

**В.О. Осипенко, М.Н. Балакина,
Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук**

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НИТРАТОВ С ГЛУБОКИМ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
bantam@ukr.net

Показана возможность очистки воды от нитратов с глубоким их концентрированием в виде соли KNO_3 , которая является ценным минеральным удобрением. Определены рабочие параметры электродиализного процесса и установлено отрицательное влияние Cl^- на концентрирование нитратов. Изучена целесообразность использования разработанного электродиализатора-концентратора для комплексной переработки вод, содержащих нитраты.

Ключевые слова: дилуат, минеральное удобрение, нитраты, рассол, хлориды, электродиализ.

Введение. В настоящее время метод электродиализа, который ранее широко применяли для обессоливания минерализованных вод, в том числе и для очистки воды от нитратов [1], потеснен другим более эффективным и экономичным мембранным методом – обратным осмосом [2 – 4]. Однако это не дает оснований утверждать об окончательной потере научной и практической значимости электродиализа. Как показал анализ литературных данных [5 – 6], последний находит все большее применение в технологии комплексной переработки минерализованных вод в сочетании с другими методами водоочистки, в том числе и с обратным осмосом.

Так, в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины разработан электродиализатор-концентратор оригинальной конструкции, который позволяет обессоливать минерализованные воды при глубоком концентрировании рассолов без образования осадков на ионообменных мембранах [7,8]. Это достигается отсутствием подачи исходной

воды в рассольные камеры, а также исключением взаимодействия в них ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , которые могут в виде гипса откладываться на мембранах и ухудшать их работу.

Если в один ряд диллоатных камер (обессоливания) разработанного электродиализатора подавать исходную воду, содержащую нитраты, а в другой его ряд – раствор соли KCl , то в первом случае можно получать концентрированный раствор соли KNO_3 , который является ценным минеральным удобрением, а во втором – концентрированный раствор хлоридов.

В связи с этим цель данной работы заключалась в определении параметров процесса очистки воды от нитратов с получением минерального удобрения в виде нитрата калия при помощи разработанного нами электродиализатора-концентратора.

Методика эксперимента. Опыты проводили в модельном лабораторном электродиализаторе (рис. 1). В качестве ионообменных мембран использовали мембраны МК-40 (катионообменная) и МА-40 (анионообменная). Площадь каждой мембраны составляла 1 дм^2 , а расстояние между мембранами – 1 мм.

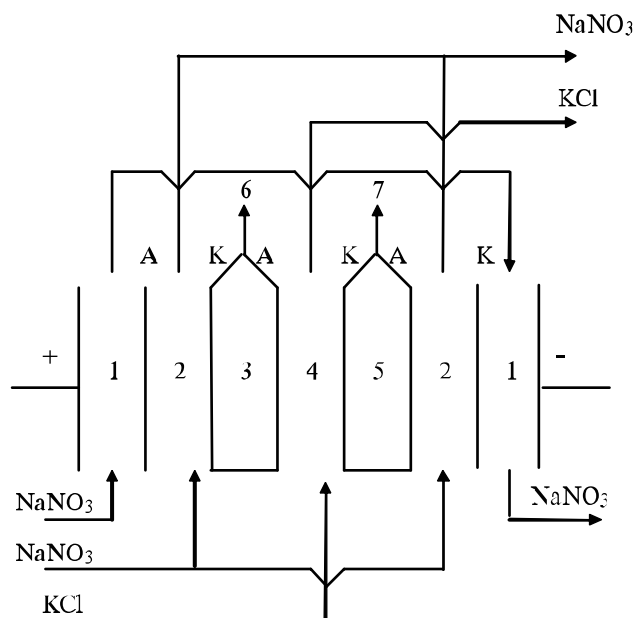


Рис. 1. Схема электродиализатора-концентратора (А, К – анионо-, катионообменные мембраны).

