

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МОНОАММОНИЙФОСФАТА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ АППАРАТЕ

А. Г. Липин, А. А. Липин, Н. А. Архипов

АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ ЛИПИН – д.т.н., профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: 157lipin@mail.ru.

АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИПИН – к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: lipin.a@mail.ru.

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ АРХИПОВ – аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: piact@isuct.ru.

15300, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ).

В производстве аммофоса образуются растворы моноаммонийфосфата малой концентрации. Применение электродиализа для их обработки позволяет получить более концентрированный солевой раствор и обессоленную воду, которые можно использовать в производстве. В статье приведены результаты экспериментального исследования процесса извлечения моноаммонийфосфата из раствора в лабораторном трехкамерном электромембранном аппарате. Установлен характер влияния режимных параметров на эффективность процесса. Разработана математическая модель процесса электродиализа для установки с циркуляционной схемой потоков. Выполнено сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Показано, что предложенная математическая модель позволяет достоверно прогнозировать содержание моноаммонийфосфата в концентрате.

Ключевые слова: электродиализ, раствор моноаммонийфосфата, концентрирование, электромембранный аппарат.

WASTEWATER PURIFICATION FROM MONOAMMONIUM PHOSPHATE IN AN ELECTROMEMBRANE APPARATUS

A. G. Lipin, A. A. Lipin, N. A. Arkhipov

7, Sheremetievskiy Avenue, Ivanovo, 153000, Russia. Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Low concentration monoammonium phosphate solutions are produced in the phosphate-based fertilizers production. The use of electro dialysis for their treatment allows producing salt solution with higher concentration and desalted water, which can be used in the production. The results of experimental investigation of monoammonium phosphate removal from solution in laboratory scale three-chamber electromembrane device are presented. Laws of influence of the basic technological parameters on process efficiency are established. The mathematical model of electro dialysis for installation with circulation flows was developed. The comparison of calculated and experimental data was accomplished. It is shown that proposed mathematical model allows to reliably predict the content of monoammonium phosphate in the concentrate.

Keywords: electro dialysis, monoammonium phosphate solution, concentrating, electromembrane apparatus.

Введение

Эффективное выделение неорганических солей из их водных растворов может быть осуществлено посредством электродиализа. Электродиализ исторически развился как метод опреснения воды и позже стал применяться для очистки сточных вод, регенерации технологических растворов, очистки гальваностокков [1]. Еще одним важным применением электродиализа является отделение электролитов из смешанных органо-минеральных растворов [2].

В производствах минеральных удобрений образуются растворы солей малой концентрации. Например, в производстве аммиачной селитры образуется конденсат сокового пара, содержащий примеси нитрата аммония, аммиака или азотной кислоты. Так же в производстве аммофоса образуется конденсат, содержащий аммонийные и фосфатные ионы. Большое количество получаемого конденсата сокового пара не может быть использовано в производстве без предварительной очистки. Использование электродиализа для обработки загрязненного конденсата позволяет получить более концентрированный солевой раствор, который применяется как вторичное сырье, а также обессоленный раствор, который можно вновь использовать в качестве технической воды. Имеются рабо-

ты посвященные исследованию данного процесса применительно к нитратным растворам [3, 4]. В работах [5–7] изучалось поведение ионообменных мембран в растворе нитрата аммония. Для внедрения данного метода в производстве аммофоса требуются данные о влиянии режимных параметров на процесс электродиализа раствора моноаммонийфосфата.

Экспериментальная установка

Исследования проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Установка состоит из трехкамерного электродиализатора с анионообменной мембраной МА-40 и катионообменной мембраной МК-40, регулируемого источника постоянного тока, перистальтического насоса и контрольных приборов для измерения силы тока и напряжения. В качестве электродов использованы пластины из титана с оксид-рутениевым покрытием (анод) и нержавеющей стали (катод). Рабочая поверхность каждой мембраны составляла 112 см². Объем каждой камеры равен 22,5 см³. Процесс организован по циркуляционной схеме (рис. 1). Концентрация моноаммонийфосфата в обессоливаемом и концентрируемом растворах измерялась с помощью кондуктометрического анализатора АЖК-3101.

