

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ НА АНІОНІТАХ ТА СТВОРЕННЯ БЕЗВІДХОДНОЇ ПЕРЕРОБКИ РЕГЕНЕРАЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ

М.Д. Гомеля<sup>1</sup>, А.І. Петриченко<sup>1</sup>, Г.Г. Трохименко<sup>2</sup>, Я.П. Мартинюк<sup>1</sup>

- <sup>1</sup>- Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ
- <sup>2</sup>- Національний університет суднобудування імені адмірала Макарова, м. Миколаїв  
e-mail: [Petali33@gmail.com](mailto:Petali33@gmail.com)

*Фосфор є одним з продуктів метаболізму або деградації мікроорганізмів, але його надлишок призводить до прискореної евтрофікації. Основна причина евтрофікації - надмірна концентрація поживних речовин у воді, в тому числі фосфатів. Серед існуючих методів очищення води від фосфатів найбільш ефективним і дешевим методом є іонний обмін. Цей метод є переважаючим через можливість переробки регенераційних розчинів для отримання рідких добрив або інших корисних продуктів. В якості іонообмінних матеріалів використовувалися високоосновний аніоніт АВ-17-8 і низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA. Як середовище використовували дистильовану і водопровідну воду, близьку за характеристиками до стічних вод Бортницької станції аерації. Було показано, що обмінна ємність аніоніту Dowex Marathon WBA є низькою для фосфатів і його використання для видалення фосфатів недоцільне. Високоосновний аніоніт АВ-17-8 в хлоридній та в лужній формі забезпечує ефективне видалення фосфатів з модельних розчинів. Вивчено вплив конкуруючих сполук сульфатів і хлоридів у водопровідній воді на ефективність сорбції фосфат-аніонів. Досліджено процеси регенерації з використанням розчинів хлориду натрію або амонію в концентрації 10-15%. Запропоновано спосіб видалення заважаючих сполук сульфатів з регенераційних розчинів у вигляді гіпсу, що дозволить повторно використовувати ці розчини для регенерації аніоніту.*

**Ключові слова:** іонний обмін, фосфати, сульфати, струв'ят, хлорид амонію.

### Постановка проблеми

Посилення антропогенного навантаження на екосистеми, в результаті розвитку промисловості та аграрної індустрії, зростання народонаселення планети – є основною причиною підвищення рівня фосфатів у навколишньому середовищі [1].

Фосфор – один із важливих біогенних елементів і є необхідним для росту організмів. Це поживний ресурс, що визначає продуктивність автотрофів тих, чи інших екологічних систем та лімітує розвиток продуктивності водойм. Сполуки фосфору надходять у природні води в результаті вивітрювання та розчинення порід, що містять ортофосфати (апатити і фосфорити) і надходження з поверхні водозбору у формі орто-, мета-, піро- і полі фосфат-іонів (добрива, ПАР і т.п.), а також утворюються при біологічній переробці залишків тварин і рослин [2]. Сполуки фосфору постійно виносяться у світовий океан і повертаються в екосистеми суші в дуже обмежених об'ємах із органічною масою чи детритом. Також надходження біогенних елементів відбувається за рахунок промислових підприємств, стічних вод із сільськогосподарських угідь, тваринних комплексів, комунально-побутових стоків та природних факторів. Концентрація загального розчиненого фосфору (мінерального й органічного) у забруднених водоймах змінюється від 5 до 200 мкг/дм<sup>3</sup> [1].

Відомо, що сполуки фосфору відіграють визначальну роль у процесах фотосинтезу та життєдіяльності живих організмів, але їх надлишок у водному середовищі призводить до евтрофікації. Евтрофікація є складним процесом у прісних і морських водах, де бурхливий розвиток певних типів мікробіот розриває рівновагу водних екосистем. Первинна причина евтрофікації - надмірна концентрація нутрієнтів у воді, серед яких фосфати займають важливе місце [3].

Основні джерела надходження фосфору у водойми територій країн Європейського Союзу такі: добрива – 16%, промисловість – 7%, фонові джерела – 9%, людські і побутові відходи – 24%, детергенти – 10%, стічні води – 34% [4]. Тому, важливою задачею є створення ефективних маловідходних технологій очищення води від нітратів та фосфатів.

### **Аналіз попередніх досліджень**

У доквітлі сполуки фосфору знаходяться в основному у вигляді фосфатів [5]. На сьогодні для вилучення з води фосфатів застосовують реагентні, іонообмінні, біологічні та баромембранні методи очищення води [6-11]. Проте ці методи мають ряд суттєвих недоліків. Невирішеною частиною наукової проблеми є вибір кращого методу очистки, що забезпечить ефективне та маловідходне вилучення фосфатів.

До найбільш поширених методів очищення води від фосфатів належать біологічний метод [6]. Проте, цей метод є досить повільним й не завжди дозволяє добитися необхідної ефективності дефосфатування води, у ряді випадків недоцільно застосовувати даний метод очищення води. Для доочищення води від фосфатів найчастіше використовують реагентні методи [7]. Їх перевагою є вилучення фосфатів у вигляді малорозчинних сполук заліза, алюмінію та інших солей, що дозволяє уникнути утворення значних об'ємів рідких відходів. Проте виділення даних осадів своєю чергою ускладнює технологію доочищення води, підвищуючи її собівартість, а непостійність складу стічних вод ускладнює дозування реагентів [8].

Баромембранні методи, зокрема зворотній осмос, потребують складної попередньої підготовки води. Зворотньоосмотичні фільтри низького тиску ефективні при вихідних концентраціях до 350 мг/дм<sup>3</sup>. У іншому випадку буде спостерігатись зниження ефективності функціонування установки через осадовідкладення на мембрані [9]. Недоліком зворотного осмосу є утворення концентратів, які досить складно утилізувати. Навіть при видаленні з них фосфатів у вигляді струвіту [10], залишається розчин, що містить амоній, хлориди та інші іони, що ускладнюють його обробку перед скидом у каналізацію.

