

Визначено ефективність іонообмінного виділення нітратів із очищених комунально-побутових стоків. Встановлено ємність аніонітів по нітратах в залежності від концентрації розчинів

Ключові слова: нітрати, високоосновний аніоніт, низькоосновний аніоніт, комунально-побутові стоки

Определена эффективность ионообменного удаления нитратов из очищенных коммунально-бытовых стоков. Установлена емкость анионитов по нитратах в зависимости от концентрации растворов

Ключевые слова: нитраты, высокоосновный анионит, низкоосновный анионит, коммунально-бытовые стоки

The effectiveness of ion exchange nitrate discharge from the treated municipal wastewater has been determined. There has been established the capacity of anion-exchange resin for nitrate-ions depending on the concentration of solutions

Keywords: nitrates, high-basic anion-exchange resin, low-basic anion-exchange resin, municipal and household wastewater

ВИЛУЧЕННЯ НІТРАТІВ ІЗ ОЧИЩЕНИХ КОМУНАЛЬНО-ПОБУТОВИХ СТИЧНИХ ВОД

М. Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
Кафедра екології та технології рослинних полімерів*
Контактний тел. (044) 236-60-83
E-mail: m.gomelya@kpi.ua

О. П. Чеверда

Магістрант
Кафедра екології та технології рослинних полімерів*
Контактний тел.: +380932613255
E-mail: olga_cheverda@ukr.net

Т. О. Шаблій

Кандидат технічних наук, доцент
*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, корп. №4, м. Київ, Україна, 03056
Контактний тел. (044) 236-60-83
E-mail: tania1@voliacable.com

1. Вступ

Нітрати відносяться до речовин з відносно високою токсичністю для теплокровних. Вони широко використовуються, як мінеральні добрива в сільсько-господарстві. Тому підприємства по виробництву азотних добрив є досить поширеними та потужними. На 1980 рік світове виробництво нітрату амонію сягало 14 млн. т/рік в перерахунку на азот [1].

З іншої сторони, при попаданні нітратів разом з фосфатами в природні водойми відбувається порушення процесів розвитку існуючих біоценозів внаслідок інтенсифікації евтрофікації водойм. Даний процес супроводжується масовим відмиранням біоти та зміною параметрів екосистем. Накопичення нітратів у водних об'єктах призводить до перевищення допустимого рівня їх концентрацій в джерелах питного водопостачання.

Слід відмітити, що значна кількість нітратів скидається із очищеними комунально-побутовими стічними водами. Концентрація нітратів в даних водах коливається від 30 до 60 мг/дм³. Так, при скиді протягом доби Бортницькою станцією аерації (м. Київ) приблизно 1500 тис. м³ очищених міських стоків в Дніпро попадає близько 60 т нітратів при середній концентрації 40 мг/дм³. Це лише стоки одного міста. Якщо організувати ефек-

тивне вилучення нітратів із стічних вод можна різко скоротити скид біогенних елементів, що спричинюють евтрофікацію, у водойми та вилучати значну кількість корисних продуктів.

В даному випадку використання баромембранних методів вилучення нітратів [2] малоефективне, як і електрохімічні методи [2, 3, 4], через енергозатратність, високі вимоги до попереднього очищення води та складність переробки концентратів. Малоефективним є і адсорбційне вилучення нітратів [5]. Очевидно, що найбільш перспективними методами вилучення нітратів із стічних вод, їх концентрування є іонообмінні методи [2, 6], які характеризуються надійністю, простотою, невибагливістю до попередньої обробки води.

Метою роботи було вивчення процесів вилучення нітратів із стічних вод та модельних розчинів, визначення ємності аніонітів АВ-17-8 та Dowex Maraton WBA в хлоридній, сульфатній та основній формах по нітрат-аніонах в залежності від концентрації розчину, визначення ефективності застосування розчинів хлориду та сульфату амонію, хлориду та карбонату калію, аміаку при регенерації іонітів, визначення основних параметрів іонообмінного процесу вилучення нітратів із комунально-побутових стоків після біохімічного очищення.