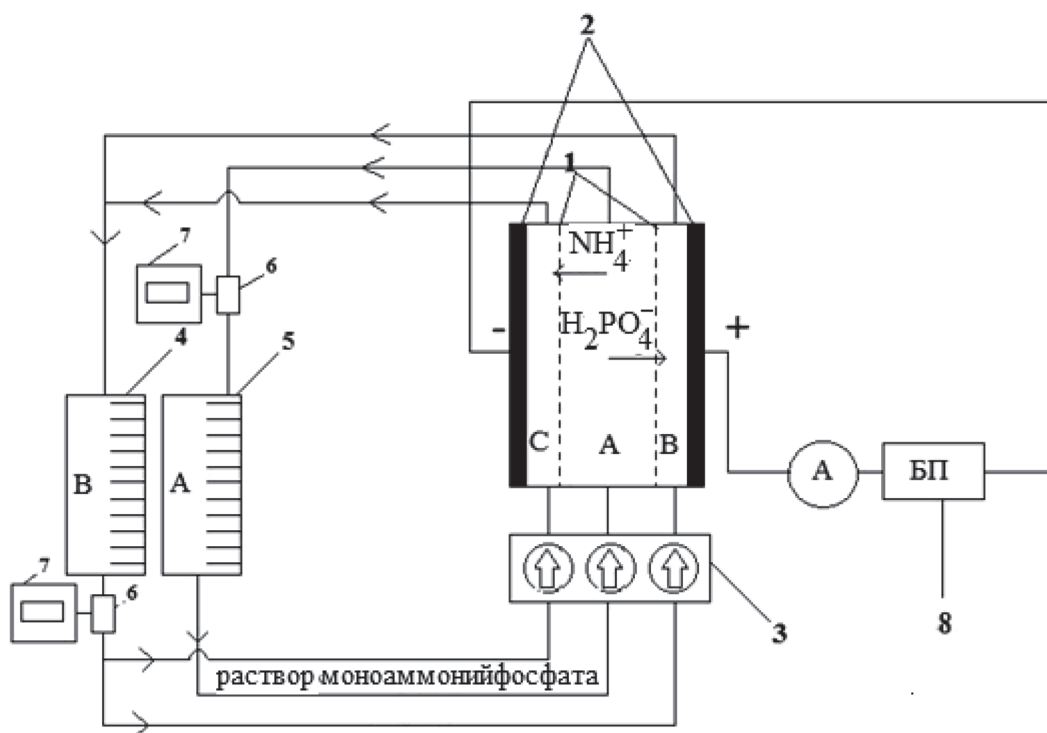


Рис. 1. Схема лабораторной установки

1 – мембраны, 2 – электроды, 3 – перистальтический насос, 4 – ёмкость концентрата, 5 – ёмкость с исходным раствором, 6 – кондуктометрический датчик, 7 – анализатор жидкости АЖК-3101, 8 – блок питания

Анализ экспериментальных данных

Были выполнены эксперименты по исследованию влияния режимных параметров на процесс концентрирования раствора моноаммонийфосфата. Перерабатываемый раствор подавался в среднюю камеру на обессоливание. Через анодную и катодную камеры также циркулировал раствор моноаммонийфосфата. В средней камере аппарата происходит снижение концентрации соли. Растворы из катодной и анодной камер направляются в одну емкость концентрата 4. Процесс многократно повторяется. Таким образом, в данной емкости концентрация моноаммонийфосфата увеличивается (рис. 3), а в емкости исходного раствора 5 уменьшается.

Как показывает график (рис. 2), на котором приведена вольт-амперная характеристика электроосветительного аппарата, в исследованном диапазоне разности потенциалов на электродах значение предельной плотности тока не достигается.