Найбільш простим та надійним методом очищення води від фосфатів. Слід наголосити, що іонний обмін в даному випадку має ряд переваг перед зворотнім осмосом. Він не потребує високої якості попереднього очищення води, менш енергозатратний, установки іонного обміну значно дешевші за зворотньоосмотичні [11]. Недоліком даного методу є тільки утворення регенераційних розчинів з великою концентрацією фосфатів, які необхідно утилізувати. Але цю проблему можливо вирішити переробкою регенераційних розчинів із отриманням рідких добрив або інших корисних продуктів та повторним використанням очищених елюатів [12].

### **Мета роботи**

Метою роботи було визначення ефективності вилучення фосфатів із води на високоосновному аніоніті АВ-17-8 і низькоосновному аніоніті Dowex Marathon WBA, та створення безвідходних процесів переробки регенераційних розчинів з вилученням фосфатів у вигляді магній-амоній фосфату ( $MgNH_4PO_4$ ), що забезпечить багаторазове використання регенераційних розчинів.

## Методи та об'єкти дослідження

Процеси сорбції фосфатів проводили на іонообмінних матеріалах в динамічних умовах. Для визначення ємності аніонітів по фосфатах використовували модельні розчини у дистильованій та водопровідній воді. Іоніт об'ємом 20 см<sup>3</sup> знаходився в колонці діаметром 19 мм. Масу сорбованих іонів в г або в г-екв визначають з формули:  $m = V(C_n - C_p)$ , де V - об'єм розчину, з якого виділяють іони; C<sub>n</sub> та C<sub>p</sub> – початкова та рівноважна концентрації розчину [13].

Розчин фільтрували через іоніт з витратою 10 – 15 см<sup>3</sup>/хв., відбираючи проби об'ємом 0,1 – 1,0 дм<sup>3</sup>. Проби аналізували на вміст фосфатів, хлоридів, сульфатів, визначили їх рН та залишкову лужність за відомими методиками [14]. Концентрацію фосфатів визначили спектрофотометричним методом з використання хлориду олова. Сульфати визначали методом титрування розчином хлористого барію. Значення рН визначали методом потенціометрії. Визначення жорсткості та лужності проводили титрометричним методом.

Регенерацію аніонітів проводили розчинами хлориду амонію та хлориду натрію, концентрацією 10 та 15%. А в основну форму аніоніт АВ-17-8 переводили 4%-вим розчином NaOH. При регенерації аніоніту об'єм проб складав 20 см<sup>3</sup>. Витрата розчину при регенерації складала 1 – 3 см<sup>3</sup>/хв.. Регенераційні розчини аналізували на вміст фосфатів, хлоридів та сульфатів за відомими методиками [14]. Ступінь регенерації розраховували як відношення сумарної маси десорбованих фосфатів ( $m_{d.c.i}$ ) або сульфатів до сорбованої маси відповідного аніону ( $m_{c.i}$ ):  $Z = 100\% \times m_{d.c.i}/m_{c.i}$  [13].

Для вилучення фосфатів з відпрацьованих регенераційних розчинів на основі хлориду амонію їх обробляли розрахованою кількістю хлориду магнію. Осад амоній-магній фосфату відділяли на фільтрі «синя стрічка». Фільтрат аналізували на вміст фосфатів та іонів магнію.

## Аналіз отриманих результатів

У процесі досліджень використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 і низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA, як найбільш відомі та поширені у використанні аніоніти при очистці та підготовці води на підприємствах.

З рис. 1 видно, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 ефективно сорбує фосфат-аніони при використанні як в сольовій, так і в основній формі.

При цьому відмічено зростання повної обмінної динамічної ємності аніоніту по фосфатах при використанні в основній формі, в порівнянні з СІ-формою. Значним є зростання обмінної динамічної ємності аніоніту по фосфатах до проскоку – із 290 мг-екв/дм<sup>3</sup> для аніоніту в СІ-формі до 995 мг-екв/дм<sup>3</sup> для іоніту в ОН-формі. Це можна пояснити підключенням середовища при застосуванні іоніту в ОН-формі. В результаті цього рН середовища підвищується до 9,38 – 10,63 (рис. 1, крива 5), що в свою чергу забезпечує більш повну дисоціацію фосфатів у воді. Крім того, при десорбції хлоридів з аніоніту в СІ-формі концентрація хлоридів сягає 70 – 100 мг/дм<sup>3</sup>, тому вони можуть створювати певну конкуренцію фосфат-іонам. Селективність аніоніту АВ-17-8 по гідроксид-аніонам менше як по хлоридах, що також сприяє підвищенню ємності аніоніту в ОН-формі по фосфатах.

З рис. 2 видно, що було використання низькоосновного аніоніту Dowex Marathon WBA при очищенні води від фосфатів було менш ефективним. При концентрації Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 170 мг/дм<sup>3</sup> аніоніт АВ-17-8 у СІ-формі мав повну обмінну динамічну ємність на рівні 1426 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а Dowex Marathon у СІ-формі – 614 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Цікаво відмітити, що при зниженні концентрації фосфатів до 170 мг/дм<sup>3</sup> – ємність іоніту Dowex Marathon по фосфатам була достатньо високою і сягала такого ж рівня, як і при

концентрації 582 мг/дм<sup>3</sup>, але нижчою в порівнянні з попередніми випадками. Це можна пояснити підлужненням середовища при високих концентраціях фосфатів у воді.

