

ІОНООБМІННЕ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ НІТРАТІВ

Гомеля М.Д, Трус І.М., Петриченко А.І., Шаблій Т.О.
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут»

В роботі визначено ефективність вилучення із води нітратів при застосуванні іонообмінних методів. Встановлено ефективність високо- та низькоосновних аніонітів, які застосовували для вилучення з води нітратів. Розроблено методи ефективної регенерації аніонітів з отриманням продуктів, що придатні для подальшого використання.

Ключові слова: нітрати, аніоніт, сорбція, регенерація, повна обмінна динамічна ємність.

В работе определена эффективность удаления из воды нитратов при применении ионообменных методов. Установлена эффективность высоко- и низкоосновных анионитов, которые применяли для извлечения из воды нитратов. Разработаны методы эффективной регенерации анионитов с получением продуктов, пригодных для дальнейшего использования.

Ключевые слова: нитраты, анионит, сорбция, регенерация, полная обменная динамическая емкость.

This paper presents the results of the efficiency of ion exchange removal of nitrates from water. The efficiency of high and low basic anion exchange resins for nitrate removal was determined. Develop regeneration methods of anion exchange resins for produce products suitable for consumption.

Key words: nitrate, anion exchange resins, sorption, regeneration, total dynamic exchange capacity.

Постановка проблеми. Забруднення водного басейну є досить важливою екологічною проблемою, що на даний момент набуває все більшого значення. В промислових регіонах населення споживає воду з досить високим рівнем солей. Внаслідок антропогенного впливу значна кількість водойм має високий рівень мінералізації, найбільшого негативного впливу зазнають маловодні річки. Однією з досить серйозних проблем, що потребують негайного вирішення є забруднення води нітратами внаслідок як антропогенних, так і

природних факторів [1, 2]. Оскільки нітрати досить широко використовуються в якості мінеральних добрив у сільському господарстві, то підприємства по виробництву азотних добрив є одними з найбільших забруднювачів. Велика кількість нітратів потрапляє в водойми при скиді очищених комунально-побутових стічних вод. Нітрати ускладнюють проблему водозабезпечення населення якісною водою внаслідок перевищення допустимого рівня. Також високі концентрації даних забруднювачів призводять до значного негативного впливу на поверхневі водойми, оскільки вони призводять до посилення евтрофікації водойм, що викликає порушення процесів розвитку існуючих біоценозів та зміну параметрів екосистеми.

Аналіз попередніх досліджень. Існуючі на сьогодні методи очищення води мають ряд недоліків. Зокрема, слід відмітити, що біологічний розклад нітратів проходить досить повільно, до того ж даний метод має обмеження при застосуванні для питної води, оскільки відбувається бактеріальне забруднення води [3]. При електрохімічному відновленні нітратів [4] відбувається їх розклад з утворенням токсичних речовин – нітритів та аміаку, до того ж даний метод є досить енергозатратним. Перешкодою для широкого впровадження баромембранних методів є високі вимоги до попередньої підготовки води та невирішеність умов ефективної переробки концентратів, що при цьому утворюються [3]. Тому досить перспективним методом очищення води від нітратів є іонний обмін, оскільки він є досить простим та недорогим способом, до якого не висуваються жорсткі умови попередньої підготовки води [5]. Але невирішеними є питання ефективної регенерації іонітів та переробки елюатів.

Мета роботи. Вивчення процесів очищення води від нітратів на високо- та низькоосновних аніонітах, а також визначення умов їх ефективної регенерації та способів утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів в складі добрив.

Викладення основного матеріалу. Процеси очищення води від нітратів вивчали при використанні високоосновного аніоніту АВ-17-8 в Cl^- і SO_4^{2-} формах та низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon WBA в Cl^- формі. Як середовище використовували модельні розчини.

Розчин пропускали через аніоніти об'ємом 10 см^3 , при цьому витрата води становила – $10\text{-}15 \text{ см}^3/\text{хв}$ (швидкість фільтрування – $2,12\text{-}3,18 \text{ м/год}$).

При проведенні регенерації відбирали проби по 10 см³. Витрата регенераційного розчину становить 1-2 см³/хв. (швидкість фільтрування – 0,2-0,4 м/год).

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЕ) іоніту визначали за формулою (1), виходячи з маси сорбованих іонів на аніоніті:

$$ПОДЕ = \frac{\sum(C_{поч} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (1)$$

де $C_{поч}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³, C_i – концентрація іонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³, V_n – об'єм проби, см³, V_i – об'єм іоніту, см³.

Ступінь регенерації іоніту після пропускання n проб регенераційного розчину розраховували за формулою (2) як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^d}{M_c} \cdot 100\% \quad (2)$$

де M_i^d – кількість десорбованих іонів з і-тою пробією регенераційного розчину, мг-екв/дм³; M_c – кількість сорбованих іонів, мг-екв/дм³.