2. Методи та результати досліджень

В роботі було використано очищену стічну воду з Бортницької станції аерації з наступними характеристиками: pH=7,22; щільний залишок 572 мг/дм³; [Cl⁻]=70,9 мг/дм³; [SO₄²⁻]=47,2 мг/дм³; [PO₄³⁻]=1,75 мг/дм³; [NH₄⁺]=2,03 мг/дм³; [NO₃⁻]=58,0 мг/дм³; [NO₂⁻]=0,86 мг/дм³; [O₂]=4,32 мг/дм³; ХСК=46,6 мг/дм³; концентрація змулених речовин складала 12,9 мг/дм³. Крім того, були використані модельні розчини NaNO₃ з концентрацією по NO₃⁻ 200÷2400 мг/дм³, розчини хлориду, сульфату амонію, хлориду, карбонату калію, аміаку з концентраціями 1,5÷2,5 г-екв/дм³. Як аніони використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт Dowex Maraton WBA. Об'єм іоніту був 10 або 20 см³, витрата розчину при очищенні 10÷15 см³/хв., при регенерації 1÷2 см³/хв.

Як видно з рисунку 1, обидва використані аніоніти забезпечують ефективне вилучення нітратів із стічної води, в якій концентрація нітратів сягала 58 мг/дм³, а концентрація сульфатів складала 47,2 мг/дм³ при концентрації хлоридів 70,9 мг/дм³. За даних умов аніоніт АВ-17-8 забезпечував ступінь вилучення на рівні близько 92 %, а аніоніт Dowex Maraton WBA на рівні приблизно 89 %. При цьому сумарна концентрація хлоридів та сульфатів сягала 2,98 г-екв/дм³ при концентрації нітратів всього 0,94 г-екв/дм³. Тобто концентрація хлоридів та сульфатів в еквівалентній кількості більш як у 3 рази перевищувала концентрацію нітратів. Очевидно, що дані аніоніти є більш селективними по нітратах, як по хлоридах та сульфатах. Це пов'язано з високою гідратацією сульфат- та хлорид-аніонів та більшим іонним радіусом нітрат-аніонів, в порівнянні з хлоридами.

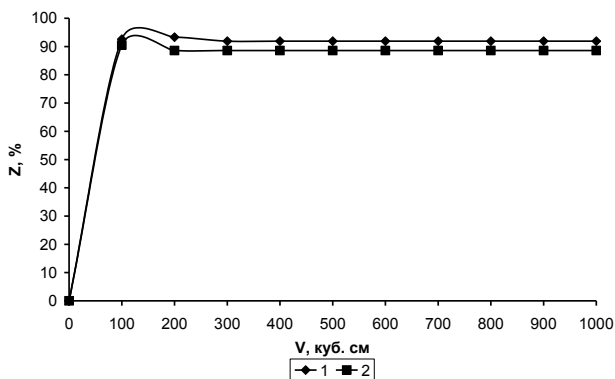


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення нітратів із стічної води Бортницької станції аерації ([Cl⁻]=70,9 мг/дм³; [SO₄²⁻]=47,2 мг/дм³; [PO₄³⁻]=1,75 мг/дм³; [NO₃⁻]=58,0 мг/дм³) при фільтруванні через аніоніти АВ-17-8 (1) та Dowex Maraton WBA (2) (V_і=20 см³) в Cl⁻ -формі від пропущеного об'єму розчину

Визначити обмінну ємність іоніту по нітратах в даному випадку складно в зв'язку з низькою концентрацією нітратів у воді. Це зумовлює великі об'єми очищеної води та призводить до збільшення тривалості дослідів. Тому для визначення ємності аніонітів по нітратах використали модельні розчини із вмістом нітратів 200÷2400 мг/дм³ (рис. 2, рис. 3).