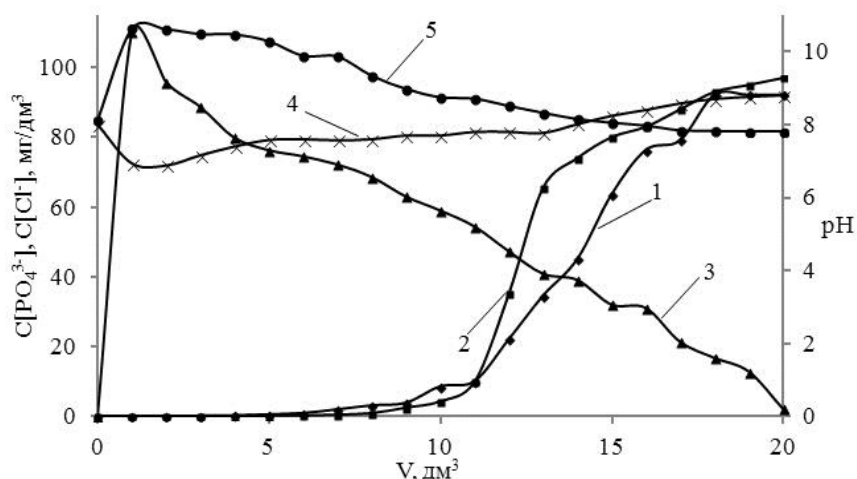


Рис. 1. Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2), хлоридів (3), pH-середовища (4; 5) від об'єму пропущеного розчину фосфату натрію ( $C(\text{PO}_4^{3-}) = 92 \text{ мг/дм}^3$  (1; 3; 4),  $97 \text{ мг/дм}^3$  (2; 5);  $L = 1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{pH} = 8,00$ ) через аніоніт АВ-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в  $\text{Cl}^-$  (1; 3; 4) та  $\text{OH}^-$  (2; 5) формі. ( $\text{ОДЄ}_{1 \text{ пр}} = 290 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $\text{ПОДЄ}_1 = 1888 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ОДЄ}_{2 \text{ пр}} = 995 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $\text{ПОДЄ}_2 = 1950 \text{ мг-екв/дм}^3$ )

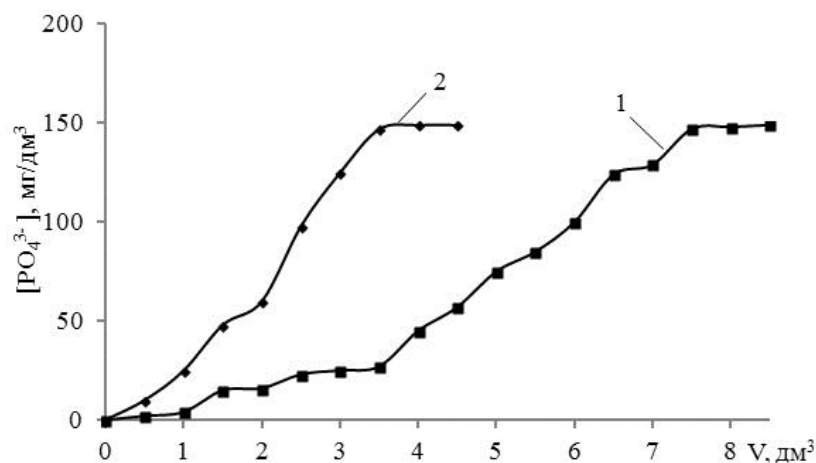


Рис. 2. Вихідні криві сорбції фосфатів на аніонітах АВ-17-8 (1) та Dowex Marathon (2) ( $V_i = 10 \text{ см}^3$ ) в  $\text{Cl}^-$  формі при фільтруванні розчинів  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  з концентрацією  $170 \text{ мг/дм}^3$ .

З рис. 3 видно, що вже з перших проб відібраного розчину відмічено проскок фосфатів. Повна обмінна динамічна ємність аніоніту сягала всього  $641,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Пов'язано це насамперед із зниженням сорбційних властивостей іоніту в слаболужному середовищі та зі зниженням дисоціації фосфатів у нейтральному та слабокислому середовищі. Тому подальші дослідження проводили з використанням високоосновного аніоніту АВ-17-8.

Проблема ускладнюється у разі наявності сульфатів у воді. В природних та стічних водах, як правило, завжди присутні хлориди та сульфати. При високих концентраціях сульфатів очищення води від фосфатів доцільне лише в контексті повної демінералізації води. При відносно невисоких концентраціях –  $15\text{-}50 \text{ мг/дм}^3$ , як, наприклад, у дніпровській чи деснянській воді, застосування методу іонного обміну цілком прийнятне. Тому було

досліджено ефективність сорбції фосфатів у присутності сульфат-аніонів на високо основному аніоніті АВ-17-8 в *СГ*- та *ОН*-формі.

Як видно з рис. 4 ємність аніоніту по фосфатах у даному випадку суттєво знизилась, у порівнянні з дистильованою водою. Для аніоніту в хлоридній формі повна обмінна динамічна ємність (ПОДС) складала 1480 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а обмінна динамічна ємність до проскоку (ОДС<sub>пр</sub>) досягла всього 689 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Таке зниження обумовлено перш за все наявністю сульфатів у розчині. Очевидно, що цей аніоніт має вищу селективність по сульфат-аніонах, які є аніонами сильної кислоти. Фосфорна кислота є кислотою середньої сили, тому заряд фосфат-аніонів залежить від рН середовища. При рН більших 7,2 фосфатна група перебуває в основному у стані двозарядного катіону, типу *НО-Р(О)(О<sup>-</sup>)<sub>2</sub>*. Але ступінь дисоціації даних аніонів нижчий у порівнянні із сульфатами, тому селективність іоніту по сульфатах вища.