Концентрація нітратів в стічній воді може бути на рівні 1 мг-екв/дм³. Але при такій низькій концентрації нітратів у воді досить складно визначити обмінну ємність іоніту, оскільки тривалість дослідів суттєво збільшується при пропусканні таких великих об'ємів води. Тому в роботі були використані модельні розчини із вмістом нітратів 2,7÷38,7 мг-екв/дм³, результати сорбції представлені на рисунках 1-3.

При використанні низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA в СГ формі для сорбції нітратів з концентрацією 3,2 мг-екв/дм³ було встановлено, що ПОДЕ становить 1,014 г-екв/дм³, що є цілком задовільним показником (рис.1).

Як видно з рисунку 2, при концентрації нітратів 3,2 мг-екв/дм³ аніоніт АВ-17-8 в СГ формі мав повну обмінну динамічну ємність на рівні 1,027 г-екв/дм³, а в SO₄²⁻ формі 0,992 г-екв/дм³. Це можна пояснити вищою селективністю іоніту по сульфатах, в порівнянні з хлоридами.

При використанні насичених розчинів з концентрацією NaNO₃ 38,7 мг-екв/дм³ повна обмінна динамічна ємність для високоосновного аніоніту сягала 2,048 г-екв/дм³, для низькоосновного - 1,733 г-екв/дм³. Тобто різниця в значеннях ПОДЕ більш суттєва, ніж при використанні даних аніонітів для сорбції з розведених розчинів В даних умовах високі обмінні ємності аніонітів при сорбції нітратів з концентрованих

розчинів обумовлені надеквівалентною сорбцією. Це явище не має суттєвого значення, так як реальною є перспектива використання аніонітів для сорбції нітратів з розведених розчинів. При цьому досягнення значення робочої ємності аніонітів по нітратах на рівні $0,8 \div 0,9$ г-екв/дм³ може бути цілком задовільним результатом.

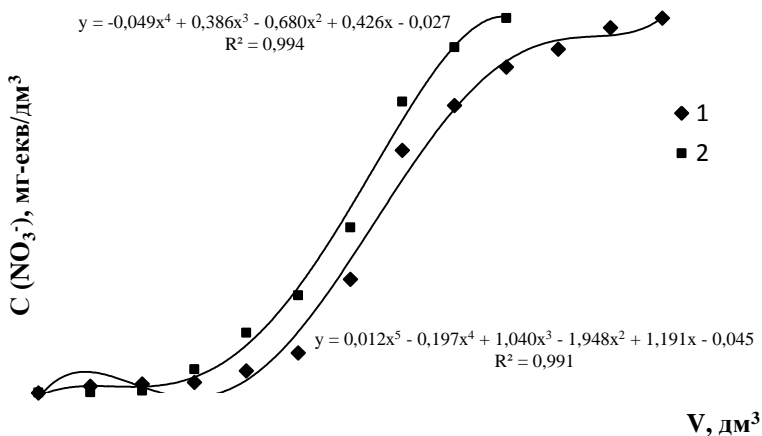


Рисунок 1 – Вихідні криві сорбції нітратів на аніонітах АВ-17-8 (1) та Dowex Maraton WBA (2) ($V_i=10$ см³) в Cl⁻ формі при фільтруванні розчинів NaNO₃ з концентрацією 3,2 мг-екв/дм³

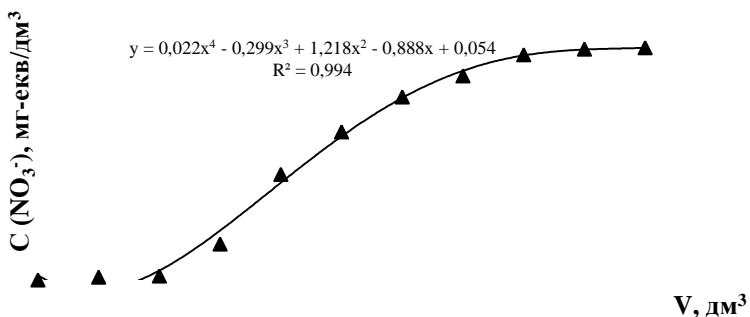


Рисунок 2 – Залежність сорбції нітратів на аніоніті АВ-17-8 в SO₄²⁻ формі при фільтруванні розчину NaNO₃ з концентрацією 2,7 мг-екв/дм³ при об'ємі іоніту 10 см³

