

ГОДИШНИК НА УНИВЕРСИТЕТА ПО АРХИТЕКТУРА, СТРОИТЕЛСТВО И ГЕОДЕЗИЯ – СОФИЯ

Юбилейна приложна научно-техническа конференция
„65 години Хидротехнически факултет и 15 години немскоезиково обучение”

6–7 ноември 2014
6–7 November 2014

International Jubilee Conference
„65th Anniversary Faculty of Hydraulic Engineering and 15th Anniversary Hydraulic Engineering in German”

ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING AND GEODESY – SOFIA

XLVII ^{том}
vol.

2014

св.
fasc. I-A

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПРОЦЕСА НА ЙОНООБМЕН ПРИ ОТСТРАНЯВАНЕ НА ШЕСТВАЛЕНТЕН ХРОМ ОТ ПОДЗЕМНИ ВОДИ, ПРЕДНАЗНАЧЕНИ ЗА ПИТЕЙНИ НУЖДИ

И. Ангелова¹

Ключови думи: шествалентен хром, природни води, йонообмен, адсорбция

Научна област: водоснабдяване и канализация

РЕЗЮМЕ

В подземните води, използвани за питейно-битово водоснабдяване в над 25 малки населени места в област Плевен е установено постоянно наднормено съдържание на шествалентен хром от естествен произход. Особеностите на пречистването на природните води от Cr(VI) чрез метода йонообмен в колона с неподвижен слой са изследвани в динамични условия с реална вода от с. Божурица, област Плевен. Проследено е изменението на основните качествени показатели на суровата вода от водоизточника след преминаването ѝ през йонообменната колона. Определено е влиянието на времето за контакт, височината на пълнежа и скоростта на потока, третирана вода върху ефекта на задържане на хроматните йони от силноосновна анионообемна смола.

1. Въведение

В последните години силен обществен отзвук предизвика оповестяването на данни за наличие на токсични замърсители във водите, използвани за питейно-битови нужди в България, като арсен и хром (шествалентен). Замърсяване с хром (шествалентен) е регистрирано във водите на област Плевен, област Монтана, област Видин.

¹ Ирина Ангелова, ас., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: irina_ang@abv.bg

Шествалентният хром е класифициран като токсичен за животни и хора и се знае, че е канцерогенен [1]. Максималната допустимата концентрация на общ хром (три и шествалентен) във води, използвани за питейно-битово водоснабдяване в България и ЕС е 0,050 mg/l (50 µg/l) [2, 3].

Методите, приложими за отстраняване на шествалентен хром са химична редукция, електрохимична коагулация, адсорбция, биологично пречистване, йонообмен, мембранни технологии [4, 8].

Заедно с физико-химичните методи, йонообменът става популярен метод, който получава значително внимание в последните години при пречистването на отпадъчни води, замърсени с тежки метали [5, 6, 7]. Редица анионообменни смоли показват висока степен на адсорбция на шествалентен хром под формата на CrO_4^{2-} , като редът им на селективност е $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$. Хроматът (CrO_4^{2-}) – двувалентен анион на хроматната киселина (H_2CrO_4 ; $\text{pK}_1 = 0,08$, $\text{pK}_2 = 6,5$) е доминираща форма на Cr(VI) при рН в границите 7 до 9, което прави процеса йонообмен теоретично подходящ за отстраняването му и от питейни води.

2. Експериментална част

2.1. Методи и материали

2.1.1. Методи за анализ

Анализът на качествените показатели на изследваните води е извършен в лабораторията на водоснабдяване и канализация ЕООД Плевен, акредитирана през 2005 г. Съдържанието на общ, шествалентен и тривалентен хром е определяно в лабораторията на УАСГ съгласно БДС 17.1.4.17-79. Метод за определяне съдържанието на хром (общ, шествалентен и тривалентен), чрез 1% спиртен разтвор на дифенилкарбазид в кисела среда. Концентрациите са определени спектрофотометрично при дължина на вълната 540 nm. Извършвани са контролни измервания на концентрациите на общ и шествалентен хром чрез набор тестове на фирма Hach Lange.