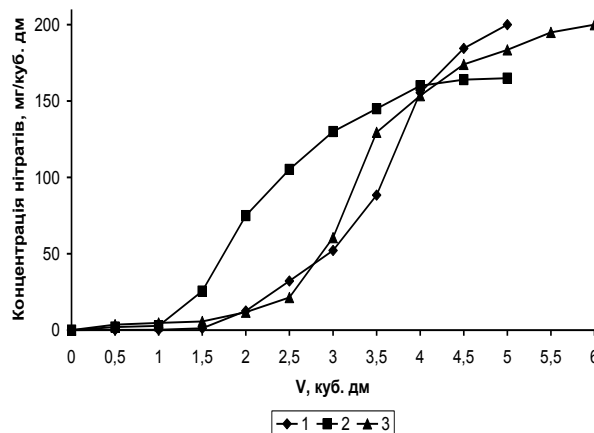


Рис. 2. Вихідні криві сорбції нітратів на аніонітах АВ-17-8 (1, 2) та Dowex Maraton WBA (3) (V_і=10 см³) в Cl⁻ (1, 3) та SO₄²⁻ (2) формах при фільтруванні розчинів NaNO₃ з концентрацією 200 мг/дм³ (ПОДЄ₁=1,027 г-екв/дм³; ПОДЄ₂=0,992 г-екв/дм³; ПОДЄ₃=1,014 г-екв/дм³)

Як видно з рисунку 2, при концентрації нітратів 200 мг/дм³ аніоніт АВ-17-8 мав повну обмінну динамічну ємність на рівні 1,027 г-екв/дм³ в Cl⁻ -формі та 0,992 г-екв/дм³ в SO₄²⁻ -формі. Це пов'язано з вищою селективністю іоніту по сульфатах, в порівнянні з хлоридами. За даних умов повна обмінна динамічна ємність аніоніту Dowex Maraton WBA сягала 1,014 г-екв/дм³, що є цілком задовільним показником.

Якщо при вилученні нітратів з розведених розчинів обмінні ємності високоосновного та низькоосновного аніонітів були майже однаковими, то при використанні насичених розчинів вони відрізнялись (рис. 3).

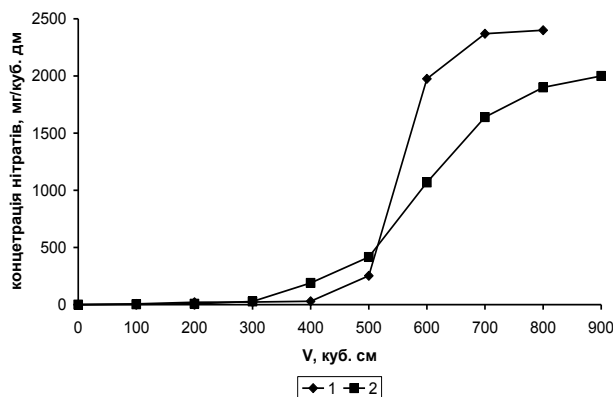


Рис. 3. Вихідні криві сорбції нітратів на аніонітах АВ-17-8 (1) та Dowex Maraton WBA (2) (V_і=10 см³) в Cl⁻ -формі при фільтруванні розчинів NaNO₃ з концентраціями 2400 мг/дм³ (1) та 2000 мг/дм³ (2) (ПОДЄ₁=2,084 г-екв/дм³; ПОДЄ₂=1,733 г-екв/дм³)

Так, при сорбції нітратів з концентрованих розчинів повна обмінна динамічна ємність для високоосновного аніоніту сягала 2,048 г-екв/дм³, а для низькоосновного - 1,733 г-екв/дм³. В даних умовах високі обмінні ємності аніонітів 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 значен-

ня робочої ємності аніонітів по нітратах на рівні $0,8 \pm 0,9$ г-екв/дм³ може бути цілком задовільним результатом.

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

Результати по ефективності регенерації аніоніту АВ-17-8 розчинами хлориду та сульфату амонію, хлориду та карбонату калію приведено на рисунку 4. Вибір саме таких розчинів для регенерації обумовлений тим, що в процесі регенерації утворюються нітрат амонію або калію, які є мінеральними добривами і яким можна легко знайти застосування. Особливо, якщо врахувати, що останнім часом все ширше застосовуються рідкі добрива.