Через электродные камеры 1 последовательно пропускали в режиме рециркуляции раствор NaNO_3 с концентрацией NO_3^- , аналогич-

ной рабочему раствору. В таком же режиме в камеры обессоливания 2 подавали исходный раствор NaNO_3 , а в камеру 4 – раствор KCl с одинаковой концентрацией анионов. В рассольные камеры 3 и 5 исходные растворы не подавали, что исключало разбавление рассолов. В эти камеры проходила сквозь мембраны вместе с ионами только гидратная вода, что обеспечивало высокую концентрацию рассолов. В камере 3 концентрировался раствор соли KCl , а в камере 5 – раствор соли KNO_3 . Для устранения утечки тока через рассольные камеры первый рассол (камера 3) самотеком вытекал из полимерной трубки 6, а второй (камера 5) – из трубки 7.

Исследования проводили на растворах солей NaNO_3 (ч.д.а) и NaCl (х.ч.) при 25°C . Анализ ионов NO_3^- осуществляли фотометрически с салицилатом натрия и на спектрофотометре [9], а ионов Cl^- – титрованием азотно-кислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона [10].

Результаты и их обсуждение. В ходе экспериментов вначале была определена рабочая плотность тока, необходимая для осуществления электродиализа. Результаты этих экспериментов, проведенных на растворах солей NaNO_3 и KCl с одинаковой исходной концентрацией ионов NO_3^- и Cl^- ($2,0 \text{ г/дм}^3$) в течение 50 мин при различных плотностях тока в интервале $0,75 - 1,5 \text{ А/дм}^2$, представлены на рис. 2. Как видно, с увеличением плотности тока концентрация NO_3^- и Cl^- в обессоленных растворах (дилюатах) снижалась (соответственно кривые 1 и 2), что вызвано увеличением движущей силы процесса. Следует отметить, что даже при максимальной плотности тока ($1,5 \text{ А/дм}^2$) не была достигнута ПДК ионов NO_3^- и Cl^- в питьевой воде (соответственно $50,0$ и $250,0 \text{ мг/дм}^3$ [11]). При этом концентрация последних в рассолах вначале возрастала, а затем достигала практически постоянных значений (соответственно кривые 1' и 2'). Это можно объяснить повышением осмотического переноса воды через ионитовые мембраны из дилюатных камер в рассольные. Более высокая концентрация ионов NO_3^- , чем Cl^- в рассолах, обусловлена переносом через анионитовую мембрану эквивалентного количества этих ионов, среди которых ион NO_3^- обладает большей массой.

Выход по току (η), производительность электродиализатора (Q) и напряжение на электродах (U) представлены в таблице. На основании полученных данных (см. таблицу) для дальнейших экспериментов была выбрана плотность тока, составляющая $1,25 \text{ А/дм}^2$.

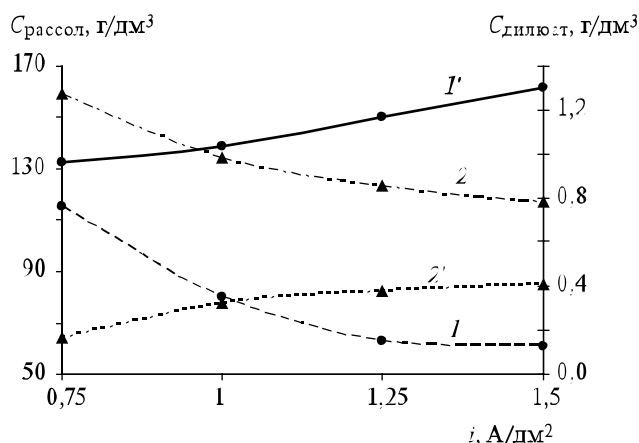


Рис. 2. Влияние плотности тока (i) на характеристики электродиализа: 1, 2 – концентрация соответственно NO_3^- и Cl^- в дилюатах; 1', 2' – то же в рассолах.

