

безопасности при применении водных технологических эмульсий и растворов на производствах в металлообрабатывающих технологиях: [монография]/В.В.Березуцкий.- Харьков: Факт, 2009.-400 с.

Поступила в редколлегию 11.01.2012

УДК 504.45:628.162:628.3

М. Д. ГОМЕЛЯ, докт.техн.наук, проф.,зав.каф., НТУУ «КПІ», Київ

О. В. ГОЛТВЯНИЦЬКА, асп., НТУУ «КПІ», Київ

Т. О. ШАБЛИЙ, канд.техн.наук,доц., НТУУ «КПІ», Київ

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ АНІОНІТІВ В МАЛОВІДХОДНИХ ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРАТІВ

В роботі приведено результати іонообмінного вилучення нітратів з води. Визначено ефективність високо- та низькоосновних аніонітів при вилученні з води нітратів. Визначено умови регенерації аніонітів з отриманням продуктів, придатних для використання.

Ключові слова: нітрати, іонний обмін, аніоніти.

В работе приведены результаты ионообменного извлечения нитратов из воды. Определена эффективность высоко- и низкоосновных анионитов при извлечении из воды нитратов. Определены условия регенерации анионитов с получением продуктов, пригодных для употребления.

Ключевые слова: нитраты, ионный обмен, аниониты.

This paper presents the results of ion exchange extraction of nitrates from water. The efficiency of strong and weak basic anion exchange resins for nitrate removal was determined. The condition for regeneration of anion exchange resins to produce products suitable for consumption was determined.

Keywords: nitrates, ion exchange, anion exchange resins.

1. Вступ

На даний момент однією з найбільш актуальних екологічних проблем України є забруднення водного басейну. Значна частина населення на сьогодні споживає неякісну питну воду. Причиною цього є антропогенне забруднення води. Частіше за все забруднення водойми призводить до суттєвого підвищення рівня мінералізації води, значного підвищення її жорсткості. Досить гострою проблемою є забруднення водойм та підземних вод нітратами. Підвищення вмісту нітратів у воді відбувається як за рахунок природних, так і антропогенних факторів [1-3]. Особливо гостро стоїть проблема забруднення води нітратами при водозабезпеченні сільського населення. Небезпечні нітрати і для поверхневих водойм, так як можуть спричинити незворотні процеси в розвитку їх біоценозів. Тому важливою задачею є створення ефективних технологій очищення від нітратів як стічних, так і природних вод.

На сьогодні для вилучення з води нітратів застосовують біологічні [3,4], іонообмінні [5], адсорбційні [6], електрохімічні [4,7,8], баромембранні [4] методи очищення води та методи каталітичного хімічного відновлення [9].

Проте розглянуті методи мають ряд суттєвих недоліків. Біологічний розклад нітратів проходить повільно, недостатньо ефективний та неприйнятний для

очищення питної води, так як може супроводжуватись її бактеріальним забрудненням.

Хімічне відновлення передбачає використання органічних речовин-відновників, що суттєво підвищує вартість процесу та супроводжується вторинним забрудненням води.

При електролізі в результаті відновлення нітратів утворюються токсичні речовини – аміак і нітрити. При цьому в усіх трьох згаданих випадках відбувається деструкція нітратів, які є цінним добривом.

Адсорбційне очищення води від нітратів безперспективне через низьку ефективність і утворення великих об'ємів твердих відходів.

При електродіалізі, зворотньому осмосі не вирішено проблеми утилізації концентратів.

Найбільш простим та надійним методом очищення води від нітратів є іонний обмін [5]. Проте в даному процесі також недостатньо вивчено процеси регенерації іонітів та утилізації отриманих при цьому елюатів.

Метою даної роботи було вивчення процесів вилучення нітратів із води на високо- та низькоосновних аніонітах в сольовій формі, визначення умов їх регенерації з отриманням із відпрацьованих розчинів корисних продуктів.