З рис. 4 видно, що сульфат-аніони повністю вилучаються незалежно від форми іоніту та пропущеного об'єму води. У наведеному випадку обмінні динамічні ємності по сульфатах сягали 646 та 713 мг-екв/дм<sup>3</sup>, і їх можна розглядати як ємності до проскоку, тому що в обох випадках у пробах фільтрату не було зафіксовано наявності сульфатів. Ці значення переважно обмежені початковими концентраціями сульфатів та об'ємами профільтрованої води. При вищих концентраціях сульфатів у воді ПОДС аніоніту по сульфатах сягає 1590 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а ОДС<sub>пр</sub> = 1330 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

У даному випадку зниження ємності по фосфатах на аніоніті в основній формі обумовлено не формою іоніту, а вищою концентрацією сульфатів у воді. Підвищення рН до 9,5 – 10,0 при використанні аніоніту в основній формі недостатньо для повної дисоціації фосфат-аніону з утворенням тризарядного аніону типу *(О)Р(О)<sub>3</sub>*. Такий аніон утворюється при рН ≥ 11,9. Таким чином ємність аніоніту по фосфатах визначалась в основному концентрацією конкуруючих сульфат-аніонів.

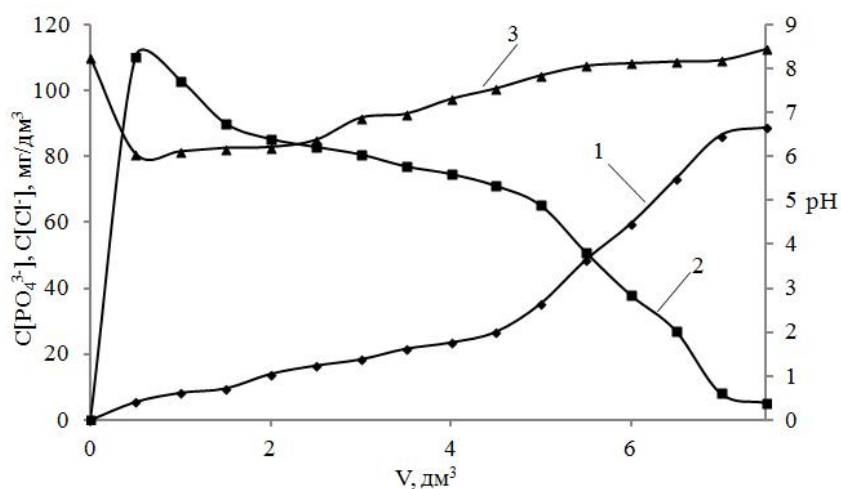


Рис. 3. Залежність вихідної концентрації фосфатів (1), хлоридів (2) та рН-середовища (3) від пропущеного об'єму розчину фосфату натрію ( $C(\text{PO}_4^{3-}) = 90 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) через низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA в хлоридній формі ( $V_1 = 20 \text{ см}^3$ ). (ПОДС<sub>1</sub> = 641,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>)

Отже, можна зробити висновок, що при невисоких концентраціях сульфатів у воді високоосновний аніоніт цілком придатний для вилучення фосфатів із води. Слід наголосити, що в стічних водах Бортницької станції аерації у 2015 році середня концентрація сульфатів сягала 53,4 мг/дм<sup>3</sup>, що цілком прийнятно для іонообмінного їх вилучення з води. Так, з рис. 4

видно, що при концентрації сульфатів  $57 \text{ мг/дм}^3$  ПОДЕ по фосфатах у водопровідній воді сягала  $930 \text{ мг-екв/дм}^3$ , а  $\text{ОДЕ}_{\text{пр}} - 261 \text{ мг-екв/дм}^3$ . З іншої сторони якщо врахувати, що ГДК фосфатів на скид у Дніпро після очищення води на Бортницькій станції аерації складає  $7,5 \text{ мг/дм}^3$ , а в питній воді –  $3 \text{ мг/дм}^3$ , то тоді обмінна динамічна ємність при межі прискоку  $7,5 \text{ мг/дм}^3$  буде  $871 \text{ мг-екв/дм}^3$ , а при  $3 \text{ мг/дм}^3$  лише  $600 \text{ мг-екв/дм}^3$ .

