

Instytut Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Lucjan PAWŁOWSKI

Zastosowanie kwasu siarkowego do regeneracji kationitu Amberlite 200
w procesie odzyskiwania wody i amoniaku ze ścieków

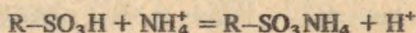
Применение серной кислоты при регенерации катионита Amberlite 200
в рекуперации воды и аммиака из сточных вод

Application of Sulphuric Acid for Regeneration of Cation Exchanger Amberlite 200
in the Process of Recovery of Water and Ammonia from Wastewater

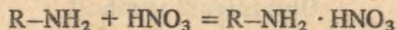
1. WPROWADZENIE

W zakładach przemysłu azotowego można wyodrębnić szereg strumieni ścieków, które zawierają głównie NH_4^+ i NH_3 oraz NO_3^- . Zastosowanie do ich oczyszczania wymienny jonowej pozwoli na wyprodukowanie wody zdemineralizowanej oraz na skoncentrowanie wymienionych wyżej związków w złożach jonitowych.

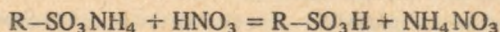
Sorpcja azotu amonowego zachodzi na złożu silnie kwaśnego kationitu zgodnie z reakcją:

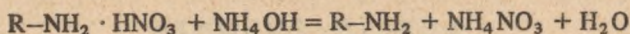


W ściekach wytwarza się kwas azotowy, który z kolei sorbuje się na złożu słabo zasadowego anionitu zgodnie z reakcją:



Przetłoczenie więc ścieków kolejno przez wymiennik kationitowy i anionitowy prowadzi do wyprodukowania z nich wody zdemineralizowanej. W procesie tym zwanym wyczerpywaniem odzyskujemy wodę. Użycie do regeneracji kationitu kwasu azotowego, a do regeneracji anionitu – amoniaku [1–6] prowadzi do uzyskania koncentratu azotanu amonu, zgodnie z reakcją:





Uzyskany w procesie regeneracji roztwór azotanu amonu może być zawrócony do produkcji saletry amonowej, której sposób otrzymywania scharakteryzowano w punkcie 2.2.

Aby uczynić metodę opłacalną, należy uzyskiwać roztwory poregeneracyjne o możliwie wysokim stężeniu, gdyż wprowadzenie rozcieńczonych roztworów związane jest z koniecznością zwiększonego zużycia energii na ich zagęszczanie.

Badania dotyczące problemów związanych z regeneracją kationitu i anionitu przeprowadzone zostały w skali laboratoryjnej [7, 8]. Z otrzymanych danych wynika, że kwas azotowy może powodować degradację kationitów. Ponadto znany jest przypadek eksplozji instalacji jonitowej tego typu w USA. Groźba eksplozji istnieje w szczególności wtedy, gdy ścieki zanieczyszczone są metalami ciężkimi, które działają jako katalizatory reakcji utleniania kationitu przez kwas azotowy. Takie ścieki występują przypadkowo w jednym z zakładów azotowych w Polsce, gdzie wydalane jest z instalacji syntezy amoniaku ok. 60 m³/h ścieków o składzie podanym w zestawieniu:

pH	— 8–9
N _{NH₄}	— 800–1350 mg/dm ³ ,
Fe	— 1,9–4,2 mg/dm ³ ,
Cu ⁺⁺	— 1,5–5,0 mg/dm ³ ,
Cl ⁻	— 100–160 mg/dm ³ ,
SO ₄ ⁻	— 500–800 mg/dm ³ ,
SiO ₂	— 1–2 mg/dm ³ ,
HCOO ⁻	— 10–25 mg/dm ³ ,
CH ₃ OH	— 1–4 mg/dm ³ ,
zasadowość	— p = 20–30 mval/dm ³ ,
	m = 50–75 mval/dm ³ .

Poszukując rozwiązania problemu, zwrócono uwagę, że w celu wzmocnienia granulek saletry amonowej dodaje się do kwasu azotowego, przed wprowadzeniem go do neutralizatora, niewielkie ilości kwasu siarkowego. Niewielka, ok. 0,5%, zawartość siarczanu amonu w saletrze amonowej znacznie zwiększa trwałość jej granulek. Biorąc to pod uwagę zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania kwasu siarkowego do regeneracji kationitu [9]. Spostrzeżenie to było tym cenniejsze, że kwas siarkowy jest znacznie słabszym utleniaczem, a tym samym mniej agresywnym w stosunku do kationitu.

Mając do dyspozycji instalację pilotową, postanowiono przeprowadzić badania na terenie jednego z zakładów azotowych.

Objaśnienie symboli

- O.Z. — objętości złożowe, objętości wycieku wyrażane w jednostkach równych objętości złoża w kolumnie.
- V_s — objętość oczyszczonych ścieków.
- V_w — objętość ścieków, jaką oczyszcza się w czasie jednego wyczerpywania.
- 6,03 — objętość kationitu Amberlite 200 w odzyskowej kolumnie kationitowej w używanej instalacji pilotującej (dm³).
- Q_{NH₃} — ilość odzyskanego amoniaku.
- C_s — stężenie amoniaku w ściekach surowych.

q – pojemność wymienna kationitu.

– „% wagowo-objętościowy” – oblicza się z relacji:

$$\frac{\text{ilość substancji rozpuszczonej} \times 100\%}{\text{objętość roztworu}}$$

2. BADANIA EKSPERYMENTALNE

2.1. Opis instalacji

Schemat instalacji pilotującej przedstawiono na ryc. 1. W jej skład wchodzi:

A. Jedna kolumna filtracyjna (F-1) o następujących parametrach:

średnica ϕ	– 80 mm,
wysokość kolumny	– 1800 mm,
wysokość wypełnienia	– 1200 mm,
rodzaj wypełnienia	– wkład żwirowo-piaskowy o uziarnieniu:
60%	– ϕ od 0,8 do 1,4 mm,
40%	– ϕ od 1,4 do 2,0 mm.