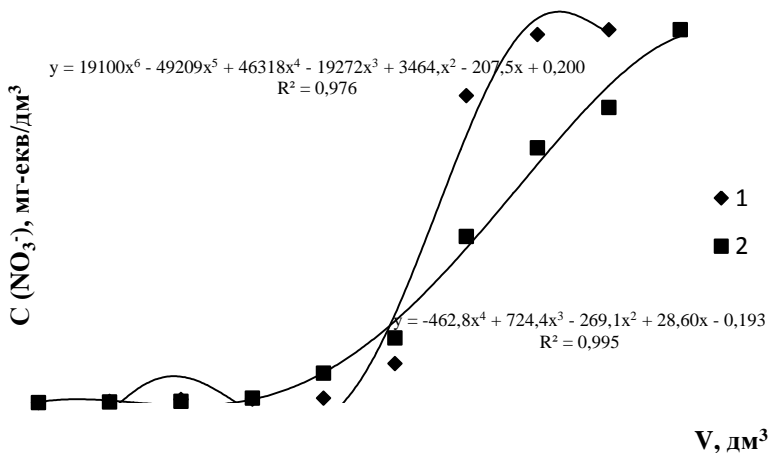


Рисунок 3 – Вихідні криві сорбції нітратів на аніонітах АВ-17-8 (1) та Dowex Maraton WBA (2) ($V_i=10 \text{ см}^3$) в СГ -формі при фільтруванні розчинів NaNO_3 з концентрацією $38,7 \text{ мг-екв/дм}^3$

Проте, відносно ефективного вилучення нітратів з води на аніонітах не забезпечує повне вирішення задачі виділення нітратів з води з отриманням корисних продуктів.

При проведенні регенерації аніоніту АВ-17-8 використовували розчини хлориду і сульфату амонію, хлориду та карбонату калію. Вибір даних реагентів пояснюється тим, що в процесі регенерації утворюються нітрат амонію чи калію, які є мінеральними добривами і яким можна легко знайти застосування. При використанні сульфатів регенерація проходить досить неефективно. Найкращі результати отримано при використанні хлоридів, при цьому ефективність регенерації підвищується при збільшенні концентрації регенераційних розчинів. Але надлишок хлоридів у регенераційному розчині ускладнює можливість використання таких розчинів, як мінеральних добрив.

Функціональні групи низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA при $\text{pH} > 10$ переходять в недисоційовану форму, тому аніони легко десорбуються. Цим можна пояснити досить високий ступінь регенерації даного аніоніту при використанні розчинів карбонату калію, аміаку і хлориду амонію. Найбільш ефективним регенераційним розчином виявився аміак: при його концентрації $1,5 \text{ г-екв/дм}^3$ ступінь регенерації при $q_n=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ сягав 90% , а при $q_n=10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ – 97% . Одним із способів переробки даного регенераційного розчину є

електрохімічна переробка, що дозволяє відділити надлишок аміаку або ж отримати розчини аміаку та азотної кислоти. Але даний процес має значний недолік, оскільки низькоосновний аніоніт не сорбує нітрати в основній формі внаслідок підлужнення розчину. Тому для вирішення цієї проблеми і забезпечення ефективної сорбції нітратів з розчину аніоніт необхідно обробляти соляною кислотою для переведення його в Cl^- -форму.

Висновок. Таким чином в результаті проведених досліджень по вилученню з води нітратів показано, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт Dowex Maraton WBA забезпечують ступінь вилучення нітратів на рівні 90 %. Встановлено, що ефективність сорбції високоосновного аніоніту вище в хлоридній формі, ніж в сульфатній формі, а низькоосновний аніоніт краще сорбує нітрати в хлоридній формі, в основній формі сорбція нітратів не відбувається. При проведенні регенерації було встановлено, що ефективність регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 вища при використанні розчинів хлоридів і зростає із підвищенням концентрації регенераційних розчинів. Ефективність регенерації низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA найкраще проходить при використанні основних розчинів – карбонату калію та аміаку.

1. Singleton Michael J. Tracking sources of unsaturated zone and groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotopes at the Hanford Site, Washington / Michael J. Singleton, Katharine N. Woods, Mark E. Conrad, Donald J. Depaolo, P. Evan Dresel // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – 39, № 10. – P. 3563–3570.

2. Piatek K.B. Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate / Kathryn B. Piatek, Myron J. Mitchell, Steven R. Silva, Carol Kendal // *Water, Air, and Soil Pollut.* – 2005. – 165, № 1–4. – P. 13–35.

3. Иевлева О.С. Методы удаления нитратов из природных и питьевых вод / О.С. Иевлева, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2006. – 28, № 3. – С. 256–273.

4. Polatides C. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis / C. Polatides, M. Dortsiou, G. Kyriacou // *Electrochim. acta.* – 2005. – 50, № 25–26. – P. 5237–5241.

5. Mackiewicz J. Usowanie azotanow z wod podziemnych na selektywnych zywicach anionowymiennych IONAC / Jolanta Mackiewicz, Andzey Dzibek // *Ochr. srod.* – 2005. - №4. – С.45-47.