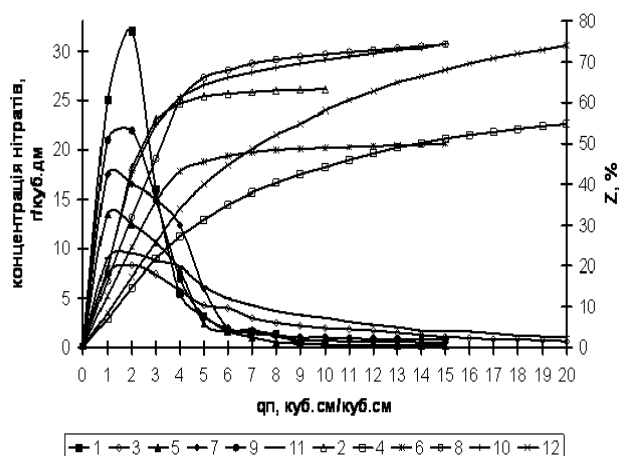


Рис. 4. Вплив питомої витрати регенераційних розчинів ($q_p, \text{см}^3/\text{см}^3$) хлориду амонію ($[\text{Cl}^-]=1,9$ г-екв/дм³ (1,2)), сульфату амонію ($[\text{SO}_4^{2-}]=1,5$ г-екв/дм³ (3,4)), хлориду калію ($[\text{Cl}^-]=1,5$ г-екв/дм³ (5,6)), 2,0 г-екв/дм³ (7,8), 2,5 г-екв/дм³ (9,10)), карбонату калію ($[\text{CO}_3^{2-}]=1,5$ г-екв/дм³ (11,12)) на вихідну концентрацію нітратів (1, 3, 5, 7, 9, 11) та ступінь регенерації, Z, % (2, 4, 6, 8, 10, 12) аніоніту АВ-17-8 в NO_3^- - формі.

Однак, як видно з рисунку 4, при використанні розчинів хлоридів, сульфатів та карбонатів з концентрацією аніонів 1,5 г-екв/дм³ ефективність регенерації невисока. При питомій витраті регенераційного розчину 5 об'ємів на 1 об'єм іоніту ступінь регенерації сягав 31-45 %. Крайні результати отримано при використанні хлоридів, найнижчі результати отримано при використанні сульфатів. Очевидно, вища ефективність розчину карбонату калію при регенерації аніоніту в порівнянні із розчином сульфату амонію обумовлена частковим гідролізом карбонату калію і підлуженням середовища.

Суттєво ефективність регенерації зростає при підвищенні концентрації регенераційних розчинів. Так, при підвищенні концентрації розчинів до 2,0 г-екв/дм³ ступінь регенерації сягав 61-66 % при питомій витраті регенераційного розчину 5 об'ємів на 1 об'єм іоніту. Недоліком процесу є те, що надлишок хлоридів у регенераційному розчині в порівнянні з нітратами сягав 75-90 %. Це ставить під сумнів можливість використання таких розчинів, як мінеральних добрив.

Кращі результати отримано при регенерації низькоосновного аніоніту (рис. 5). Особливістю такого аніоніту є те, що він легко регенерується в лужному середовищі, так як при $\text{pH} > 10$ його функціональні групи переходять в недисоційовану форму, а тому аніони легко десорбуються.

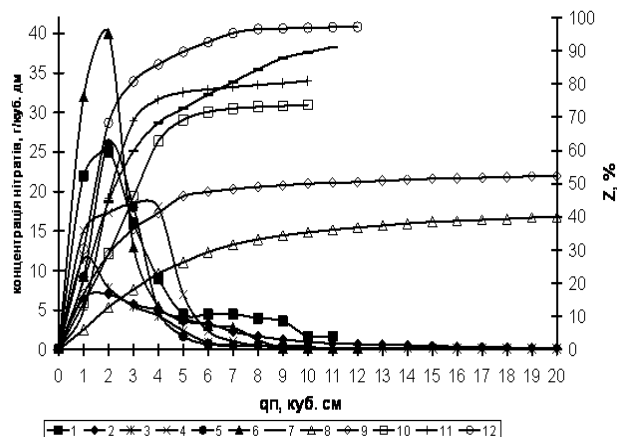


Рис. 5. Залежність концентрації нітратів (1, 2, 3, 4, 5, 6) та ступеню регенерації (7, 8, 9, 10, 11, 12) низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA в NO_3^- - формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) від питомої витрати регенераційних розчинів ($q_p, \text{см}^3/\text{см}^3$) хлориду амонію ($[\text{Cl}^-]=1,9$ г-екв/дм³ (1,7)), сульфату амонію ($[\text{SO}_4^{2-}]=1,5$ г-екв/дм³ (2,8)), хлориду калію ($[\text{Cl}^-]=1,5$ г-екв/дм³ (3,9)), карбонату калію ($[\text{CO}_3^{2-}]=1,5$ г-екв/дм³ (4,10), 2,0 г-екв/дм³ (5,11)), аміаку ($[\text{OH}^-]=1,5$ г-екв/дм³ (6,12)).