B. Trzy kolumny jonitowe o następujących parametrach:

średnica ϕ	– 80 mm,
wysokość kolumn	– 1800 mm,
wysokość złoża jonitowego	– 1200 mm,
objętość złoża	– 6,03 dm ³ .

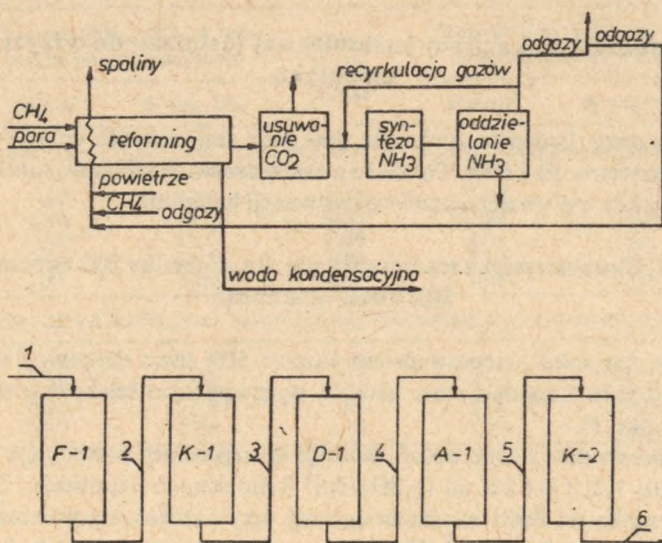
Rodzaj wypełnień jonitowych:

w kolumnie K-1 – Amberlite 200,

w kolumnie K-2 – Wofatit KPS,

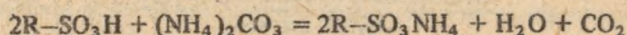
w kolumnie A-1 – Amberlite IRA 900.

C. Jeden typowy desorber dwutlenku węgla (D-1).



Ryc. 1. Schematyczne przedstawienie jonitowej metody oczyszczania ścieków powstających w procesie syntezy amoniaku

Ścieki surowe przewodem 1 przesyłane są na filtr F-1, gdzie następuje oddzielenie zawiesiny. Odfiltrowane ścieki są następnie kierowane przewodem 2 na kolumnę K-1 wypełnioną silnie kwaśnym kationitem (Amberlite 200), gdzie zachodzi reakcja chemiczna:



Zdekationizowane ścieki kierowane są następnie na desorber dwutlenku węgla (D-1), gdzie usunięty zostaje z nich dwutlenek węgla. Zdekationizowane i pozbawione CO_2 ścieki przesyłane są następnie przewodem 4 na kolumnę (A-1) wypełnioną silnie zasadowym anionitem (Amberlite IRA 900), gdzie usunięte zostają z nich aniony i krzemionka. Po czym ścieki kierowane są przewodem 5 na kolumnę (K-2) wypełnioną silnie kwaśnym kationitem (Wofatit KPS). Woda zdeminalizowana odbierana jest przewodem 6. W pracy tej instalacji wyróżnić można trzy stopnie:

Stopień pierwszy. W jego skład wchodzi filtr F-1, którego zadaniem jest usunięcie ze ścieków zawiesiny. Jest to filtr typowy. Zasada pracy filtru tego typu jest dobrze znana i w związku z tym nie ma potrzeby omawiania jego działania w tej pracy.

Stopień drugi. Składa się z kationitowej instalacji odzyskowej (kolumna kationitowa K-1). Jego zadaniem jest uzyskiwanie koncentratu soli amonowych oraz wspólnie z desorberem dwutlenku węgla, zgrubne oczyszczanie ścieków. Jest to najbardziej istotna część w instalacji.

Stopień trzeci. Stanowi go jonitowa instalacja doczyszczająca. Składa się ona z kolumn jonitowych A-1 i K-2. Stopień ten ma na celu doczyszczanie wody, tak aby można było uzyskać wodę zdeminalizowaną o wysokiej jakości.

Z uwagi na wyraźnie różne cele należy pracę poszczególnych stopni wyodrębnionych instalacji omówić oddzielnie.

2.2. Charakterystyka pracy kationitowej instalacji do odzyskiwania amoniaku

Przebadano pracę kationitu Amberlite 200 przy zastosowaniu do regeneracji kwasu siarkowego o stężeniu 50 i 33%. Chodziło o stwierdzenie, w jakim stopniu stężenie kwasu siarkowego może wpływać na przebieg regeneracji kationitu.

2.2.1. Charakterystyka regeneracji kationitu Amberlite 200 za pomocą 50% kwasu siarkowego

Regenerację kationitu przeprowadzono tłocząc 50% kwas siarkowy i wodę płuczną z szybkością 4 m/h. Zregenerowany kationit wyczerpywano ściekiem o składzie podanym wyżej (w pkt. 1).