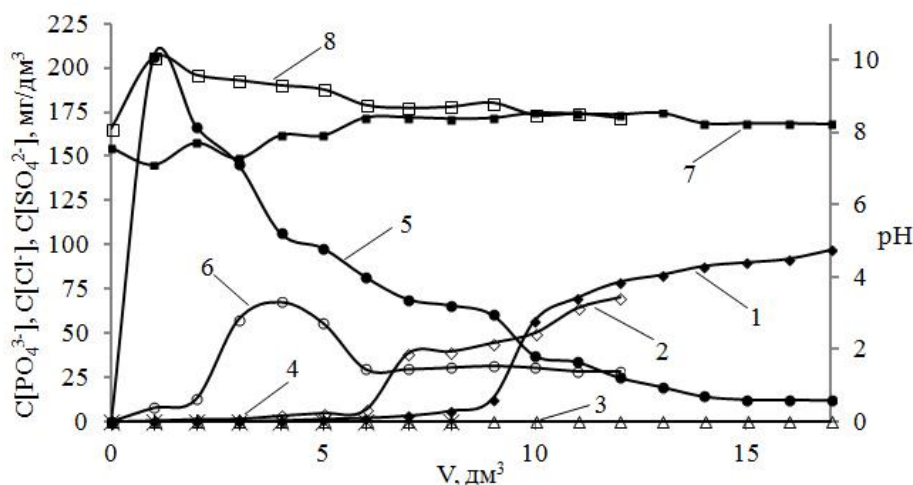


Рис. 4. Залежність концентрації фосфатів (1; 2), сульфатів (3; 4), хлоридів (5; 6), рН середовища (7; 8) від об'єму водопровідної води ( $\text{Ж} = 3,1 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{Л} = 4,9 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 105 (1; 3; 5; 7), 83 (2; 4; 6; 8);  $\text{C}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 12,07 (1; 3; 5; 7), 28,4 (2; 4; 6; 8);  $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 36,7 (1; 3; 5; 7), 57 (2; 4; 6; 8)) через аніоніт АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$  (1; 3; 5; 7) та  $\text{OH}^-$  (2; 4; 6; 8) формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) ( $\text{ПОДЕ}_1 = 1480 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ОДЕ}_{1 \text{ пр}} = 689 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ПОДЕ}_2 = 930 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ОДЕ}_{2 \text{ пр}} = 262 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ОДЕ}_{3 \text{ пр}} = 646 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ОДЕ}_{4 \text{ пр}} = 713 \text{ мг-екв/дм}^3$ )

За низьких концентрацій сульфатів у воді досить простою є проблема створення маловідходної технології вилучення фосфатів із води. У даному випадку при використанні високоосновного аніоніту в хлоридній формі можна ефективно очищати воду від фосфатів при зниженні їх концентрацій до  $0,1 - 3,0$  або  $0,1 - 7,5 \text{ мг/дм}^3$ . Це дасть можливість легко вилучати з води велику кількість цінного компоненту. Так при концентрації фосфатів  $\sim 60 \text{ мг/дм}^3$  ( $60 \text{ г/м}^3$ ) при скиді стічних вод на Бортницькій станції аерації з витратою  $\sim 800000 \text{ м}^3/\text{добу}$  можна буде вилучати  $\sim 42 \text{ т}$  фосфатів щодоби, що є важливим в умовах дефіциту та високої ціни фосфорних добрив.

Як видно з рис. 5, ступінь вилучення фосфатів на аніоніті в  $\text{OH}^-$ -формі з дистильованої води був на рівні  $99 - 100\%$  при очищенні  $8 \text{ дм}^3$  води на  $20 \text{ см}^3$  іоніту, а з водопровідної води, що містить сульфати в концентрації  $570 \text{ мг/дм}^3$ , ступінь вилучення сягав  $98\%$  при очищенні всього  $2 \text{ дм}^3$  води.

Такі ж результати отримано при використанні аніоніту в хлоридній формі, коли ступінь вилучення фосфатів сягав  $99 - 100\%$  при очищенні  $6 \text{ дм}^3$  розчину фосфату в дистильованій воді та  $99\%$  при очищенні  $4 \text{ дм}^3$  розчину фосфату у водопровідній воді з концентрацією сульфатів  $36,7 \text{ мг/дм}^3$ . У другому випадку результати по очищенню водопровідної води від фосфатів вищі від попередніх в основному за рахунок нижчої концентрації сульфатів.

Залишкова концентрація фосфатів, лужність вихідного розчину та форма аніоніту впливають на лужність очищеної від фосфатів води (рис. 6). Більше підлужнення води спостерігається при використанні аніоніту в основній формі (криві 1; 3). Висока лужність вихідного розчину, та розчинів у останніх пробах очищеної води (крива 4) обумовлена

природною лужністю води та концентрацією фосфатів у воді. Фосфати у воду додавали у вигляді тринатрійфосфату, тому його гідроліз є причиною підвищення лужності розчину.

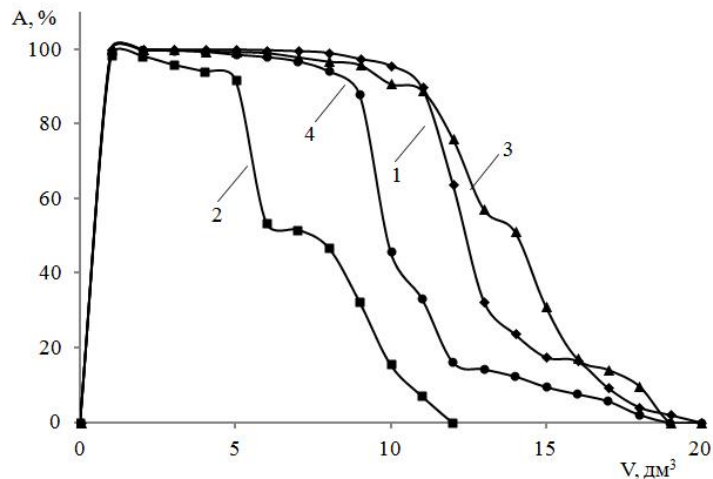


Рис. 5. Залежність ступеню вилучення фосфатів на аніоніті АВ-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в ОН<sup>-</sup> (1; 2) та СГ (3; 4) формі з модельних розчинів ( $C(\text{PO}_4^{3-})$ , мг/дм<sup>3</sup>: 97 (1), 92 (3)) та водопровідної води ( $C(\text{PO}_4^{3-})$ , мг/дм<sup>3</sup>: 83 (2), 105 (4)) від об'єму профільтрованого розчину

В іонному обміні важливою проблемою є регенерація іонітів. Вирішенням цього питання є використання регенераційних розчинів як корисних продуктів.