2.1.2. Йонообменни смоли

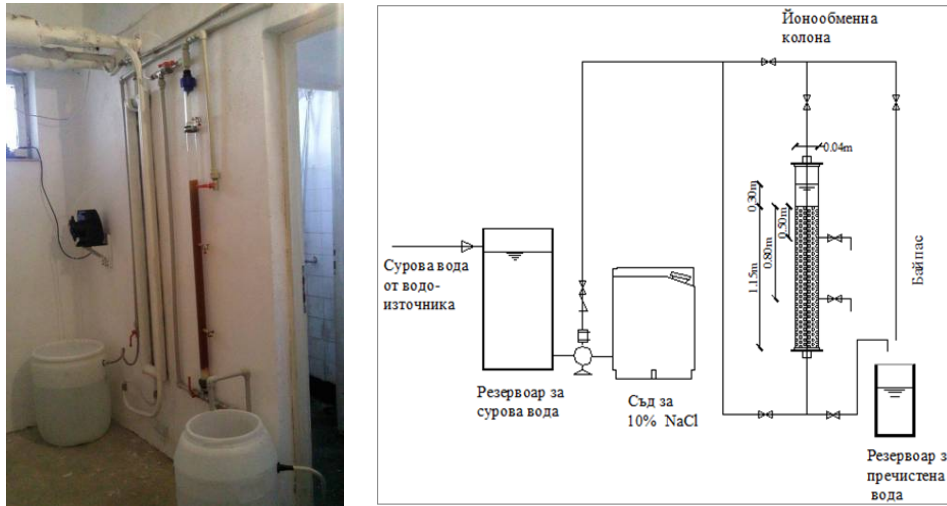
При проведените изследвания за адсорбция на шествалентен хром в динамични условия е използвана силноосновна анионообменна смола **Lewatit MonoPlus M 510** – от гел тип с унифициран размер на частиците.

2.1.3. Моделна инсталация

Йонообменна инсталация за изследване динамиката на процеса на отстраняване на шествалентен хром от реална вода е монтирана на площадката на водоизточника в с. Божурица (фиг. 1). Целта на инсталацията е да провери работата на йонообменните смоли в условия, максимално близки до експлоатационните.

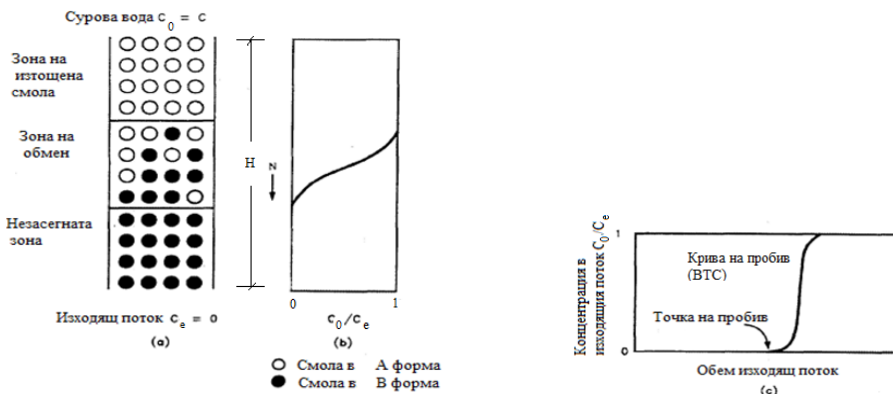
Изградената моделна пилотната инсталация е безнапорна и се състои от йонообменна колона с диаметър $D = 0,04$ m, обща геометрична височина 1,80 m с възможност за пробовземане от три различни пункта, дозаторна помпа с променлив дебит и напор до 1,5 bar, резервоар за сурова вода, резервоар за пречистена вода.

В колоната е зареден филтърен пълнеж силноосновна анионообменна смола Lewatit M510 с обща височина $H = 1,15$ m, защитен воден слой над пълнежа $h = 0,30$ m. Суровата вода протича през филтърния пълнеж с низходящ поток. Периодично са събирани проби от вход колоната, както и от три пробовземни пункта на изхода на колоната до достигане на насищане на йонообменната смола. Дълбочината на пробовземане от трите пункта е както следва: $h_1 = 0,50$ m, $h_2 = 0,80$ m, $h_3 = 1,15$ m.