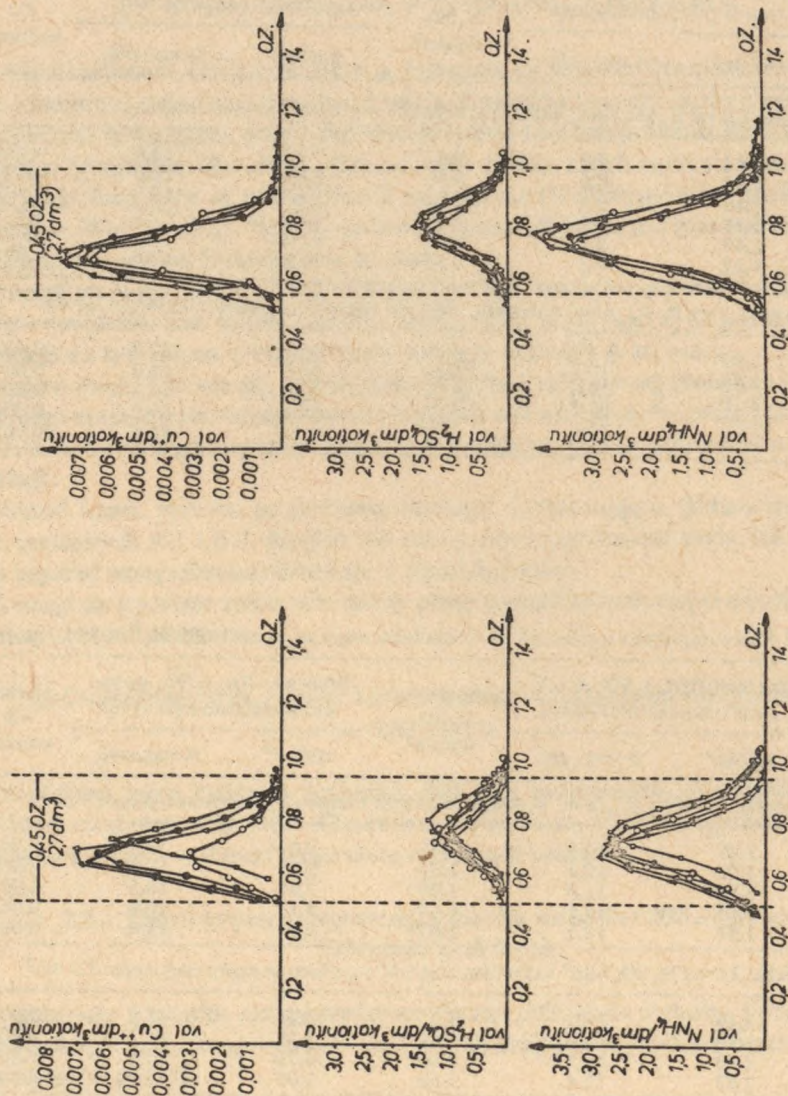
Przeprowadzono cztery serie badań, stosując do regeneracji następujące dawki kwasu siarkowego 1,0; 1,2; 1,6 i 2,0 val H_2SO_4/dm^3 kationitu, co odpowiada 100; 120; 160 i 200% w stosunku do ilości stechiometrycznej przy założonej pojemności wymiennej kationitu wynoszącej 1,0 val/ dm^3 . Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1-2 i przedstawiono na ryc. 2-5. Przeprowadzając analizę przedstawionych wyżej wyników, uświado-

Tab. 1. Charakterystyka regeneracji złoża kationitowego za pomocą 50% H_2SO_4 (14,3 n)

Numer serii	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ w roztworze poregeneracyjnym		Stężenie H_2SO_4 val/dm ³	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ po neutralizacji gazowym NH_3		Stężenie Cu val/dm ³
	val/dm ³	% wag.-obj.		val/dm ³	% wag.-obj.	
a) dawka: 1,0 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 2,7 dm ³						
1	1,41	9,3	0,62	2,03	13,4	0,001
2	1,31	8,6	0,66	1,97	13,0	0,002
3	1,44	9,5	0,43	1,87	12,3	0,003
4	1,43	9,4	0,43	1,86	12,3	0,003
5	1,47	9,7	0,49	1,96	12,9	0,003
średnie	1,41	9,3	0,53	1,94	12,8	0,002
b) dawka: 1,2 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 2,7 dm ³						
1	1,99	13,1	0,69	2,68	17,7	0,003
2	1,89	12,5	0,66	2,55	16,8	0,003
3	1,70	11,2	0,65	2,35	15,5	0,003
4	1,92	12,7	0,68	2,60	17,2	0,004
średnie	1,88	12,4	0,67	2,55	16,8	0,003

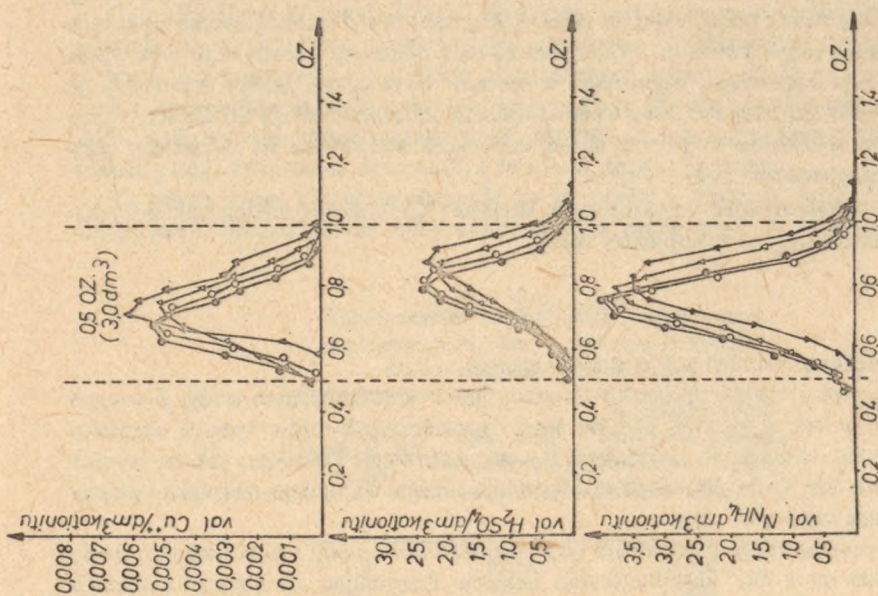
Tab. 2. Charakterystyka regeneracji złoża kationitowego za pomocą 50% H_2SO_4 (14,3 n)

Numer serii	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ w roztworze poregeneracyjnym		Stężenie H_2SO_4 val/dm ³	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ po neutralizacji gazowym NH_3		Stężenie Cu val/dm ³
	val/dm ³	% wag.-obj.		val/dm ³	% wag.-obj.	
a) dawka 1,6 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 3 dm ³						
1	1,89	12,5	1,15	3,04	20,1	0,003
2	1,90	12,5	1,03	2,93	19,3	0,002
3	1,81	11,9	1,00	2,81	18,5	0,002
4	2,04	13,5	1,08	3,12	20,6	0,003
średnie	1,91	12,6	1,07	2,98	19,6	0,003
b) dawka: 2,0 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 3,3 dm ³						
1	2,16	14,3	1,35	3,51	23,2	0,004
2	1,80	11,9	1,71	3,51	23,2	0,004
3	2,10	13,9	1,69	3,79	25,0	0,005
średnie	2,02	13,4	1,58	3,60	23,8	0,004