2. Методи та результати досліджень

В роботі було використано модельні розчини нітрату натрію з концентрацією 200-2370 мг/дм³, 10 %-ні розчини хлоридів натрію, калію, амонію, соди, карбонату калію, 4 %-й розчин аміаку та лугу. Як аніоніти використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl⁻ та SO₄²⁻-формі та низькоосновний аніоніт

DOWEX Marathon WBA в Cl⁻-формі. Об'єм іоніту в динамічних умовах складав 10 та 20 см³. Витрата розчину 10-15 см³/хв. Витрата

регенераційного розчину 1-2 см³/хв. Результати по вилученню нітратів на аніоніті АВ-17-8 приведені на рис. 1

Як видно з рисунку, даний

високоосновний аніоніт забезпечує задовільну ефективність по вилученню нітратів як в Cl⁻ так SO₄²⁻-формі. Із вихідних кривих сорбції (1) та (2) видно, що селективність іоніту дещо вища по нітратах в порівнянні із хлоридами, аніж із сульфатами. Дещо вище ємність іоніту в сульфатній формі (ПОДЕ²=990 мг-екв/дм³) в порівнянні з хлоридною (ПОДЕ¹=830 мг-екв/дм³) можна пояснити дещо вищою концентрацією нітратів в модельному розчині при сорбції на іоніті в сульфатній формі.

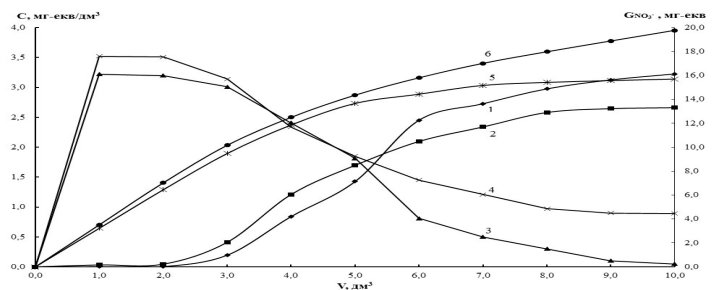


Рис. 1. Залежність концентрації нітратів (1, 2), хлоридів (3), сульфатів (4), кількості сорбованих нітратів (5, 6) від об'єму пропущеного розчину нітрату натрію з концентраціями по нітратах 200 (1, 3, 5) та 220 (2, 4, 6) мг/дм³ через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl⁻-формі (1, 3, 5) та SO₄²⁻-формі (2, 4, 6) (V_i=20 см³) (ПОДЕ¹_{NO₃}=830 мг-екв/дм³; ПОДЕ²_{NO₃}=990 мг-екв/дм³)

Концентрація аніонів в даному випадку суттєво впливає на ефективність процесу іонного обміну, так як селективність іоніту по хлоридах, сульфатах і нітратах мало відрізняється, хоча і зростає від хлоридів до сульфатів. Так, при використанні більш концентрованого розчину нітрату натрію ($C_{NO_3^-} = 2370 \text{ мг/дм}^3$) було досягнуто ємності аніоніту по нітратах на рівні 2000 мг-екв/дм^3 (рис. 2).

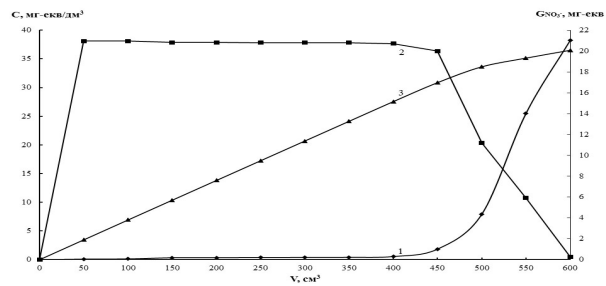


Рис. 2. Залежність концентрації нітратів (1), хлоридів (2) та кількості сорбованих нітратів (3) від пропущеного об'єму розчину нітрату натрію ($C_{NO_3^-} = 38,226 \text{ мг-екв/дм}^3 = 2370 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт АВ-17-8 в СІ-формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) ($ПОДЕ_{NO_3^-} = 2010 \text{ мг-екв/дм}^3$)

В цілому, застосування аніоніту АВ-17-8 при очищенні води від нітратів в динамічних умовах забезпечує зниження концентрації останніх до $0,12-40,00 \text{ мг/дм}^3$ при кратності обміну 200-400. При цьому концентрація хлоридів або сульфатів у воді була на рівні $10-170 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 1). Очевидно, що при застосуванні аніоніту АВ-17-8 в хлоридній формі з води при невисоких концентраціях хлоридів та сульфатів (до 100 мг/дм^3) можна ефективно вилучати нітрати. При цьому відбувається зниження їх концентрації нижче допустимого рівня у питній воді (45 мг/дм^3) при рівнях концентрацій хлоридів та сульфатів в межах $200-250 \text{ мг/дм}^3$, що нижче допустимого рівня як для питної води, так і для стічних вод, що скидаються в каналізацію або водойми.