Фиг. 1. Пилотна йонообменна инсталация в с. Божурица, област Плевен

2.2. Закономерности на динамичните процеси в колоната с неподвижен слой



Фиг. 2. Поведение на йонообменна колоната

a) зона на изтощена смола, обменна зона и незасегнатата зона; в) профил на концентрацията на йон А в течната фаза; с) крива на насищане

Процесът на сорбция на метални йони А от воден разтвор върху неподвижен слой сорбент в В-форма, зареден в йонообменна колоната с височина H (фиг. 2a) е про-

пес на непостоянен масопренос между течната и твърдата фаза. Концентрацията на адсорбираното вещество в двете фази е функция на времето и местоположението на сорбирания йон в обема на твърдата фаза. При предпоставките за опростена адсорбция върху неподвижен слой, адсорбатът с концентрация C се отделя продължително от течната фаза и се акумулира на повърхността на твърдата фаза. Този трансфер продължава от началния момент, в който не се открива йон А в разтвора на изхода на колоната ($C_0/C_e = 0$), докато концентрацията върху твърдата фаза достигне стойност, отговаряща на равновесието на системата, т.е. концентрациите на входящия (C_0) и изходящия поток (C_e) се изравнят. В този случай процесът на адсорбция се нарича процес на насищане ($C_0/C_e = 1$) (фиг. 2b). Моментът на поява на адсорбат в изходящия разтвор в откриваеми концентрации се нарича точка на пробив (фиг. 2c). Графичното изображение на промяната в състава на изходящия поток, в който концентрацията на замърсителя нараства от пробив до насищане, се нарича крива на пробив (breakthrough curve – BTC). Кривите на пробив са основен фактор при математическото моделиране на динамичния процес на адсорбция и формата им се влияе от редица фактори като вида на адсорбцията, кинетиката на процеса и степента на масопренос.

Динамиката на изменение на концентрацията на замърсителя в изходящия поток от колоната (кривата на пробив) зависи от формата, размерите и порьозността на частиците на йонообменната смола, порьозността на леглото, равновесието на йонообменните реакции, кинетиката на масовия трансфер между частиците и разтвора, аксиалната дисперсия на третирания разтвор, височината на колоната, дебита на разтвора и температурата [10].

Информация за ефективността на работата на йонообменната колона дава и показателят време за контакт (Empty Bed Contact Time) – $EBCT$ [h], като

$$EBCT = \frac{BV}{Q_{op}},$$

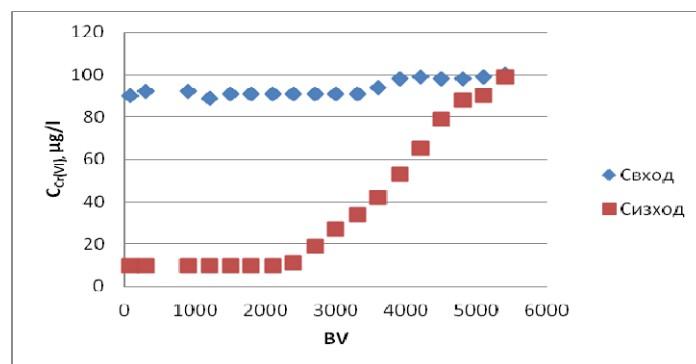
където BV е обем разтвор еквивалентен на обема сорбционен материал в колоната (m^3);

Q_{op} – третирано водно количество през колоната (m^3/h).

Запазването на стойностите на параметъра $EBCT$ еднакви при лабораторни и експлоатационни условия позволява директно използване на получените експериментални резултати в практиката. Оптималните стойности на параметъра се изменят в граници 1,5 до 15 min.

