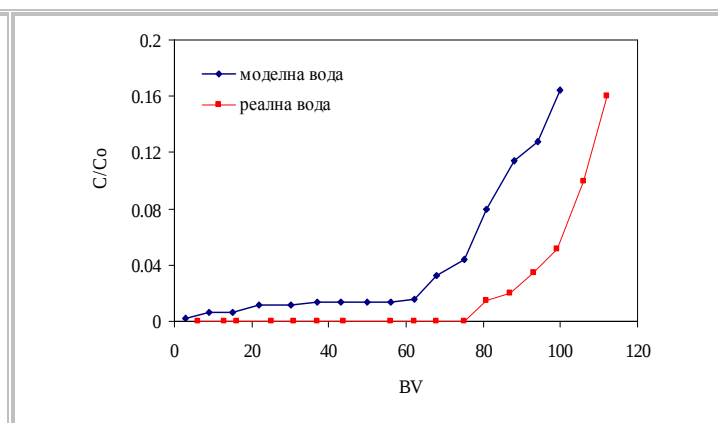
Фиг. 39. Динамични криви на йонообмен на амониєви йони за активирани клиноптилолит (CLNa) като функция от времето в зависимост от типа на водата.



Фиг. 40. Динамични криви на йонообмен на амониєви йони за активирани клиноптилолит (CLNa) като функция от преминалото количество вода в зависимост от типа на водата.



Фиг. 41. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони за модифициран клиноптилолит (CLAI) като функция от времето в зависимост от типа на водата.



Фиг. 42. Динамични криви на сорбция на фосфатни йони за модифициран клиноптилолит (CLAI) като функция от преминалото количество вода в зависимост от типа на водата.

6. Оползотворяване на получените след регенерация разтвори.

При достигане на желаната пределно допустима концентрация на отстраняваните йони в елуата възниква проблема с оползотворяване на отработения сорбционен материал или на разтвора получен след неговата регенерация.

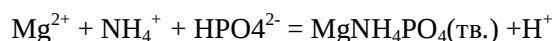
Дисертационният труд е ориентиран към оползотворяване на получените след регенерация на отработените клиноптилолитови образци разтвори.

В хода на експерименталните изследвания свързани с пречистване на реална отпадъчна вода при достигане на концентрация на амониеви йони в елуата около 0,5 mg/L процесът на филтруване се спира и инсталацията се превключва в режим на регенерация. Регенерацията на клиноптилолита в натриева форма беше осъществена с 0,3M разтвор на натриев хлорид при pH=10,5-11, а тази на CLAI с 0,002 M NaOH. Регенерацията на CLNa и CLAI се извършва в противоток, като водата се движи отдолу-нагоре. Тази операция се извършва едновременно в колоните съдържащи CLNa и CLAI. Разтворите получени след 75 % регенерация на двата филтърни модула се събират в един и същ съд. Към така полученият разтвор се прибавят в стехиометрично отношение на амониите и фосфатните йони магнезиеви йони с цел получаване на струвит. Струвитът представлява магнезиево амониев фосфат с формула $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Той е фосфатен минерал, който кристализира с бели до жълтеникави пирамидални кристали. Използва се в земеделието с цел наторяване, тъй като съдържа нужните за растежа на селскостопанските култури азот и фосфор. В кисели почви се разтваря и отделя амониеви и фосфатни

йони. Образуването на струвит се изразява чрез уравненията:



Регенерираните амониеви и фосфатни йони в хода на експеримента се утаяват от получения регенерационен разтвор чрез прибавяне на магнезиеви йони по уравнението.



М $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 245 g/mol, от където следва, че 17,5 грама струвит би трябвало теоретично да се получат като утайка при отстраняването на 1 г амониеви йони и 6,8 г. фосфатни йони.



$\text{Ks} = \gamma_1[\text{Mg}^{2+}]\gamma_2[\text{NH}_4^+]\gamma_3[\text{HPO}_4^{2-}]\gamma_4[\text{OH}^-] = 7,8 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$, където γ са коефициентите на активност на отделните йони.