Эксперименты по обессоливаю раствора проводились с одинаковыми концентрациями исходного раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, но с различными разностями потенциалов на электродах (рис. 3). Объем обрабатываемого раствора моноаммонийфос-

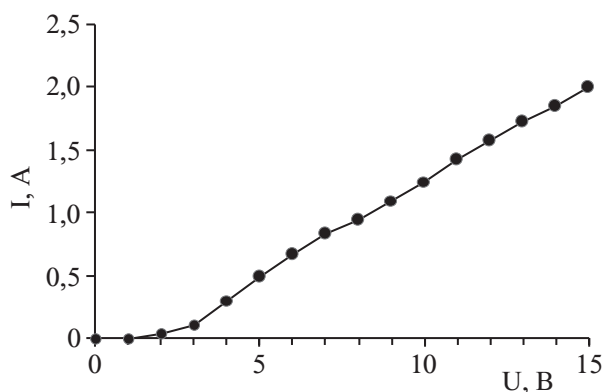


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика при концентрации раствора моноаммонийфосфата $X = 0,75\%$ масс

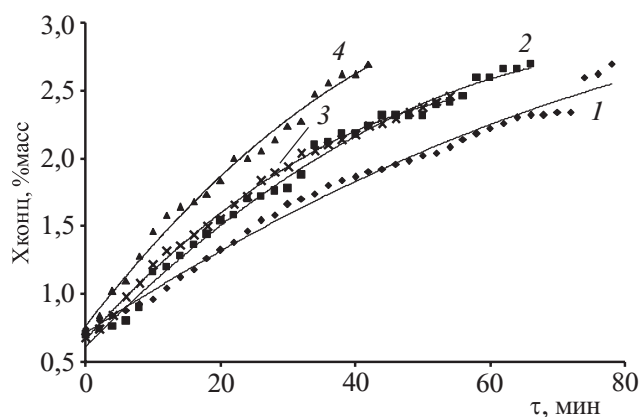


Рис. 3. Графики зависимости содержания моноаммонийфосфата в концентрате от времени процесса

Напряжение на электродах, В:
1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 16

фата в емкости 5 составлял 0,4 л. Начальный объем раствора в емкости концентрата 4 равен 0,1 л.

В таблице приведены основные параметры процесса электролиза: U – напряжение на электродах, τ – продолжительность процесса, η – выход по току, i_{cp} – средняя за время опыта плотность тока, j_{cp} – среднее значение потока ионов через мембрану, B – степень извлечения соли, $P_{уд}$ – удельный расход энергии на разделение раствора.

Анализ данных таблицы показывает, что с увеличением напряжения время, требуемое для концентрирования раствора, уменьшается. Удельные затраты энергии при этом увеличиваются. Средние значения плотности тока и потока ионов возрастают с увеличением напряжения на электродах. Выход по току также возрастает. Выполненная серия экспериментов показала, что в данных условиях достигается степень концентрирования раствора 3,6.

Математическое моделирование

С целью прогнозирования рациональных режимных параметров процесса, в условиях, отли-

Таблица

Результаты экспериментов

№	U, В	τ, мин	η, %	i_{cp} , А/м ²	j_{cp} 10 ⁶ моль/с	B, %	$P_{уд}$, кВт·ч/м ³
1	8	78	64	130,2	3,64	88,9	31,2
2	10	66	68	145,2	4,39	90,6	37,0
3	12	54	60	195,6	4,77	94,9	48,7
4	16	42	74	212,3	6,9	90,6	54,9

чающихся от исследованных, составлена математическая модель процесса электродиализного разделения раствора моноаммонийфосфата в установке циркуляционного типа с трехкамерным электромембранным аппаратом. Были приняты следующие допущения: для потока раствора в каналах электродиализной ячейки принимался режим идеального вытеснения. В приёмных ёмкостях 4, 5 принимался режим идеального смешения.