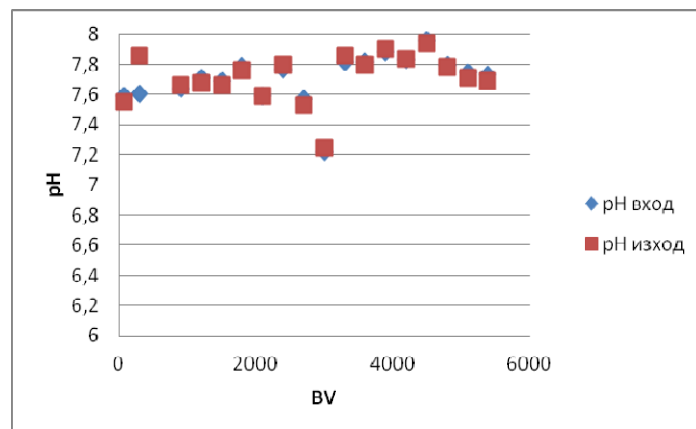
2.3. Изменение на качествените показатели на суровата вода при преминаване през колоната

Изследвано е изменението на основните качествени показатели на суровата вода от водоизточника на с. Божурица като функция на обема вода, преминала през йонообменната колона в BV при следните условия: $Q_{op} = 12,56$ l/h, линейна скорост на протичане на водата през колоната $v = 10$ m/h, $H = 0,80$ m, $1BV = 1$ l, $m = 690$ g.



Фиг. 3. Изменение на остатъчната концентрация на Cr(VI) в третираната вода

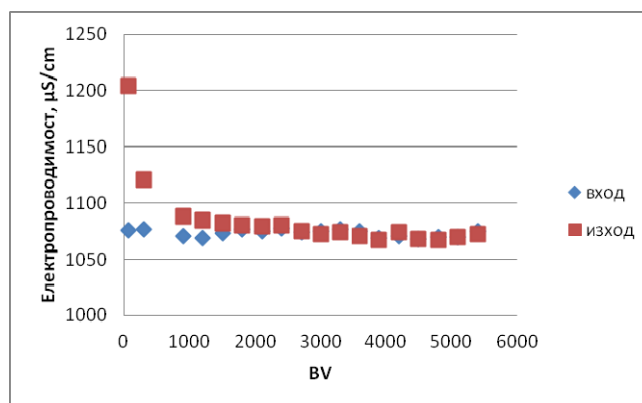
Началните стойности и изменението на остатъчната концентрация на хромати и сулфати, изменението на рН и електропроводимост са представени графично на фиг. 3 до фиг. 6.



Фиг. 4. Изменение на рН на третираната вода след преминаване през колоната

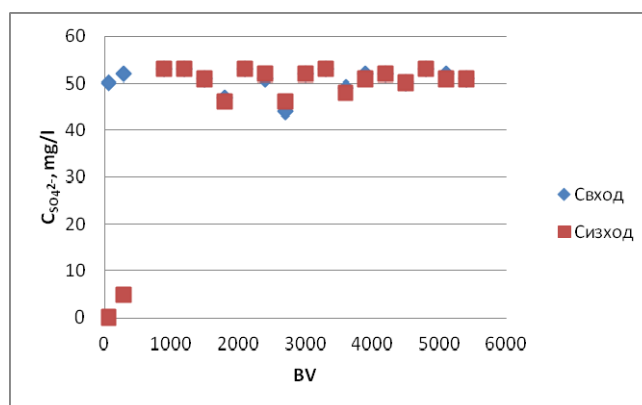
Параметрите на входящия поток се изменят в тесни граници. В разглеждания филтроцикъл началната концентрация на хромати варира от 0,089 до 0,1 mg/l, които съвпадат с данните от периодичния мониторинг на водоизточника, предоставени от ВиК Плевен. Концентрацията на замърсителя на изхода на колоната е под откриваемата стойност за използваните тестове до 192-рия час на експлоатация на колоната. Пробив на шествалентен хром на изхода на колоната е регистриран след протичане на 2400 BV.

Сорбционният капацитет на силноосновния анионит до пробив q (mg/g) е определен спрямо началната концентрация на хромати в суровата вода C_0 (mg/l), обема пречистена вода V (l) и масата на йонита в колоната m (g) чрез уравнението: $q = \frac{C_0 V}{m}$.



Фиг. 5. Изменение на електропроводимостта на третираната вода след преминаване през колоната

Изчисленията показват, че сорбционният капацитет на йонообменната смола е около $0,350 \text{ mg/g} = 350 \text{ µg/g}$.