Влияние плотности тока на выход по току, производительность электродиализатора и напряжение на электродах

$i, \text{A/dm}^2$	$\eta, \%$	$Q, \text{cm}^3/\text{ч}$		$U, \text{В}$
		рассол KNO_3	рассол NaCl	
0,75	68,7	9	12	6–14
1,0	61,1	10,2	13,2	9–30
1,25	56,1	10,8	13,8	15–51
1,5	56,0	12	14,4	23–70

Также была определена продолжительность процесса электродиализа, необходимая для осуществления очистки воды от NO_3^- и Cl^- с одновременным глубоким их концентрированием. На рис. 3 показано, что с увеличением продолжительности электродиализа при плотности тока $1,25 \text{ A/dm}^2$ происходило снижение концентрации NO_3^- и Cl^- в дилюатах (кривые 1 и 2) и повышение концентрации этих ионов в рассолах (кривые 1' и 2'). Это можно объяснить увеличением длительности действия поля постоянного электрического тока в процессе электродиализа.

Как видно из рис. 4, с ростом концентрации NO_3^- и Cl^- в исходных растворах от $1,25$ до $2,5 \text{ г/дм}^3$ при плотности тока $1,25 \text{ A/dm}^2$ и продолжительности эксперимента 40 мин происходило повышение концентрации этих ионов в дилюатах (кривые 1, 2) и рассолах (кривые 1', 2').

Такой характер кривых обусловлен ростом противоположно направленного переноса воды (осмос) и ионов (диффузия) через ионитовые мембраны.

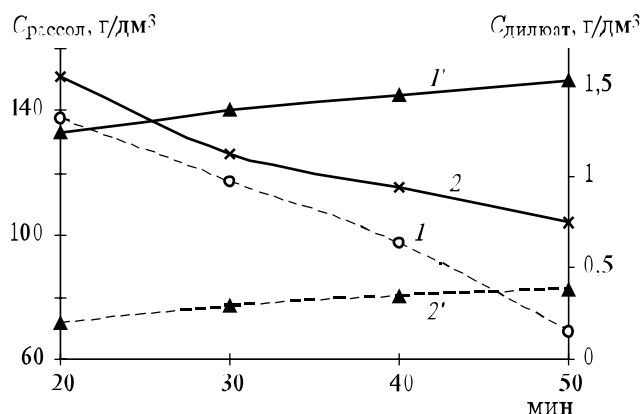


Рис. 3. Зависимость характеристик электролиза от продолжительности эксперимента: 1, 2 – концентрация соответственно NO_3^- и Cl^- в дилюатах; 1', 2' – то же в рассолах.

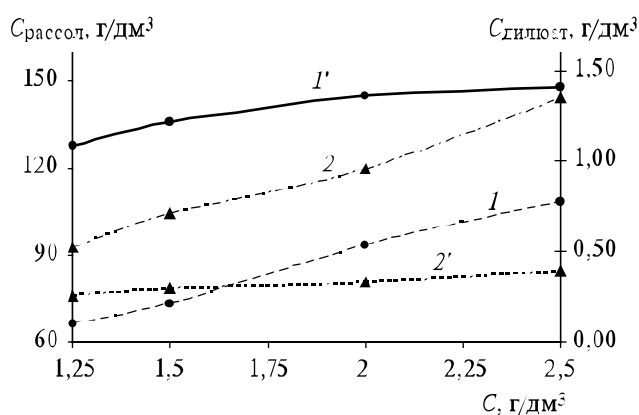


Рис. 4. Влияние исходной концентрации растворов на параметры электролиза: 1, 2 – концентрация ионов соответственно NO_3^- и Cl^- в дилюатах; 1', 2' – то же в рассолах.

Рост концентрации Cl^- в исходном растворе, содержащем $1,5 \text{ г/дм}^3$ ионов NO_3^- , при плотности тока $1,25 \text{ А/дм}^2$ и продолжительности эксперимента 40 мин, способствовал повышению концентрации NO_3^- в дилюате и снижению в рассоле (рис. 5, кривые 1, 1'). При этом концентрация Cl^- в этом же дилюате и рассоле возрастала (кривые 2, 2'). Наблюдаемые зависимости можно объяснить конкурирующим пере-

носом анионов через анионитовую мембрану, что отрицательно влияет на глубокое концентрирование соли KNO_3 .