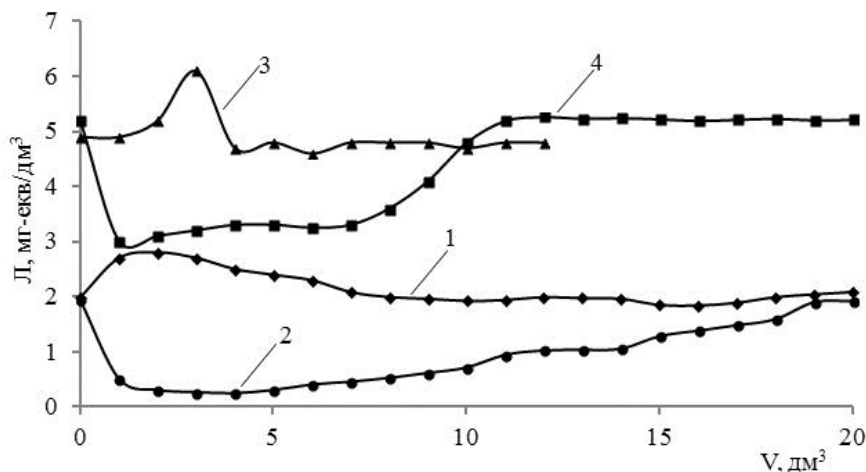


Рис. 6. Зміна лужності модельного розчину ( $C(\text{PO}_4^{3-})$ , мг/дм<sup>3</sup>: 97 (1), 92 (2)) та водопровідної води ( $C(\text{PO}_4^{3-})$ , мг/дм<sup>3</sup>: 83 (3), 105 (4)) в залежності від пропущеного об'єму через аніоніт АВ-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в ОН<sup>-</sup> (1; 3) та СГ (2; 4) формі

Аніоніт у фосфатній формі досить легко регенерується розчинами хлориду натрію та хлориду амонію концентрацією 10 та 15% (рис. 7).

Особливо ефективно десорбуються фосфати при використанні 10%-ого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Уже при питомій витраті регенераційного розчину ( $q_n$ )  $3 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^3$  іоніту ступінь десорбції сягає 93,7 %, а при  $q_n = 7 \text{ см}^3/\text{см}^3$  фосфати десорбуються повністю. Це дуже важливо, тому що фосфати амонію є цінним мінеральним добривом і саме ця сіль утворюється при регенерації аніоніту хлоридом амонію.

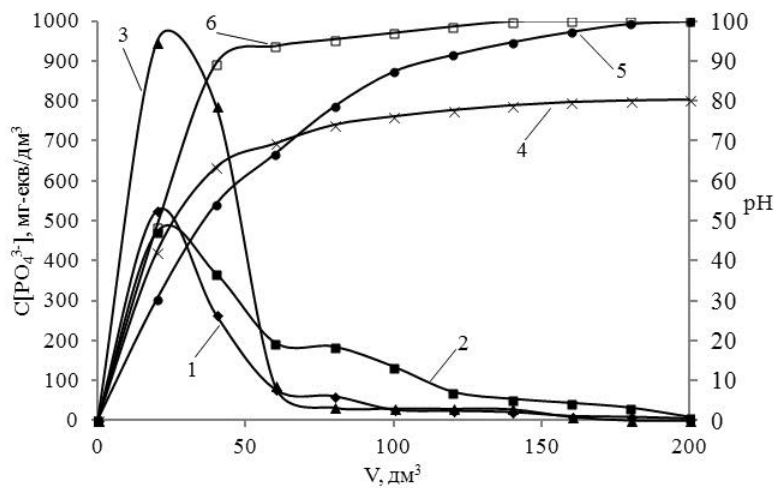
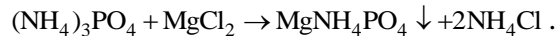


Рис. 7. Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2; 3) та ступеню їх десорбції (4; 5; 6) від пропущеного об'єму розчину хлориду натрію концентрацією 10 % (1; 4) та 15% (2; 5), та розчину хлориду амонію концентрацією 10% (3; 6) через аніоніт АВ-17-8 в  $PO_4^{3-}$  формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ )

Варто зазначити, що даний розчин також забезпечує ефективну регенерацію аніоніту в змішаній сульфатно-фосфатній формі (рис. 8). Повної десорбції фосфатів було досягнуто при  $q_n = 6 \text{ см}^3/\text{см}^3$ , а ступінь десорбції сульфатів при ті й же витраті розчину сягав 82%. Ступінь десорбції 95% було досягнуто при питомій витраті регенераційного розчину  $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ .

Перевагою застосування хлориду амонію для регенерації аніоніту в фосфатній формі є можливість вилучення з нього нерозчинного у воді магній-амоній фосфату (струвіту) ( $MgNH_4PO_4$ ) з повторним використанням розчину в процесах десорбції фосфатів з аніоніту (реакція 1) [8]:



При доведенні розчину до  $pH = 9$  було досягнуто практично повного вилучення фосфату з розчину при додаванні хлориду магнію у стехіометричній кількості (табл. 1).

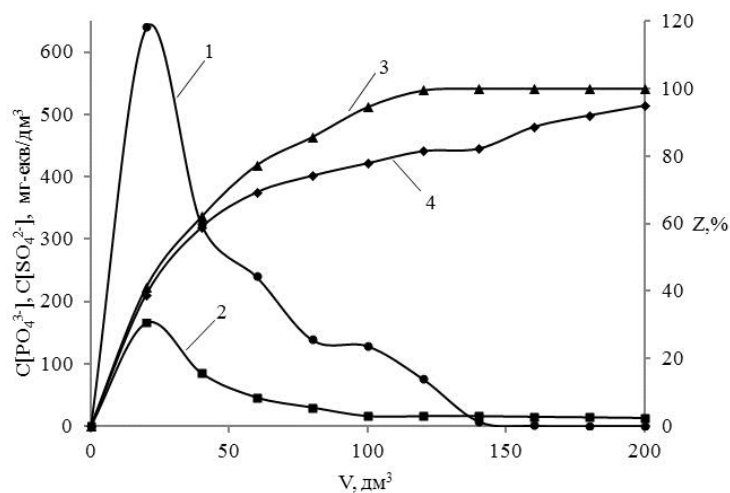


Рис. 8. Залежність вихідної концентрації фосфатів (1) та сульфатів (2), ступеню десорбції фосфатів (3) та сульфатів (4) від пропущеного об'єму 10%-го розчину хлориду амонію через аніоніт АВ-17-8 в  $PO_4^{3-}$  та  $SO_4^{2-}$ -формі ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) ( $M_{Ci} (PO_4^{3-}) = 31,09 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $M_{Ci} (SO_4^{2-}) = 12,92 \text{ мг-екв/дм}^3$ )