Фиг. 6. Изменение на остатъчната концентрация сулфати в третираната вода след преминаване през колоната

Границата на максимално допустимата концентрация на хром във водите, предназначени за ПБН съгласно българското законодателство, е достигната след 264 часа работа на инсталацията или 3900 BV. След констатиране на пробив нарастването на концентрацията на шествалентен хром в изходящия поток е сравнително равномерно. Насищане на йонита е достигнато след 432 часа или 5400 BV.

Изменението на pH на водата след преминаването ѝ през йонообменната колона е незначително и дори регистрираното такова не може да се свърже с влиянието на сорбционния процес, а евентуално е резултат от балансирането на свободния въглероден диоксид в почвената вода.

В първите 24 часа от първия цикъл на работа на йонообменната колона показателят електропроводимост е нестабилен – показва силно завишаване на изхода на инсталацията, след което се стабилизира и не се изменя спрямо началните си стойнос-

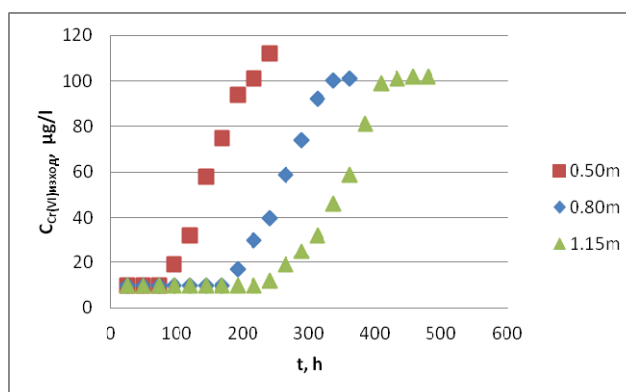
ти. Наблюдаваният процес е вероятно свързан с промивка на йонообменната смола от съдържащите се йони след активацията ѝ от доставчика.

Йонообменната смола показва способност за отстраняване на сулфати, като при първата проба тяхната стойност е под границата на откриване с наличната техника. Капацитетът на смолата за отстраняване на сулфати е напълно изчерпан след 72-ия час на работа на инсталацията за първия цикъл изследвания. Въпреки високия ефект на отстраняване на сулфати в началните часове от пускане на съоръжението, наличието им не възпрепятства отстраняването на шествалентен хром до под границите на откриване.

2.3.1. Влияние на дълбочината на филтърния слой

Влиянието на височината на филтърния пълнеж е изследвано чрез пробовземане от три пункта на йонообменната колона на дълбочина 0,5 m (1 BV = 0,628 l; EBCT 2 min), 0,80 m (1 BV = 1 l; EBCT 3,2 min) и 1,15m (1 BV = 1,44 l; EBCT 4,6 min) при линейна скорост на потока 15 m/h. Резултатите са представени на Фиг. 2.

Получената графика сочи, че в зависимост от височината на филтърния слой пробивът на хромни йони в изходящия поток настъпва след 96, 192 и 220 h за височина на слоя смола 0,50, 0,80 и 1,15 m съответно. Времето на работа на йонообменната колона нараства 2 пъти с увеличаване височината на слоя от 0,5 до 0,80 m, докато с достигането на слоя до 1,15 m времето на работа на колоната до пробив нараства едва с около 14%.

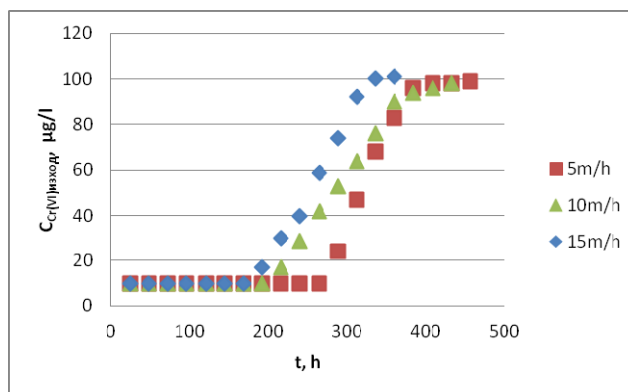


Фиг. 2. Изменение на остатъчната концентрация на Cr(VI) в зависимост от височината на слоя при $v=15$ m/h