Проте про перспективу використання аніоніту для очищення води від нітратів можна говорити не лише в разі позитивних результатів по сорбції, але і при вирішенні проблем регенерації аніоніту.

Результати по регенерації аніоніту АВ-17-8 10 %-ними розчинами хлориду, сульфату та карбонату натрію приведено на рис. 3, 4.

Не дивлячись на вищу селективність іоніту по сульфатах, кращі результати по регенерації отримано при використанні 10 %-го розчину хлориду натрію.

Очевидно, це пов'язано з тим, що реально концентрація хлориду натрію в 10 % розчині складає 1709 мг-екв/дм^3 , а сульфату натрію відповідно 1408 мг-екв/дм^3 . Нижча ефективність регенерації при застосуванні розчину соди ($C_{Na_2CO_3} = 1527 \text{ мг-екв/дм}^3$) пов'язана як із нижчою селективністю іоніту по карбонат-аніонах, так і з нижчою концентрацією, в порівнянні із хлоридами.

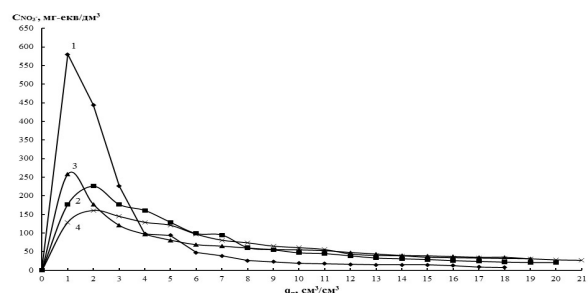


Рис. 3. Вплив питомої витрати розчинів хлориду натрію (10 %) (1), сульфату натрію (10 %) (2), луку (4 %) (3) та соди (10 %) (4) при пропусканні через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в NO_3^- -формі на зміну концентрації нітратів в вихідному розчині

Слід відмітити, що при використанні хлориду натрію при питомій витраті регенераційного розчину (об'ємів розчину на одиницю об'єму іоніту, q_p) (рис. 4) ступінь регенерації (Z) досяг 79,0 %, а при $q_p=10$, $Z=94,6$ %. Повної десорбції нітратів досягнуто при $q_p=18$. При використанні 10 %-го розчину сульфату натрію ступінь десорбції нітратів в 88 % досягнуто лише при $q_p=20$ (для NaCl при $q_p=6$). В разі використання 10 %-го розчину соди було досягнуто ступінь регенерації 86 % при $q_p=21$, при використанні 4 %-го розчину луку ($CNaOH=1000$ мг-екв/дм³) було досягнуто ступінь регенерації 83,1 % при $q_p=19$.

Із приведених результатів видно, що кращим реагентом для регенерації є хлорид натрію. Перевагою хлориду натрію є і те, що іоніт в хлоридній формі краще сорбує нітрати, як в сульфатній формі. Регенерація лугом та содою має значення лише при сорбції нітратів з кислих розчинів при іонообмінному знесоленні води. Але в таких процесах перевагу краще віддавати низькоосновним іонітам.

Якщо розглядати результати по регенерації аніоніту АВ-17-8 розчинами хлориду натрію, сульфату натрію, луку та соди, то, не дивлячись на досягнуті високі значення ступеню регенерації (особливо для розчину NaCl), в цілому, їх можна оцінити як задовільні лише наполовину. Вирішується проблема відновлення ємності іоніту, але не вирішується проблема

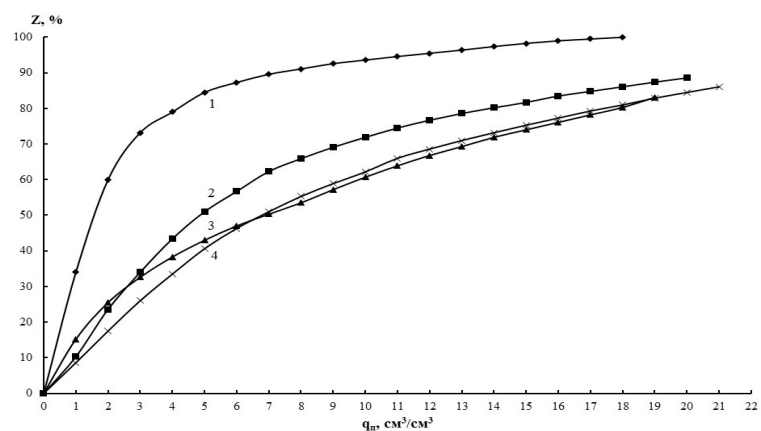


Рис. 4. Залежність ступеню десорбції нітратів від питомої витрати розчинів хлориду натрію (10 %) (1), сульфату натрію (10 %) (2), луку (4 %) (3) та соди (10 %) (4) при регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 в NO₃⁻-формі

утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів.