Система уравнений математического описания, позволяющая рассчитать профиль концентраций ионов NH_4^+ , SO_4^{2-} и H_2PO_4^- в камерах электромембранного аппарата и концентрацию растворов в ёмкостях, имеет вид:

$$\frac{dC_1^A(y, \tau)}{d\tau} = -W_A \cdot \frac{dC_1^A(y, \tau)}{dy} - i \cdot t_1 \Pi_A / (z_1 \cdot F \cdot S_A), \quad (1)$$

$$\frac{dC_2^A(y, \tau)}{d\tau} = -W_A \cdot \frac{dC_2^A(y, \tau)}{dy} - i \cdot t_2 \Pi_A / (z_2 \cdot F \cdot S_A), \quad (2)$$

$$\frac{dC_1^B(y, \tau)}{d\tau} = -W_A \cdot \frac{dC_1^B(y, \tau)}{dy} - i \cdot t_1 \Pi_B / (z_1 \cdot F \cdot S_B), \quad (3)$$

$$\frac{dC_2^C(y, \tau)}{d\tau} = -W_C \cdot \frac{dC_2^C(y, \tau)}{dy} + i \cdot t_1 \Pi_C / (z_2 \cdot F \cdot S_C), \quad (4)$$

$$\frac{dC_{1V}^A(\tau)}{d\tau} = Q_A \cdot (C_1^A(L_k, \tau) - C_{1V}^A) / V_A, \quad (5)$$

$$\frac{dC_{1V}^B(\tau)}{d\tau} = Q_B \cdot (C_1^B(L_k, \tau) - C_{1V}^B) / V_B, \quad (6)$$

$$\frac{dC_{2V}^A(\tau)}{d\tau} = Q_A \cdot (C_2^A(L_k, \tau) - C_{2V}^A) / V_A, \quad (7)$$

$$\frac{dC_{2V}^B(\tau)}{d\tau} = Q_C \cdot (C_2^C(L_k, \tau) - C_{2V}^B) / V_B. \quad (8)$$

В этих уравнениях: W_A, W_B, W_C – скорости движения растворов в камерах А, В, С, соответственно, м/с; C_1^A, C_1^B – концентрация ионов H_2PO_4^- в камерах А и В; C_2^A, C_2^C – концентрация ионов NH_4^+ в камерах А и С; i – плотность тока, А/м²; $F = 96500$ – число Фарадея; t_1, t_2 – числа переноса для ионов $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$ и NH_4^+ ; Π_K – периметр поперечного сечения камер А, В, С, м; S_A, S_B, S_C – площади поперечного сечения потока раствора в камерах А, В, С, м²; y – координата вдоль потока раствора, м; L_K – длина канала, м; А – камера обессоливания; В – анодная камера; С – катодная камера; $C_{1V}^A, C_{1V}^B, C_{2V}^A, C_{2V}^B$ – концентрации ионов в расходных ёмкостях А и В; Q_A, Q_B, Q_C – расход раствора через камеры А, В, С электродиализатора.

Первое слагаемое в уравнениях (1)–(4) характеризует конвективный перенос ионов вдоль каналов камер электродиализатора. Второй член правой части этих уравнений описывает изменение концентрации ионов вследствие переноса через мембрану

в соседнюю камеру. Уравнения (5)–(8) представляют собой покомпонентный материальный баланс для ёмкостей обессоливаемого раствора и концентрата, записанный в дифференциальной форме.

Начальные условия для системы уравнений (1)–(8):

$$C_1^A(y, 0) = C_{1H}^A, \quad C_2^A(y, 0) = C_{2H}^A, \quad C_1^B(y, 0) = C_{1H}^B,$$

$$C_2^C(y, 0) = C_{2H}^C, \quad C_{1V}^A(0) = C_{1H}^A, \quad C_{2V}^A(0) = C_{2H}^A,$$

$$C_{1V}^B(0) = C_{1H}^B, \quad C_{2V}^B(0) = C_{2H}^B.$$

Граничные условия:

$$C_1^A(0, \tau) = C_{1V}^A(\tau), \quad C_2^A(0, \tau) = C_{2V}^A(\tau),$$

$$C_1^B(0, \tau) = C_{1V}^B(\tau), \quad C_2^C(0, \tau) = C_{2V}^B(\tau).$$

Скорости движения растворов в каналах камер электромембранного аппарата:

$$W_A = Q_A / S_A, \quad W_B = Q_B / S_B, \quad W_C = Q_C / S_C \quad (9)$$

Плотность тока:

$$i = \Delta U / \left(R_A^m / r_A^m + R_A / \chi_A + R_B / \chi_B + R_C / \chi_C + R_B^m / r_B^m \right), \quad (10)$$