Нужни са високи стойности на рН, тъй като в противен случай трябва да се прибави допълнително количество магнезиеви йони, което ще оскъпи процеса. Всеки от йоните влизащи в реакцията има различна форма в зависимост от рН и всеки йон има кратко време за реакция и това води до непълно достигане на равновесие. Разтворимостта на струвита намалява с увеличаване на рН до определена стойност. По литературни данни [87] от много голямо значение за пълното утаяване на амониевите, фосфатните и магнезиевите йони е рН на разтвора. Оптималният интервал от стойности на рН е между 8,5 и 9. По литературни данни образуването на кристалната утайката се извършва по-ефективно когато във водата има кристални зародиши. Ето защо предварително използвайки магнезиев хлорид, амониев хлорид и динариев хидроген фосфат бяха създадени центрове на кристализация. Реализираният добив в лабораторни условия вследствие оползотворяването на регенерационните разтвори е около 300 mg/L при $\text{pH} = 8,7$. На база на проведения експеримент може да се направи изводът, че получаването на струвит е алтернатива за оползотворяването на отработените регенерационни разтвори при сорбционното пречистване на води от амониеви и фосфатни йони.

Заклучение

В резултат на разработването на дисертационния труд могат да се посочат следните научни и научно-приложни приноси:

- Термичното активиране на природен клиноптилолит не може да се счита за успешно с цел увеличаване на сорбционния капацитет по отношение на фосфатни йони;
- С помощта на съвременни физико-химични методи е установено, че йоните модификатори не образуват самостоятелна фаза. Активирането и модифицирането се извършва главно по йонообменен механизъм. В зависимост от условията, модификаторът заема съответни обменни позиции в кристалната решетка, което определя активността на образца като цяло;
- Получени са експериментални динамични криви на йонообмен и регенерация на амониеви йони в колона с неподвижен слой активиран в хомойонна натриева форма клиноптилолит. Определено е оптималното време за контакт за насищане (3,5 минути) и за регенерация (2 минути);
- Доказана е възможността за ефективна няколкократно регенерация (до четири цикъла) на клиноптилолитовия сорбционен слой по отношение на амониеви йони;
- Установена е възможността за повишаване на сорбционната активност на природен клиноптилолит по отношение на фосфатни йони, чрез химично модифициране на неговата повърхност;
- На базата на динамични изследвания за отстраняване на фосфатни йони е установено влиянието на времето за контакт, посоката на движение на водата и размера на фракцията на сорбционния материал върху динамичния капацитет до настъпване на проскок;
- Модифицираният клиноптилолит има практическо приложение в технологии за пречистване на повърхностни, подземни и промишлени отпадъчни води характеризиращи се с наднормени концентрации на амониеви и фосфатни йони (отпадъчни води от химическата, фармацевтичната промишлености, от производството на торове).

Публикации по дисертационния труд

1. Общ преглед върху йонообменния процес за отстраняване на амониеви йони от води чрез зеолит

Н. Танева, Г. Михайлов

Юбилейна научна конференция УАСГ, Сборник доклади, 2007

2. Пречистване на отпадъчни води от амониеви йони чрез клиноптилолит – определяне на оптимални параметри на технологичния процес

Н.Танева, Г.Димова, Г. Михайлов, С.Bohn

Булаква, 2008, бр.3, стр.68-73

3. Removal of nutrients from water by modified Bulgarian clinoptilolite

N.Taneva, G.Mihailov

BALWOIS conference, 2010, Ohrid, Proceedings

4. Removal of ammonium and phosphates from aqueous solutions by activated and modified Bulgarian clinoptilolite

N.Taneva

Journal of Chemical Engineering and Materials Science Vol.3(5), pp79-85, December 2012

Участие в научни форуми с презентации по темата на дисертационния труд

1. Общ преглед върху йонообменния процес за отстраняване на амониеви йони от води чрез зеолит

Н. Танева, Г. Михайлов

Юбилейна научна конференция УАСГ, Сборник доклади, 2007

2. Removal of nutrients from water by modified Bulgarian clinoptilolite

N.Taneva, G.Mihailov

BALWOIS conference, 2010, Ohrid, Proceedings

3. Removal of ammonia and phosphates from aqueous solutions by activated and modified Bulgarian clinoptilolite

N.Taneva Balkans Regional Young Water Professionals Conference, 2010, Belgrade, Proceedings