Зазвичай, сольові розчини можна переробляти електродіалізом. Але в даному випадку, враховуючи можливість використання нітратів як мінеральних добрив, в цьому немає потреби. Тому в якості реагентів для десорбції нітратів використали 10 %-ні розчини хлориду калію, хлориду та сульфату амонію та карбонату калію (рис. 5). В усіх випадках ступінь регенерації при $q_p=9-10$ сягав ~60 %. Отримані розчини нітрату калію з домішками хлориду або карбонату калію та розчини нітрату амонію з домішками хлориду та сульфату амонію можна використовувати при виготовленні рідких мінеральних добрив. Кращими є розчини з домішками карбонату калію та сульфату амонію. Розчин нітрату калію з домішками карбонату калію при обробці азотною кислотою містить лише нітрат

калію. Сульфат амонію використовують як добриво, тому його домішки в розчині нітрату амонію не погіршують якість рідких добрив.

В цілому, недоліком розглянутих процесів є відносно низький ступінь регенерації. Тому було вивчено процеси вилучення нітратів на низькоосновному аніоніті DOWEX Marathon.

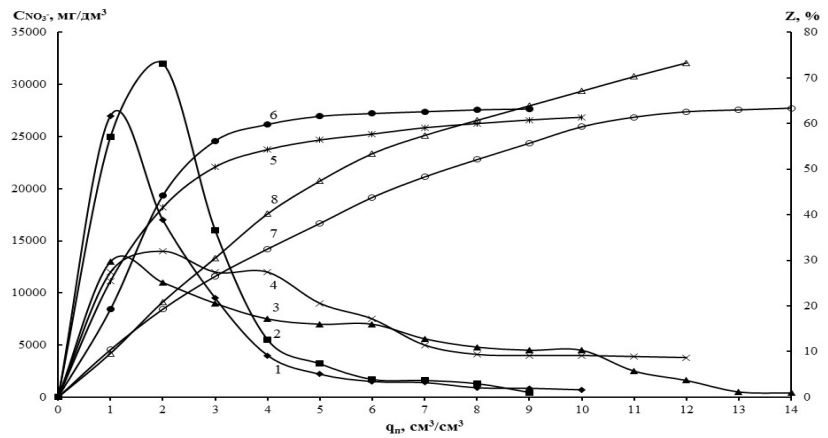
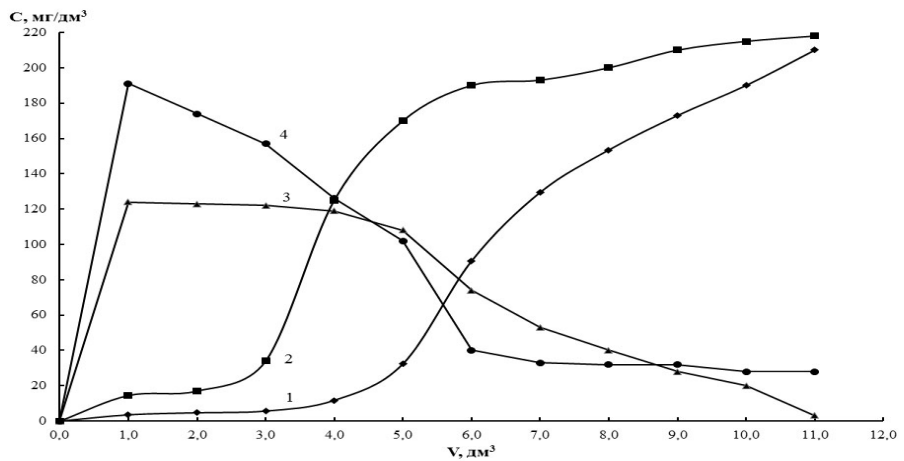


Рис. 5. Залежність концентрації нітратів (1, 2, 3, 4) та ступеню десорбції нітратів (Z) (5, 6, 7, 8) від питомої витрати (q_n) 10 %-них розчинів хлориду калію (1, 5), хлориду амонію (2, 6), сульфату амонію (3, 7) та карбонату калію (4, 8) при регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 в NO_3^- -формі

Як видно з рис. 6, даний аніоніт забезпечує ефективне видалення нітратів як з дистильованої води, так із водопровідної води. Ефективність вилучення нітратів з водопровідної води дещо нижча