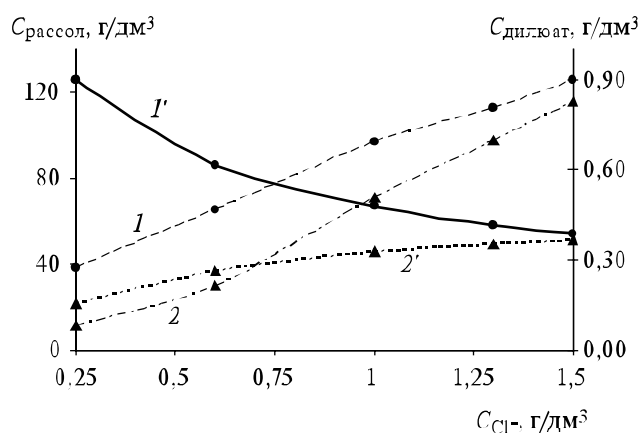


Рис. 5. Зависимость параметров электродиализа от концентрации хлора в исходном растворе: 1, 2 – концентрация соответственно NO_3^- и Cl^- в диллюатах; 1', 2' – то же в рассолах.

Выводы. Показана возможность очистки воды от ионов NO_3^- с глубоким их концентрированием в виде соли KNO_3 , которая является ценным минеральным удобрением. Определены рабочие параметры электродиализного процесса очистки воды от NO_3^- и установлено отрицательное влияние Cl^- на глубокое концентрирование соли KNO_3 . Разработанный процесс электродиализа целесообразно использовать для переработки концентратов ионов NO_3^- , образующихся при очистке воды от этих ионов обратным осмосом. Частично обессоленный диллюат должен быть направлен на доочистку обратным осмосом. Исследования показали целесообразность использования разработанного электродиализатора для глубокого концентрирования рассолов. Это обеспечивает возможность дальнейшей эффективной их переработки на отдельные соли другими методами.

Резюме. Показана можливість очищення води від нітратів з глибоким їх концентруванням у вигляді солі KNO_3 , яка є цінним мінеральним добривом. Визначено робочі параметри процесу електродіалізу та встановлено негативний вплив Cl^- на концентрування. Дослідження показали доцільність використання розробленого електродіалізатора-концентратора для комплексної переробки нітратовмісних вод.

WATER PURIFICATION FROM NITRATES WITH THEIR DEEP CONCENTRATING BY ELECTRODIALYSIS

Summary

Possibility of cleaning water of nitrates with deep concentration of it into a salt KNO_3 , which is a valuable mineral fertilizer is shown. Defined operating parameters of electro dialysis process and established a negative effect of Cl^- concentration. Studies have shown the feasibility of using the developed electro dialysis-concentrator for complex processing of nitrate-containing water.

Список использованной литературы

- [1] *Цилат Б.В.* Основы электро диализа. – М.: Аваллон, 2004. – 456 с.
- [2] *Гончарук В.В., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. та ін.*// Доп. НАН України. – 2005. – №2. – С.174 – 178.
- [3] *Первов А.Г.* // Водоснабж. и сан. техника. – 2011. – №5. – С. 63–66.
- [4] *Френкель В.С.* // Там же. – 2010. – №8. – С. 48–54.
- [5] *Хожашнов Ю.М.* // Хим. пром.-сть. – 1995. – №9. – С. 29–34.
- [6] *Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F.* // Desalination. – 2001. – N139. – P. 327–331.
- [7] *Пат. 97302 Україна, МПК С 02 F 1/469, В 01 D 61/42/ В.В. Гончарук, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна* – Опубл. 25.01.2012, Бюл. №2.
- [8] *Пат. 95026 Україна, МПК С 02 F 1/469, В 01 D 61/42 / В.В. Гончарук, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна.* – Опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.
- [9] *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.*// Методы исследования качества воды водоемов / Под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – С.84–85.
- [10] *ГОСТ 4245-72.* Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. – Постановление Гос. комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.10.1972 г.
- [11] *Вода питна.* Нормативні документи /Директива Ради ЄС 98/83/ЄС від 03.11.1998. – Львів: Леонорм, 2001. – Ч.2. – С. 323.

Поступила в редакцію 14.02.2013 г.