Таблиця 1 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію ( $C(PO_4^{3-}) = 0,1053$  моль/дм<sup>3</sup>), що містить 80 г/дм<sup>3</sup> хлориду амонію при початковому рН 8,0(I) та 9,0 (II)

№ п/п	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ], [Mg <sup>2+</sup> ], Моль/моль	Витрата Mg <sup>2+</sup> , мг- екв/дм <sup>3</sup>	C(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>		Mg <sup>2+</sup> , мг-екв/дм <sup>3</sup>		рН	
			I	II	I	II	I	II
1	1:1,00	210,6	3550	0,92	74,21	0,15	5,10	8,69
2	1:1,05	221,3	3520	0,77	83,45	1,45	5,09	8,66
3	1:1,07	225,3	3300	0,56	83,95	8,36	5,09	8,67
4	1:1,10	231,66	3200	0,47	87,81	15,45	5,08	8,65
5	1:1,15	242,2	3180	0,57	96,52	24,32	5,05	8,66
6	1:1,20	252,7	3533	0,54	110,72	31,44	5,05	8,65

В цьому випадку для доведення рН до 9 використовували розчин аміаку. Висадження струвіту відбувалося при молярному співвідношенні  $(NH_3)PO_4$  та  $MgCl_2$  1:1 практично повністю без суттєвого залишку магнію в розчині. Тому такий розчин доцільно використовувати для повторної регенерації аніоніту в фосфатній формі.

Проте у регенераційних розчинах, що утворюються після регенерації іонітів можлива присутність сполук сульфатів, які також добре десорбуються з аніоніту АВ-17-8. Дані розчині пропонується обробляти хлористим кальцієм з висадженням гіпсу, придатного до переробки у будівельні матеріали. Видаляти залишок кальцію краще при обробці розчину содою з висадженням карбонату кальцію. Після освітлення відстоюванням та фільтруванням розчин придатний для повторного використання при регенерації аніоніту АВ-17-8 в сульфатно-фосфатній формі.

### Висновки

Досліджено ефективність сорбції фосфатів на низькоосновному та високоосновному аніонітах. Встановлено, що обмінна ємність аніоніту Dowex Marathon WBA по фосфатах є низькою. Це робить його використання для вилучення фосфатів недоцільним. Крім того, високоосновний аніоніт в хлоридній та основній формі забезпечував ефективне вилучення фосфатів з модельних розчинів.

Показано, що у водопровідній воді ємність аніоніту АВ-17-8 по фосфатах практично не залежить від форми іоніту та суттєво залежить від концентрації сульфатів. Селективність даного аніоніту по фосфатах вища за селективність по хлоридах і нижча селективності по сульфатах. Застосування методу доцільне лише при відносно низьких концентраціях сульфатів в порівнянні з фосфатами.

Встановлено, що ефективність регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 у фосфатній та фосфатно-сульфатній формі вища при використанні розчинів хлоридів і зростає із підвищенням концентрації регенераційних розчинів. Показано, що повної десорбції фосфатів при високих ступенях десорбції сульфатів можна досягти при використанні розчинів хлориду натрію або амонію концентрацією 10-15%.

Показано, що відпрацьовані розчини перспективні при виготовленні рідких добрив. Фосфати ефективно вилучаються з розчину хлориду амонію при обробці його при  $pH \geq 9$  стехіометричною кількістю хлориду магнію. Таким чином регенераційний розчин придатний для повторного використання.

Встановлено, що обмінна ємність мало залежить від величини початкової концентрації регенераційних розчинів, що дає можливість працювати з реальними стічними водами при невисоких концентраціях фосфатів.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТОВ

Н.Д. Гомеля<sup>1</sup>, А.И. Петриченко<sup>1</sup>, А.Г. Трохименко<sup>2</sup>, Я.П. Мартынюк<sup>1</sup>

- <sup>1-</sup> Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», г. Киев  
<sup>2-</sup> Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова, г. Николаев  
E-mail: [Petali33@gmail.com](mailto:Petali33@gmail.com)

*Фосфор является одним из продуктов метаболизма или деградации микробных организмов, но его избыток приводит к ускоренной эвтрофикации. Основная причина эвтрофикации – чрезмерная концентрация питательных веществ в воде, в том числе фосфатов. Среди существующих методов очистки воды от фосфатов наиболее эффективным и дешевым методом является ионный обмен. Этот метод является преимущественным из-за возможности переработки регенерационного раствора для получения жидких удобрений или других полезных продуктов. В качестве ионообменных материалов используется высокоосновный анионит АВ-17-8 и низкоосновный анионит Dowex Marathon WBA. В качестве среды использовали дистиллированную и водопроводную воду, близкую по характеристикам к сточным водам Бортнической станции аэрации. Было показано, что обменная емкость анионита Dowex Marathon WBA является низкой для фосфатов и его использование для удаления фосфатов нецелесообразно. Высокоосновный анионит АВ-17-8 в хлоридной и в щелочной форме обеспечивает эффективное удаление фосфатов из модельных растворов. Изучено влияние конкурирующих соединений сульфатов и хлоридов в водопроводной воде на эффективность сорбции фосфат-анионов. Исследованы процессы регенерации с использованием растворов хлорида натрия или аммония в концентрации 10-15%. Предлагается способ удаления мешающих соединений сульфатов из регенерационных растворов в виде гипса, что позволит повторно использовать эти растворы для регенерации анионита.*