(ПОДЕ²=873 мг-екв/дм³) в порівнянні з дистильованою водою (ПОДЕ¹=1184 мг-екв/дм³) через наявність в ній хлоридів

Рис. 6. Залежність концентрації нітратів (1, 2) та хлоридів (3, 4) від об'єму пропущеного розчину нітрату натрію у дистильованій воді ($C_{\text{NO}_3^-}=220$ мг/дм³) (1, 3) та у водопровідній воді ($C_{\text{NO}_3^-}=250$ мг/дм³, $C_{\text{Cl}^-}=28$ мг/дм³, $C_{\text{SO}_4^{2-}}=38$ мг/дм³) через низькоосновний аніоніт DOWEX Marathon в Cl^- -формі ($V_i=20$ см³) (ПОДЕ¹_{NO₃-}=1184 мг-екв/дм³; ПОДЕ²_{NO₃-}=873 мг-екв/дм³)

34 мг/дм³. та сульфатів. В цілому, 20 см³ іоніту забезпечують очищення 5 дм³ розчину нітрату натрію у дистильованій воді і 3 дм³ у водопровідній воді до концентрації нітратів 32-

Для регенерації аніоніту використовували 10 %-ні розчини хлоридів натрію, калію та амонію, карбонату калію та 4 %-й розчин аміаку (рис. 7, 8).

Кращі результати отримано при використанні хлориду калію, хлориду амонію та аміаку. Із застосуванням цих розчинів при питомій витраті $q_n=5$ для

хлориду амонію досягнуто ступеню регенерації ~72%, для хлориду калію ~74 %, а для аміаку ~93%, при $q_{п}=10$ ступінь регенерації для хлориду амонію досяг ~90 %, хлориду калію 87 %, а для аміаку 97,1 %.

Кращі результати у випадку застосування розчину аміаку пояснюються тим, що низькоосновний аніоніт легко переходить в основну форму. Очевидно, що при очищенні води із застосуванням Н-катионування для регенерації аніоніту краще використовувати розчин аміаку. При використанні лише аніоніту в разі вилучення нітратів краще використовувати для регенерації хлорид амонію. В обох випадках відпрацьовані елюати являють собою розчини нітрату амонію, які є цінним добривом.

3. Висновки

Показано, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний DOWEX Marathon при використанні в хлоридній та сульфатній формі забезпечують ефективне очищення води від нітратів при їх концентраціях від 200 до 2370 мг/дм³.

Вивчено процеси регенерації аніоніту АВ-17-8 розчинами хлоридів натрію, калію, амонію; сульфату амонію; карбонату натрію, калію та лугу. Кращі результати отримано при використанні хлориду натрію та сульфату амонію. Відпрацьовані розчини, що містять нітрат калію та амонію можуть використовуватись при виготовленні рідких добрив.

Найкраще відновлення ємності аніоніту DOWEX Marathon в нітратній формі відбувається при використанні розчинів хлоридів калію, амонію та аміаку. Відпрацьовані розчини перспективні при виготовленні рідких добрив.

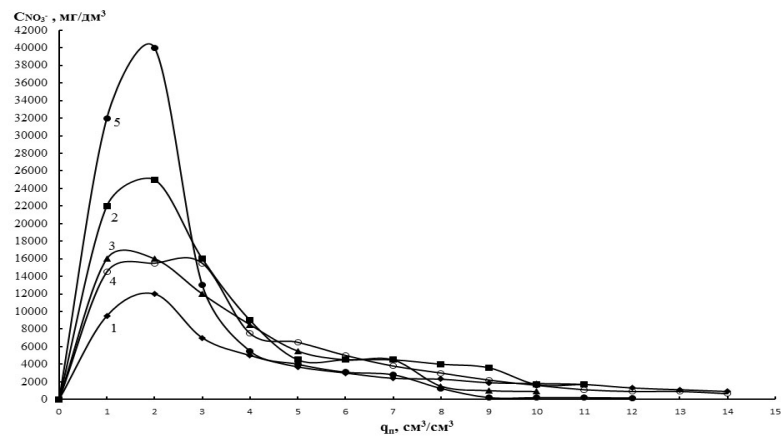


Рис. 7. Вплив питомої витрати ($q_{п}$) 10 %-них розчинів NaCl (1), NH₄Cl (2), KCl (3), K₂CO₃ (4) та 4 %-ного розчину NH₄OH (5) на концентрацію нітратів в цих розчинах при пропусканні їх через низькоосновний аніоніт DOWEX Marathon в NO₃⁻-формі