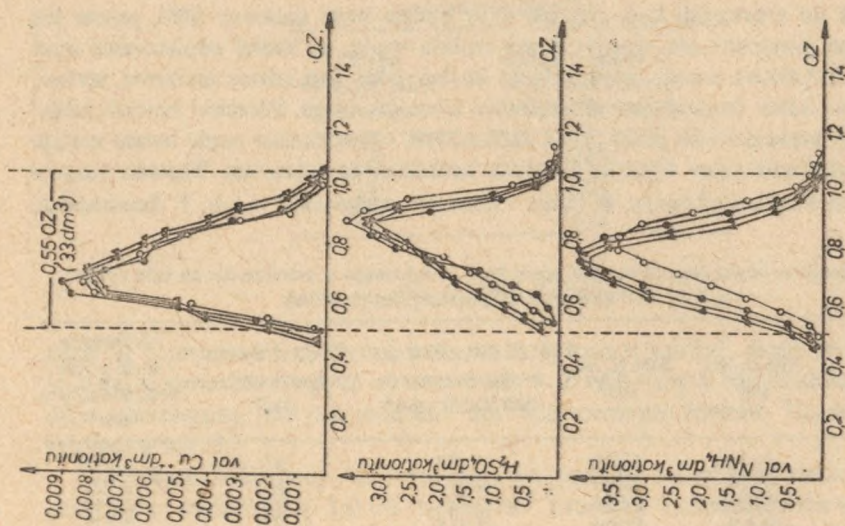


Ryc. 2. Charakterystyka rozkładu stężeń jonów amonowych, kwasu siarkowego i jonów Cu^{++} w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych (O.Z.). Do regeneracji użyto 50% H_2SO_4 w ilości 1.0 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200

Ryc. 3. Charakterystyka rozkładu stężeń jonów amonowych, kwasu siarkowego i jonów Cu^{++} w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych (O.Z.). Do regeneracji użyto 50% H_2SO_4 w ilości 1.2 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200



Ryc. 4. Charakterystyka rozkładu stężeń jonów amonowych, kwasu siarkowego i jonów Cu^{++} w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych (O.Z.). Do regeneracji użyto 50% H_2SO_4 w ilości 1.6 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200



Ryc. 5. Charakterystyka rozkładu stężeń jonów amonowych, kwasu siarkowego i jonów Cu^{++} w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych (O.Z.). Do regeneracji użyto 50% H_2SO_4 w ilości 2.0 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200

nić sobie należy to, że w czasie wytwarzania saletry amonowej dodaje się kwas siarkowy 98% w takiej ilości, aby zawartość siarczanu amonu w saletrze amonowej wynosiła ok. 0,5%.

Ponieważ do regeneracji kationitu używany będzie kwas siarkowy 50%, przeto już w czasie jego przygotowania wprowadzona została woda, na której odparowanie musi być zużyta dodatkowa energia, gdyż produkt finalny, jakim jest saletra amonowa, wytwarzany jest w stanie bezwodnym. Dodatkowo kwas ten ulega dalszemu rozcieńczeniu, w czasie gdy przepływa on przez złoża kationitowe, równocześnie część kwasu zostaje wtedy zobojętniona przez wymyty ze złoża kationitowego amoniak. Wartości stopnia rozcieńczenia kwasu siarkowego w czasie regeneracji zestawiono w tab. 3. Reasumując,

Tab. 3. Charakterystyka stopnia rozcieńczenia kwasu siarkowego w przeliczeniu na całe złożo tj. 6,03 dm³ kationitu dla poszczególnych dawek

Dawka val H ₂ SO ₄ /dm ³ kationitu	98% H ₂ SO ₄ dm ³	50% H ₂ SO ₄ dm ³	Ilość dodanej wody w celu otrzymania 50% H ₂ SO ₄ dm ³	Ilość roztworu poregeneracyjnego dm ³	Całkowita ilość wody rozcieńczającej dm ³
1,0	0,163	0,422	0,259	2,7	2,537
1,2	0,199	0,507	0,308	2,7	2,501
1,6	0,265	0,675	0,410	3,0	2,735
2,0	0,326	0,844	0,518	3,3	2,974

stwierdzić należy, że rozcieńczenie powodowane jest przez celowe dodawanie wody do 98% H₂SO₄ celem przygotowania 50% H₂SO₄ oraz przez rozmywanie się na kolumnie kationitowej słupa kwasu na drodze dyfuzji oraz mieszania z wodą. Tak więc wykorzystanie kwasu siarkowego, używanego w procesie wytwarzania saletry amonowej, do regeneracji kationitu związane jest z wprowadzeniem dodatkowej wody do układu wyparnego, co jest zjawiskiem negatywnym. Równocześnie wprowadza się odzyskany amoniak – co jest zjawiskiem pozytywnym.

Biorąc za podstawę ilość oczyszczonych ścieków (V_s), obliczyć można ilość odzyskanego amoniaku (Q_{NH_3}) z następującej relacji:

$$Q_{NH_3} = V_s \times C_s$$

gdzie: C_s – stężenie amoniaku w ściekach surowych.

Z drugiej strony odzysk amoniaku związany jest z wprowadzaniem wody. Z danych zestawionych w tab. 4 wynika, że ilość wody rozcieńczającej rośnie wraz ze wzrostem wielkości dawki użytego do regeneracji kwasu siarkowego. Jednakże, jak to wynika z tab. 4 oraz z tab. 1–2, równolegle rośnie wtedy stężenie wymytego amoniaku i pojemność wymienna kationitu.

W celu jednoznacznego porównania tych wyników ilość wody rozcieńczającej przeliczona zostanie na 1 dm³ oczyszczonych ścieków. Przyjmując, że stężenie amoniaku w ściekach surowych wynosi C_s (val/dm³ ścieku), można obliczyć ilość ścieków oczyszczonych w czasie jednego wyczerpywania z relacji:

Tab. 4. Charakterystyka wpływu dawki użytego do regeneracji kwasu siarkowego na pojemność wymienną kationitu

Dawka val H_2SO_4/dm^3 kationitu	Średnia pojemność wymierna dla serii val/ dm^3 kationitu
1,0	0,63
1,2	0,84
1,6	0,95
2,0	1,11

$$V_w = (6,03 \times q)/(C_s)$$

gdzie: q – pojemność wymienna kationitu wyrażona w val/ dm^3 . Ilości tej równoważne są ilości wody rozcieńczającej podane w tab. 3. Z tych danych można obliczyć ilość wody rozcieńczającej, jaka przypada na 1 dm^3 oczyszczonych ścieków. Uzyskane dane zestawiono w tab. 5.