**Ключевые слова:** ионный обмен, фосфат, сульфат, струвит, хлорид аммония.

## RESEARCH PROCESSES OF ION EXCHANGE REMOVAL PHOSPHATES

N.D. Gomelia<sup>1</sup>, A.I. Petrychenko<sup>1</sup>, A.G. Trokhimenko<sup>2</sup>, Y.P. Martyniuk<sup>1</sup>

- <sup>1-</sup> National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute of Sikorsky»  
<sup>2-</sup> National University of Shipbuilding of Admiral Makarov  
E-mail: [Petali33@gmail.com](mailto:Petali33@gmail.com)

*Phosphorus is one of the products of metabolism or degradation of microbial organisms, but its excess leads to accelerated eutrophication. The primary cause of eutrophication – is excessive concentration of nutrients in the water, including phosphates. Among the existing methods of*

*water purification from phosphates ion exchange is the most effective and cheap one. This method is advantageous because of the possibility of processing of the regeneration solutions to produce liquid fertilizers or other useful products. Highly basic anionite AB-17-8 and low basic anionite Dowex Marathon WBA are used as the ion exchange materials. Distilled and tap water close to the characteristics of wastewater of Bortnichy aeration station was used as the medium. It was shown that the exchange capacity of anionite Dowex Marathon WBA for phosphates is low and its use for the removal of phosphates is inappropriate. The highly basic anionite AB-17-8 in chloride and in alkaline form provides effective removal of phosphates from model solutions. The influence of competing compounds of sulfate and chloride in tap water on efficiency of phosphate anions extraction was studied. Regeneration processes were investigated using solutions of sodium or ammonium chlorides in concentration of 10-15%. Method for the removal of interfering compounds of sulfates from regeneration solutions in the form of gypsum is proposed, which will allow re-use of these solutions for the regeneration of the anion exchanger.*

**Keywords:** ion exchange, phosphate, sulfate, struvite, ammonium chloride.

### Список літератури

1. Voronov, YU. V. Water removal and wastewater treatment [Vodootvedenie i ochistka stochnykh vod]. Moscow, The Association of Construction Universities, 2009, 760 p.
2. Dolina, L. F. Wastewater treatment from biogenic elements [Ochistka stochnykh vod ot biogennikh elementov]. Monograph. Dnepropetrovsk: Kontinent, 2011, 198 p.
3. Zeifman, E. A., Lebedeva, E. A., Tikhonovskaia, G. A. Intensification of wastewater treatment processes from biogenic elements [Intensifikatsiia protsessov ochistki stochnykh vod ot biogennikh elementov]. Vologda, VolSTU, 2003, 144 p.
4. Dils, R., Leaf, S., Robinson, R. and Sweet, N. Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue? Environment Agency. CEEP, 2001, available at: <http://www.nhm.ac.uk/researchcurator/projects/phosphate-recovery/Norwijkerhout/Sweet0204.doc> — Назва з екрана.
5. Stepova, O. V. Analysis phosphate pollution of surface water Poltava region [Analiz fosfatnoho zabrudnennia poverkhnevnykh vodoim Poltavskoi oblasti]. Journal of KhNU of Karazin [Visnyk KhNU im. V.N. Karazina], Kharkiv, 2016, №14, P. 78—82.
6. Podorvan, N. I., Globa, L. I., Kulikov, N. I. and Gvozdyak, P. I. Removal of phosphorus compounds from waste water. Journal of water Chemistry and Technology, 2004, №6(26), P. 44—54.
7. Khentse, M., Armoes, P. and Lia-Kur-Yasen, Y. Sewage treatment [Ochistka stochnykh vod]. Moscow, Mir, 2009, 480 p.
8. Radovenchik, V. M., Glushko, O. V. and Kolomitsev, D. V. Removal of ammonium ions from wastewater by chemical precipitation [Vydalennia ioniv amonyu iz stichnykh vod khimichnym metodom]. Ecology and resource conservation [Ekologiya i resursoberezhenie], 2004, №5, P. 55—58.
9. Seminska, O. O., Kucheruk, D. D., Balakina, M. M. and Goncharuk, V. V. The use of reverse osmosis and nanofiltration in wastewater treatment from phosphate [Vykoristannia zvorotnogo osmosu ta nanofiltratsii v ochyshchenni stichnykh vod vid fosfativ]. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine [Dopovidi NAN Ukrainy], 2015, №7, P. 150—156.
10. Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S. and Korch, F. A. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: A sustainable approach. Water Science and Technology. 2008, №57, P. 175—181.

11. Dedkov, YU. M., Konichev, M. A., Kelina, S. YU. Methods of post-treatment of wastewater from phosphates [Metody doochistki stochnykh vod ot fosfatov]. Water supply and sanitary engineering [Vodosnabzhenie i kanalizatsiia]. 2003, №11. P. 25—31.
12. Gomelya, M. D., Trohymenko, G. G. and Shabliy, T. O. Low-water ion exchangetechnology of extraction of nitrogen compouds from woter. Easter-Euopen Journal of Enterprise technologies, 2016, №3(81), P. 18—23.
13. Trus, I. N., Gomelia, N. D., Shablii, T. A. Separation of chlorides and sulfates during ion-exchange desalination of water [Razdelenie khloridov i sulfatof pri ionoobmennom obezsolivanii vody]. Metallurgical and mining industry [Metalurgicheskaiia i gornorudnaia promyshlennost]. 2014, №5, P. 119—122.
14. Lure, YU. YU. Analytical chemistry of industrial wastewater [Analiticheskaiia khimiia promishlennykh stochnykh vod]. Moskow. Chemistry, 1984, 448 p.