2.3.2. Влияние на скоростта на преминаване през филтърния слой

Изменението на остатъчната концентрация на шествалентен хром на изхода на йонообменна колона с височина на запълване $H = 0,80$ m, $1 \text{ BV} = 1$ l, $m = 690$ g е проследено при различни скорости на движение на потока. На Фиг. 3 са представени резултатите от три цикъла на работа на колоната със скорост на протичане на водата 5 (EBCT 9,6 min), 10 (EBCT 4,8 min) и 15 m/h (EBCT 3,2 min). Пробивът на колоната настъпва след 288 h при скорост 5 m/h и след 216 и 192 h при скорост 10 и 15 m/h. Увеличаването на линейната скорост на потока 2 пъти води до скъсяване на работния цикъл на колоната с 25%, а тройното увеличение на скоростта скъсява филтровоцикла с около 33%. Намаляването продължителността на работния цикъл на йонообменната

колона с повишаване на линейната скорост на потока се дължи на скъсеното време за контакт между хроматните йони и адсорбента. Повишаването на скоростта на потока през колоната над определена стойност (10 m/h) има незначителен ефект върху продължителността на работата ѝ.



Фиг. 3. Продължителност на филтроцикъла в зависимост от скоростта на потока при $H = 0,80$ m

3. Заключение

- Анионообменната смола Lewatit M510 е ефективна при отстраняване на хроматни йони от подземни води, предназначени за питейно-битови нужди в динамични условия. Преминаването на суровата вода през йонообменната колона не изменя останалите качества на природната вода (съдържание на сулфати, рН, електропроводимост).
- Времето на работа на йонообменната колона нараства с увеличаване височината на слоя, докато достигане относително постоянна продължителност при височина на слоя над 0,80 m. Препоръчителна височина на пълнежа на йонообменна колона е $H \geq 0,80$ m.
- Увеличаването на линейната скорост на потока води до скъсяване на работния цикъл на колоната, но не влияе върху сорбционния капацитет на йонообменната смола. Препоръчителна линейна скорост на протичане на потока през йонообменна колона е $v \geq 10$ m/h.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Raji, T. S. Anirudhan. Water Res. 32, 1998.
2. WHO Guidelines for drinking-water quality, 2nd Edition, Volume. 2. World Health Organization, Geneva, 1996.
3. Наредба №9 от 16.03.2001 г. за качества на водата, предназначена за питейно – битови нужди, МЗ, МРРБ и МОСВ.

4. Elisabeth L. Hawley, Rula A. Deeb, Michael C. Kavanaugh and James Jacobs R.G. Treatment Technologies for Chromium(VI) Page 273, 2004.
5. S. Rengaraj, Cheol Kyun Joo, Younghun Kim, Jongheop Yi. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchangeresins: 1200H, 1500H and IRN97H, 2003.
6. L. Rafati, A. H. Mahvi, A.R. Asgari, S. S. Hosseini. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin, 2009.
7. Jaeshin Kim, Mark M. Benjamin. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal; Water Research 38 (2004) 2053–2062.
8. Brandhuber, P., Frey M., McGuire M., Chao P., Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., Banerjee K. Low Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation, AWWA RF, 2004.
9. AwwaRF&City of Glendale Water and Power, Hexavalent chromium removal using anion exchange and reduction with coagulation and filtration, 2007.
10. Dobre, T., Calota L., Parvulescu O., Iavorschi G. Use of experimental breakthrough curves for ion exchange process optimization; UPI Sci Bull, Vol 68 №4, 2006.

ASPECTS OF HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL FROM DRINKING WATER BY FIXED BED ION EXCHANGE COLUMN

I. Angelova¹

Keywords: hexavalent chromium, drinking water, ion exchange, adsorption

Research area: water supply and sewerage

ABSTRACT

Permanent concentrations of hexavalent chromium of natural origin above the maximum contaminant level are detected in the potable water of more than 25 small villages in the region of Pleven. Aspects of hexavalent chromium removal from the drinking water of the village of Bozhuritsa, Pleven Region are determined using fixed bed ion exchange column. The changes in raw water quality after its passage through the ion exchange column are observed. The influence of contact time, height of the exchanger bed and flow linear velocity on the chromium removal by strong base anion exchange resin are investigated.

¹ Irina Angelova, Asst. Prof., Dep. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: irina_ang@abv.bg