Największa ilość wody rozcieńczającej przypada na 1 dm^3 oczyszczonych ścieków przy dawce najniższej, tj. 1,0 val H_2SO_4/dm^3 kationitu. Znaczne obniżenie ilości wody rozcieńczającej występuje przy wzroście dawki od 1,0 do 1,2 val H_2SO_4/dm^3 . Natomiast dalszy wzrost dawki przyczynia się tylko do niewielkiego spadku ilości wody rozcieńczającej.

Na podkreślenie zasługuje tutaj to, że dopiero przeprowadzenie pełnej analizy danych pozwala na wyciągnięcie prawidłowych wniosków. Wnioskowanie w oparciu o dane z tab. 3, bez powiązania ich z ilością oczyszczonych ścieków, mogłoby błędnie zasugerować, że z punktu widzenia oszczędności energii (co jest równoważne zminimalizowaniu ilości wody rozcieńczającej) wzrost dawki użytego do regeneracji kwasu siarkowego jest niekorzystny. Tymczasem dane z tab. 5 świadczą, że jest odwrotnie.

Na pewną uwagę zasługuje obecność jonów miedzi w ściekach. Jony te w czasie wyczerpywania bardzo dobrze były zatrzymywane przez złożo kationitowe. Natomiast

Tab. 5. Zestawienie ilości wody rozcieńczającej przypadającej na 1 dm^3 oczyszczonych ścieków dla poszczególnych dawek H_2SO_4

Dawka H_2SO_4 val/ dm^3	Ilość wody rozcieńczającej $dm^3 \cdot C_s$	Przykładowa ilość wody rozcieńczającej dla ścieków o stężeniu 500 mg N_{NH_4}/dm^3 dm^3
1,0	0,668	0,024
1,2	0,494	0,018
1,6	0,477	0,017
2,0	0,444	0,016

w czasie regeneracji dobrze wymywały się razem z amoniakiem. Z przedstawionych danych (ryc. 2–5 i tab. 1–2) wynika, że zawartość siarczanu miedzi w roztworze poregeneracyjnym nie będzie przekraczać wartości 0,1%.

Reasumując należy stwierdzić, że zawartość jonów Cu^{++} w ściekach wydalanych z instalacji syntezy amoniaku nie wpływa na przebieg zarówno wyczerpywania, jak i regeneracji kationitu.

2.2.2. Charakterystyka regeneracji kationitu Amberlite 200 za pomocą 33% kwasu siarkowego

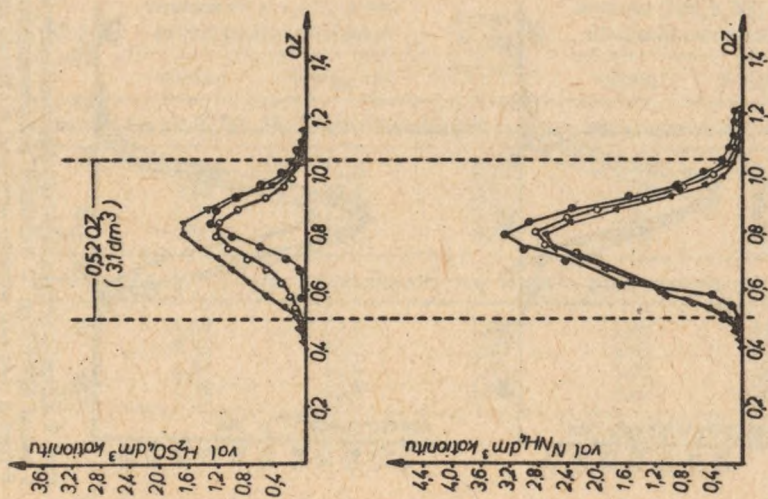
Regenerację kationitu przeprowadzono tłoczając 33% kwas siarkowy i wodę płuczną z szybkością 4 m/h. Zregenerowany kationit wyczerpywano ściekiem o składzie podanym w zestawieniu:

pH	= 11 – 12,
N_{NH_4}	– 700 – 1000 mg/dm ³ ,
SiO_2	– 0,1 – 0,8 mg/dm ³ ,
Cl^-	– 1 – 3 mg/dm ³ ,
innych zanieczyszczeń	– brak.

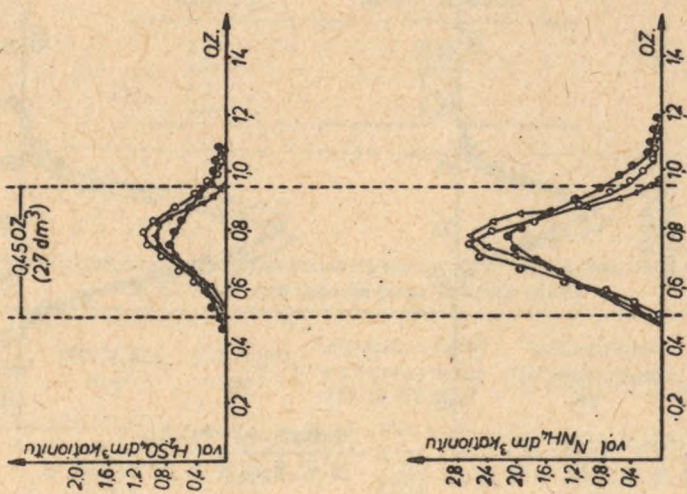
Przeprowadzono cztery serie badań, stosując do regeneracji identyczne dawki kwasu siarkowego jak za pomocą 50% kwasu siarkowego. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 6–7 i przedstawiono na ryc. 6–9. Obliczone w oparciu o nie, pojemności wymienne zestawiono w tab. 8. Ilość dodawanej wody rozcieńczającej w przeliczeniu na jeden cykl regeneracji zestawiono w tab. 9, a w tab. 10 w przeliczeniu na 1 dm³ oczyszczonych ścieków.