где R_A, R_B, R_C – толщина слоя растворов; χ_A, χ_B, χ_C – удельная электропроводность растворов в камерах А, В, С; R_A^m, R_B^m – толщина анионообменной и катионообменной мембран; r_A^m, r_B^m – удельная электропроводность мембран.

Сила тока:

$$I = i \cdot S, \quad (11)$$

где S – рабочая поверхность мембраны.

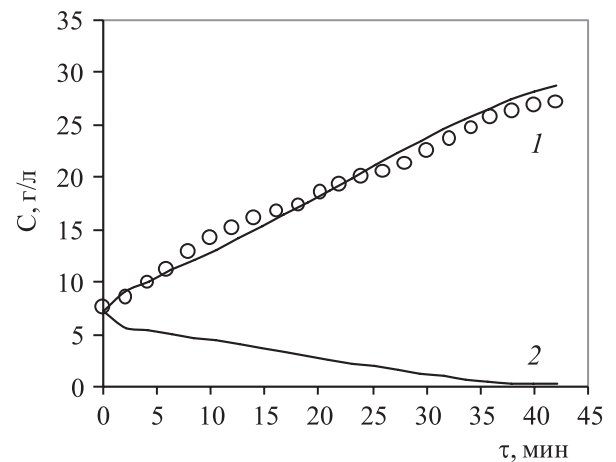


Рис. 4. Зависимости концентраций моноаммонийфосфата от времени процесса электродиализа

1 – в емкости концентрата, 2 – в емкости дилюата

Решение системы уравнений математического описания осуществлялось с помощью математического пакета MathCad. На каждом шаге расчета электропроводность растворов в зависимости от их концентрации определялась путем интерполяции в таблицах экспериментальных данных.

Получены зависимости концентрации раствора в емкостях концентрата и диллюата, силы тока от времени процесса электродиализа, профили концентрации раствора по длине канала камеры обессоливания при различных напряжениях на электродах и соотношениях объемов раствора в емкостях концентрата и обессоливаемого раствора. На рисунке 4 приведены зависимости характеризующие изменение концентрации раствора моноаммонийфосфата в емкостях концентрата и обессоливаемого раствора (диллюата) во времени. Непрерывные линии соответствуют расчету по математической модели, точки – экспериментальные данные.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало их хорошее соответствие. Средняя относительная ошибка составила 5,2 %.

Выводы

На электродиализной установке с циркуляционной схемой потоков проведено выделение моноаммонийфосфата из модельного раствора, имитирующего загрязненный конденсат сокового пара. Таким образом, показана возможность возврата

моноаммонийфосфата, содержащегося в сточных водах производства аммофоса, в технологический цикл.

Составлена математическая модель процесса электродиализного разделения раствора моноаммонийфосфата в установке циркуляционного типа. Предложенная математическая модель отражает наиболее важные особенности процесса и может быть использована при расчете электродиализной установки.

Литература

1. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Авваллон. 2004. 456 с.
2. Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 1. С. 112–115.
3. Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Перегудов Ю.С., Сергеева А.В. Экология и промышленность России. 2012. № 7. С. 28–31.
4. Медянцева Д.Г., Шишкина С.В. Изв. вузов. Северо-кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2008. № 1. С. 94–97.
5. Нифталиев С.И., Козадерова О.А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 708–713.
6. Нифталиев С.И., Козадерова О.А. Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 2. С. 232–240.
7. Козадерова О.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2017. № 1. С. 27–32.