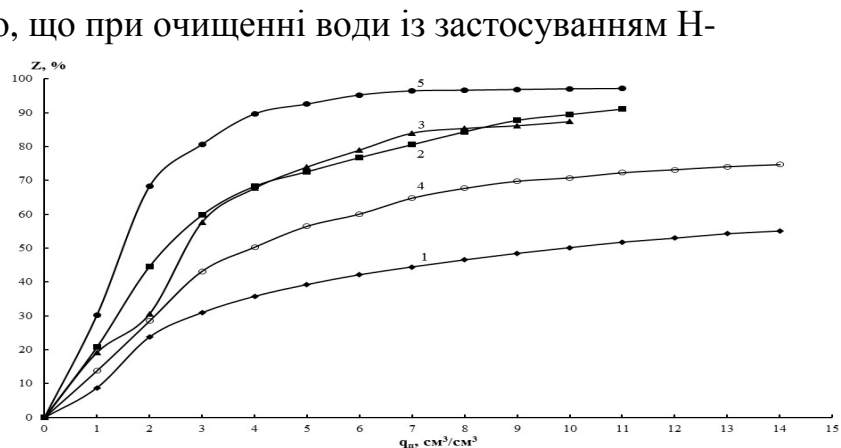


Рис. 8. Залежність ступеню десорбції нітратів з аніоніту DOWEX Marathon WBA в NO₃⁻-формі від питомої витрати ($q_{п}$) 10 %-них розчинів NaCl (1), NH₄Cl (2), KCl (3), K₂CO₃ (4) та 4 %-ного розчину NH₄OH (5)

Список літератури: 1. *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. 2. *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. 3. *Menkouchi Sahli M. A.* Technical optimisation of nitrate removal from ground water by electro dialysis using a pilot plant / Sahli M. A. Menkouchi, M. Tahaikt, I. Achary, M. Taky, F. Elhanouni, M. Hafsi, M. Elmghari, A. Ellmidaouia // *Desalination.* – 2004 – № 167. – P. 359. 4. *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. 5. *Mackiewicz Jolanta.* Usuwanie azotanow z wod podziemnych na selektywnych zywicach anionowymiennych IONAC / Jolanta Mackiewicz, Andrzej Dziubek // *Ochr. srod.* – 2005. – № 4. – с. 45–47. 6. *Öztürk N.* Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials / Neşe Öztürk, Ennil T. Bektaş // *J. Hazardous Mater.* – 2004. – 112, № 1–2. – P. 155–162. 7. *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. 8. *Медянцева Д.Г.* Электролиз нитратных растворов / Д.Г. Медянцева, С.В. Шинкина // *Изв. вузов Сев. Кав. регион. Естеств. Н.* – 2008. – Спец. вып. – С. 94–97, 136. 9. *Лозовский А.В.* Исследование фотокаталитической активности Ag/TiO₂ катализаторов реакции восстановления нитрат-ионов в водных средах / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, Р.В. Приходько, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2009. – 31, № 6. – С. 631–642.

Поступила в редколлегию 11.01.2012

УДК 628.31

Н. А. БУКАТЕНКО, канд., техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ МОЙКИ АВТОМОБИЛЕЙ

У даній статті розглянуті фізичні методи очищення миючих розчинів після миття автомобілі – відстоювання і фільтрування, а також фізико-хімічні методи – пінна флоатація і електрокоагуляція.

Ключові слова: відстоювання, фільтрування, пінна флоатація, електрокоагуляція.

В данной статье рассмотрены физические методы очистки моющих растворов после мойки автомобилей – отстаивание и фильтрование, а также физико-химические методы – пенная флоатация и электрокоагуляция.

Ключевые слова: отстаивание, фильтрование, пенная флоатация, электрокоагуляция

In this article methods of physical the purification detergent solution after washing of automobiles – sedimentation and filter and methods of physical-chemical – flotation of soap-suds and electro coagulation are presented.

Keywords: sedimentation, filter, flotation of soap-suds, electro coagulation.

1. Исследование состава, степени загрязнения и влияния синтетических поверхностно-активных веществ на моющие растворы после мойки автомобилей

На поверхности автомобиля в условиях эксплуатации скапливаются мельчайшие частицы пыли, песка, сажи, солей, органических соединений. Многочисленными исследованиями доказано, что удалить эти микроскопические частицы можно лишь с помощью специальных моющих растворов (МР),