Tab. 6. Charakterystyka regeneracji złoża kationitowego za pomocą 33% H_2SO_4 (8,4 n)

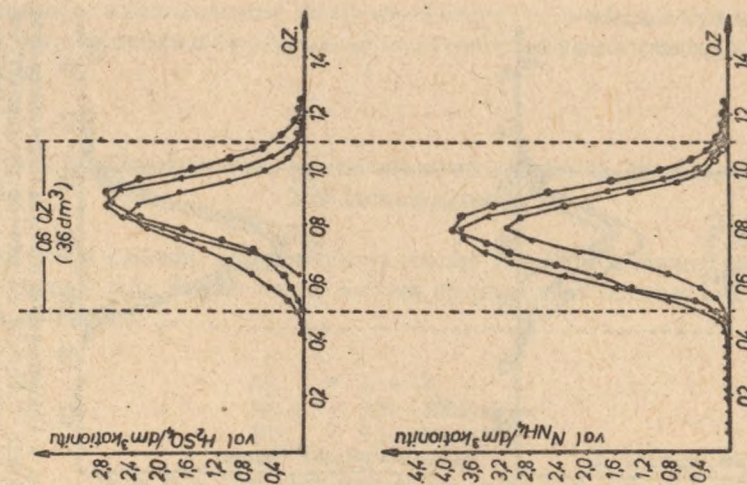
Numer serii	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w roztworze poregeneracyjnym		Stężenie H_2SO_4 val/dm ³	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ po neutralizacji gazowym NH_3	
	val/dm ³	% wag.-obj.		val/dm ³	% wag.-obj.
a) dawka: 1,0 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 2,7 dm ³					
1	1,50	9,9	0,50	2,00	13,2
2	1,50	9,9	0,64	2,14	14,1
3	1,58	10,4	0,55	2,13	14,1
średnie	1,53	10,1	0,56	2,09	13,8
b) dawka: 1,2 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 3,1 dm ³					
1	1,58	10,4	0,61	2,19	14,4
2	1,51	10,0	0,96	2,47	16,3
3	1,75	11,5	0,57	2,32	15,3
średnie	1,61	10,6	0,71	2,32	15,3



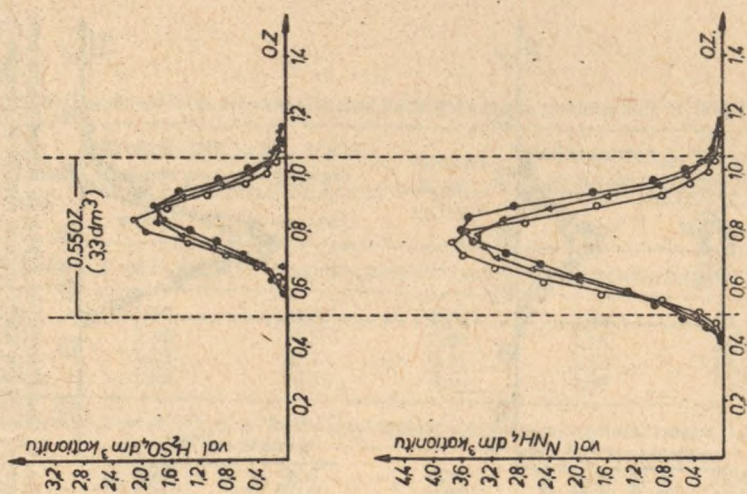
Ryc. 7. Charakterystyka rozkładu stężeń amonowych i kwasu siarkowego w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożeń. Do regeneracji użyto 33% H_2SO_4 w ilości 1,2 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200



Ryc. 6. Charakterystyka rozkładu stężeń jonów amonowych i kwasu siarkowego w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożeń. Do regeneracji użyto 33% H_2SO_4 w ilości 1 val $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ kationitu Amberlite 200



Ryc. 9. Charakterystyka rozkładu stężeń amonowych i kwasu siarkowego w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych. Do regeneracji użyto 33% H_2SO_4 w ilości 2,0 val H_2SO_4/dm^3 kationitu Amberlite 200



Ryc. 8. Charakterystyka rozkładu stężeń amonowych i kwasu siarkowego w roztworze porogeneracyjnym w funkcji objętości wycieku wyrażonej w objętościach złożowych. Do regeneracji użyto 33% H_2SO_4 w ilości 1,6 val H_2SO_4/dm^3 kationitu Amberlite 200

Tab. 7. Charakterystyka regeneracji złoża kationitowego za pomocą 33% H_2SO_4 (8,4 n)

Numer serii	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ w roztworze poregeneracyjnym		Stężenie H_2SO_4 val/dm ³	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ po neutralizacji gazowym NH_3	
	val/dm ³	% wag.-obj.		val/dm ³	% wag.-obj.
a) dawka: 1,6 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego: 3,3 dm ³					
1	1,94	12,8	0,77	2,71	17,9
2	2,06	13,6	0,77	2,83	18,7
3	1,92	12,7	0,79	2,71	17,9
średnie	1,97	13,0	0,78	2,75	18,1
b) dawka: 2,0 val H_2SO_4 /dm ³ kationitu; objętość roztworu poregeneracyjnego 3,6 dm ³					
1	1,84	12,1	1,05	2,89	19,7
2	2,09	13,8	1,27	3,36	22,2
3	1,94	12,8	1,12	3,06	20,2
średnie	1,96	12,9	1,15	3,11	20,5

Tab. 8. Charakterystyka wpływu dawki użytego do regeneracji kwasu siarkowego na pojemność wymienną kationitu

Dawka val H_2SO_4 /dm ³ kationitu	Średnia pojemność wymienna dla serii val/dm ³ kationitu
1,0	0,69
1,2	0,83
1,6	1,08
2,0	1,17

Tab. 9. Charakterystyka stopnia rozcieńczenia kwasu siarkowego w przeliczeniu na całe złożo, tj. 6,03 dm³ kationitu dla poszczególnych dawek