Проте, як видно з рисунку 5, аніоніт Dowex Maraton WBA добре регенерується не лише розчинами карбонату калію та аміаку, але й розчином хлориду амонію. Але це обумовлено, в першу чергу, високою концентрацією хлориду амонію в регенераційному розчині (1,9 г-екв/дм³). При цьому при $q_p=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь регенерації сягав 72,6 %, тоді як при концентрації хлоридів та сульфатів в регенераційному розчині на рівні 1,5 г-екв/дм³ при $q_p=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступені регенерації сягали відповідно 46 та 26 %. При застосуванні карбонату калію, як і очікувалося, ступінь регенерації іоніту сягав 69 % при $q_p=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ при концентрації реагенту 1,5 г-екв/дм³ і 78 % при концентрації 2,0 г-екв/дм³.

Найефективнішим реагентом для регенерації низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA був розчин аміаку. При концентрації аміаку 1,5 г-екв/дм³ ступінь регенерації при $q_p=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ сягав 90 %, а при $q_p=10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ – 97 %.

При цьому слід відмітити, що надлишок аміаку можна відігнати, а можна нейтралізувати азотною кислотою. При проведенні електролізу відпрацьованого регенераційного розчину можна відділити надлишок аміаку, а можна отримати розчини аміаку та азотної кислоти. Тому даний реагент можна розглядати як перспективний при регенерації низькоосновних аніонітів в нітратній формі.

Недоліком процесу є те, що низькоосновний аніоніт в основній формі не сорбує нітрати ні з модельного розчину нітрату натрію, ні із стічної води. Причиною є підлуження розчину при сорбції нітратів, що різко погіршує здатність низькооснов-

ного аніоніту до іонного обміну. Проте, при обробці іоніту еквівалентною кількістю соляної кислоти і при переведенні його в Cl^- -форму його сорбційна здатність повністю відновлюється.

3. Висновки

Показано, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт Dowex Maraton WBA забезпечують ступінь вилучення нітратів із комунально-побутових стічних вод після біохімічного очищення на рівні відповідно 92 та 89 %.

Встановлено, що високоосновний аніоніт краще сорбує нітрати в хлоридній формі, як в сульфатній формі. Низькоосновний аніоніт краще сорбує нітрати в хлоридній формі, в основній формі він не сорбує нітрати зовсім.

Вивчено процеси регенерації аніонітів розчинами хлоридів та сульфатів амонію, хлоридів та карбонатів калію та низькоосновного аніоніту розчином аміаку.

Встановлено, що ефективність регенерації високоосновного аніоніту вища при використанні розчинів хлоридів і зростає із підвищенням концентрації регенераційних розчинів. Ефективність регенерації низькоосновного аніоніту вища при використанні основних розчинів – карбонату калію та аміаку.

Література

1. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры / Олевский В.М., Ферд М.Л. // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1983. – Т. 28, №4. – С. 27-39.
2. 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.
3. Polatides C. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis / C. Polatides, M. Dortsion, G. Kyriacou // *Electrochim. Acta.* – 2005. – 50, №25-26. – P. 5237-5241.
4. Медянцева Д.Г. Электродиализ нитратных растворов / Д.Г. Медянцева, С.В. Шишкина // Изв. вузов Сев. Кав. регион. естеств. наук. – 2008. – Спец. Выпуск. – С.94-97, 136.
5. Öztürk N. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials // Nese Öztürk, Ennil T. Bekfas // *J. Hazardous Mater.* – 2004. – 112, №1-2. – P. 155-162.
6. Mackiewicz J. Usowanie azotanow z wod podziemnych na selektywnych zywicach anionowymiennych IONAC / Jolanta Mackiewicz, Andzey Dzibek // *Ochr. srod.* – 2005. - №4. – С.45-47.