Dawka val H_2SO_4 /dm ³ kationitu	98% H_2SO_4 dm ³	33% H_2SO_4 dm ³	Ilość dodanej wody w celu otrzymania 33% H_2SO_4 dm ³	Ilość roztworu poregeneracyjnego dm ³	Całkowita ilość wody rozcieńczającej dm ³
1,0	0,163	0,713	0,550	2,700	2,537
1,2	0,199	0,856	0,657	3,100	2,901
1,6	0,265	0,141	0,876	3,300	3,035
2,0	0,326	1,426	1,100	3,600	3,274

Tab. 10. Zestawienie ilości wody rozcieńczającej przypadającej na 1 dm³ oczyszczonych ścieków dla poszczególnych dawek H₂SO₄

Dawka H ₂ SO ₄ val/dm ³	Ilość wody rozcieńczającej dm ³ · C _g	Przykładowa ilość wody rozcieńczającej dla ścieków o stężeniu 500 mg N _{NH₄} /dm ³
1,0	0,610	0,022
1,2	0,580	0,021
1,6	0,466	0,017
2,0	0,464	0,017

Reasumując należy stwierdzić, że wraz ze wzrostem dawki użytego do regeneracji 33% kwasu siarkowego maleje ilość wody rozcieńczającej przypadającej na 1 dm³ oczyszczonych ścieków. Oznacza to, że bardziej korzystne są większe dawki kwasu siarkowego. Ilości wody rozcieńczającej, uzyskane przy zastosowaniu do regeneracji 33% kwasu siarkowego są zbliżone do tych, jakie otrzymano przy zastosowaniu do regeneracji 50% kwasu siarkowego.

2.2.3. Charakterystyka wyczerpywania

Nie stwierdzono znaczącego wpływu wielkości dawki użytego do regeneracji kwasu siarkowego na przebieg wyczerpywania. Z uwagi na różnice w zawartości anionów również skład wody otrzymanej po kationitowej instalacji odzyskowej był różny. Różnice te uwidaczniały się w niejednakowej zawartości anionów oraz w tym, że w wodzie uzyskanej z dekarbonizacji ścieków, których skład podano w pkt. 1, występował metanol.

Uwzględniając jednakże to, że kationitowa instalacja odzyskowa służy tylko do usuwania kationów, stwierdzić należy, że w obydwu przypadkach wyczerpywanie przebiegało podobnie, a przeskok jonów amonowych kształtował się na poziomie 3–15 mg N_{NH₄}/dm³.

2.3. Jonitowa instalacja doczyszczająca

Składa się z dwu kolumn połączonych szeregowo: pierwsza wypełniona silnie zasadowym anionitem (Amberlite IRA-900) i druga wypełniona silnie kwaśnym kationitem (Wofatit KPS). Tu następuje ostateczna demineralizacja wody. Praca tej instalacji niczym się nie różni od typowej instalacji do demineralizacji wody. Do regeneracji anionitu stosowano 4% roztwór ługu sodowego, a do regeneracji kationitu 5% roztwór kwasu siarkowego. Regenerację przeprowadzono zgodnie z zaleceniami podanymi w prospektach firmowych producentów używanych jonitów.

Ponieważ demineralizacja wody na jonitach jest problemem dobrze znanym i opisanym w podręcznikach, przeto nie jest celowe zajmowanie się nią szczegółowo. Na pod-

kreślenie natomiast zasługuje to, że z uwagi na wyraźnie mniejszą zawartość kationów w ściekach uzyskanych z kationitowej instalacji odzyskowej, wydajność uzyskanej wody zdemineralizowanej z jednej jednostki złoża kationitowego jest wielokrotnie wyższa od tej, jak by uzyskano otrzymując ją z wody surowej – głębinowej lub powierzchniowej. Dzięki temu w tym samym stopniu zmalało zużycie kwasu siarkowego w przeliczeniu na jednostkę objętości uzyskanej wody zdemineralizowanej. Ponadto możliwe jest zastosowanie do regeneracji kwasu siarkowego, wielokrotnie tańszego od kwasu solnego.

Jeśli chodzi o pracę anionitu, to zaobserwowano wyraźne różnice. W przypadku oczyszczania ścieków o składzie podanym w tab. 1 wydajność wody zdemineralizowanej, a tym samym i zużycie ługu sodowego było podobne do tego, jakie obserwuje się przy demineralizacji wody głębinowej lub powierzchniowej.

Natomiast przy oczyszczaniu ścieków o składzie podanym w zestawieniu w pkt 2.2.2, stwierdzono kilkakrotny wzrost wydajności, a tym samym i zmniejszenie zużycia ługu sodowego.

Reasumując należy stwierdzić, że otrzymanie całkowicie zdemineralizowanej wody ze ścieków wstępnie oczyszczonych na kationitowej instalacji odzyskowej jest łatwiejsze i wiąże się ze znacznie mniejszym zużyciem chemikaliów niż w przypadku otrzymania tej wody z wody głębinowej lub powierzchniowej.

3. EKONOMICZNA OCENA METODY

Biorąc pod uwagę to, że ceny materiałów i chemikaliów dość szybko zmieniają się nie jest celowe przeprowadzanie pełnej analizy ekonomicznej metody. Bardziej słuszne jest natomiast określenie parametrów wyjściowych do takiej oceny. Ponieważ zakład przemysłowy uzyskuje ze ścieków wodę zdemineralizowaną, którą w przeciwnym przypadku otrzymywałby z wody głębinowej lub powierzchniowej. Tym sposobem wybudowanie jonitowej instalacji do oczyszczania ścieków eliminuje konieczność budowy instalacji do produkcji wody zdemineralizowanej i równocześnie eliminuje konieczność budowy instalacji do oczyszczania ścieków metodą biologiczną. Dzięki temu łączne koszty inwestycyjne będą niższe o ok. 50% przy zastosowaniu jonitowej instalacji do oczyszczania ścieków. Również eliminuje się całkowicie robociznę, nakłady materiałowe i energetyczne, jakie należałoby wkładać celem utrzymania w ruchu instalacji do biologicznego oczyszczania ścieków. Nakłady robocizny w celu utrzymania w ruchu jonitowej instalacji do oczyszczania ścieków są porównywalne z tymi, jakie są niezbędne do utrzymania w ruchu konwencjonalnej instalacji jonitowej do produkcji wody zdemineralizowanej z wody głębinowej lub powierzchniowej.

Analizę nakładów materiałowych łatwiej będzie można przeprowadzić traktując odrębnie kationitową instalację odzyskową i instalację doczyszczającą.

W kationitowej instalacji odzyskowej używany kwas siarkowy w całości zawracany jest do produkcji, dodatkowo zawraca się do produkcji odzyskany amoniak. Oznacza to, że biorąc pod uwagę materiały to nic nie traci się, a dodatkowo jeszcze zyskuje. Natomiast wprowadzenie do produkcji odzyskanych koncentratów związane jest z wprowadzeniem do układu wyparnego saletry amonowej dodatkowej ilości wody, co spowoduje

zwiększone zużycie energii. Przykładowo, oczyszczenie 1000 m³ ścieków zawierających 800 mg N_{NH₄}/dm³ prowadzi do odzysku 800 kg N_{NH₄}, i jednocześnie wymaga zużycia dodatkowej ilości energii (przy dawce 2,0 val H₂SO₄/dm³ kationitu) potrzebnej na odparowanie 25,4 m³ wody, gdy do regeneracji stosuje się 50% kwas siarkowy, lub 26,5 m³ wody, gdy do regeneracji stosuje się 33% kwas siarkowy.

Analizując zużycie materiałów w stopniu doczyszczającym stwierdzić należy, że zużycie kwasu będzie niższe aż o 70–80% w stosunku do tego, jaki występowałby przy otrzymaniu wody zdeminielizowanej z wód głębinowych lub powierzchniowych, natomiast zużycie ługu może być również niższe o taką samą wartość – dla ścieków, które nie zawierają anionów, tj. takich, jak np. z zestawienia w pkt. 2.2.2.; albo też może być w przybliżeniu takie samo, jakie wystąpiłoby, gdyby wodę zdeminielizowaną produkowano z wody głębinowej lub powierzchniowej.

Reasumując stwierdzić należy, że zastosowanie przedstawionej wyżej metody jonitowej do oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku nie tylko pozwala na recykulację wody i chemikaliów, co jest istotną zaletą z punktu widzenia ochrony środowiska, ale ponadto przynieść może określony dochód w postaci zaoszczędzonych chemikaliów i zmniejszonych kosztów inwestycyjnych.

Z punktu widzenia ochrony środowiska zaletą metody jest nie tylko wyeliminowanie zrzutów związków azotowych do środowiska, ale także zmniejszenie zrzutu soli, które związane jest ze zmniejszeniem zużycia chemikaliów, jakie używa się przy produkcji wody zdeminielizowanej w konwencjonalny sposób.

*

Składam tą drogą serdeczne podziękowanie Paniom: Ewie Juško, Elżbiecie Rutkowskiej, Danucie Twardowskiej i Zofii Wasińskiej za pomoc przy przygotowywaniu maszynopisu tej pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Popovici N.: Technical Solutions and Technical Advances Made in Romania to Control Environmental Pollution Effects Arising from Fertilizer Plants. ID/WG. 175/18, UNIDO Expert Group Meeting, Helsinki, 26–31 August 1974.
2. Bingham E. C.: Investigations into the Reduction of High Nitrogen Concentrations, 5th, International Water Pollution Research Conference, San Francisco, Cal. July 29, 1970.
3. Bingham E. C.: Closing the Loop – Wastewater. *Env. Sc. and Techn.* 6, nr 8, Aug., 692 (1972).
4. Bingham E. C., Chopra R. C.: A Closed Cycle Water System for Ammonium Nitrate Producers. International Water Conference. The Engineers Society of Western Pennsylvania 32-nd Annual Meeting, Pittsburgh, Pen. Nov. 4 (1971).
5. Bingham E. C.: Fertilizer Maker, *Water Eng.* Nov. (1972), F-4.
6. Pawłowski L.: Odzyskiwanie związków azotowych ze ścieków na jonitach. Praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
7. Barcicki J., Pawłowski L., Winnicki T.: Ion Exchange Methods for Recovery of Ammonia and Water from Waste Water of the Nitrogen Industry, Part I. Conservation and Recycling (w druku).

8. Barcicki J., Pawłowski L., Winnicki T.: Ion Exchange Methods for Recovery of Ammonia and Water from Waste Water of the Nitrogen Industry, Part II, Conservation and Recycling (w druku).
9. Pawłowski L., Barcicki J., Schimmelpfenning Z., Cichocki A., Kuhnke T., Jaros J.: Zgłoszenie patentowe nr P-200 054: Sposób zwiększania wytrzymałości granulek saletry amonowej i jednoczesnego unieszkodliwiania niektórych ścieków.

РЕЗЮМЕ

В данной работе определено ионитовый метод очистки стоков, возникающих в процессе синтеза аммиака. Этот процесс основан на сорбции аммиачных ионов в слое очень кислого катионита, восстановление которого проведено при помощи 50% и 33% раствора серной кислоты. Показано, что полученный во время восстановления концентрат сернокислого аммония можно ввести в процесс продукции аммиачной селитры. Применение этого метода в продукции ведёт к значительным экономическим эффектам.

SUMMARY

In this paper the role of the nitrogen industry in environmental pollution is characterized, and an ion exchange method for purification of wastewater formed in the process of ammonia synthesis is proposed. The process consists of sorption of ammonium ions in the bed of a strong acid cation exchanger and regeneration with 50% and 33% solutions of sulphuric acid. It is shown that the ammonium sulphate obtained during regeneration can be used in the production of saltpetre. Addition of regeneration effluent to saltpetre increases the durability of saltpetre granules. The optimum dose is 1.6 eq H_2SO_4/dm^3 cation exchanger without significant difference in regeneration efficiency between 33% and 50% H_2SO_4 . It appears that this method has considerable economical advantages.

