

УДК 628.349.08

КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НИТРАТОВ

COMPLEX DENITRIFICATION OF WASTE WATER

©Гавриленко А. В.

*канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет**г. Тверь, Россия, schurik-al@yandex.ru*

©Gavrilenko A.

*Ph.D., Tver State Technical University**Tver, Russia, schurik-al@yandex.ru*

©Степачёва А. А.

канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

©Stepacheva A.

*Ph.D., Tver State Technical University**Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru*

©Молчанов В. П.

канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©Molchanov V.

*Ph.D., Tver State Technical University**Tver, Russia, science@science.tver.ru*

©Сульман М. Г.

д-р хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru

©Sulman M.

*Dr. habil., Tver State Technical University**Tver, Russia, sulman@online.tver.ru*

Аннотация. В работе изучены основные методы и технологии, используемые для очистки подземных, питьевых и сточных вод от нитратов. Каждый из используемых методов денитрификации обладает существенными недостатками, поэтому их индивидуальное использование, зачастую оказывается неэффективным. В последнее время исследователи все чаще предлагают комплексное использование методов. В данной работе мы предлагаем использование комплексной очистки сточных вод от нитрат-ионов на основе ионного обмена и каталитического восстановления нитратов во вторичном водном потоке в присутствии разработанного биметаллического катализатора при атмосферном давлении водорода при 288 К. Предложенный комплексный процесс позволяет снизить содержание нитрат-ионов в сточных водах со 100 г/кг до 10 мг/кг.

Abstract. In current work the general methods and technologies used for the removal of nitrates from groundwater, waste and drinking water are studied. Each of the denitrification methods has numerous disadvantages, so their individual use is ineffective. Last years a complex use of the investigated methods is being developed. In this work we propose the use of complex wastewater denitrification on the base of ion exchange and catalytic reduction of nitrates in secondary water flow in the presence of developed bimetallic catalyst at atmospheric hydrogen pressure at 288 °K. The offered complex process allows decreasing nitrate concentration in waste water from 100 g/kg

up to 10 mg/kg.

Ключевые слова: денитрификация, каталитическое восстановление, комплексный процесс, гетерогенный катализ, очистка сточных вод.

Keywords: denitrification, catalytic reduction, complex process, heterogeneous catalysis, waste water purification.

Загрязнение подземных вод нитратами является одной из основных проблем, широко распространенной во многих регионах Земли. Нитраты считаются наиболее широко распространенным типом неорганических поллютантов, которые вызывают бурное разрастание растительности в водоемах и приводят их к гибели [1]. В тоже время нитраты наносят большой вред организму человека, в основном за счет их превращения в нитриты, которые относятся к канцерогенным веществам, негативно действуют на сердечно-сосудистую и нервную системы [2].

В подземных водах нитраты накапливаются за счет попадания в них сточных вод химических и нефтехимических предприятий, удобрений, смываемых с сельскохозяйственных полей, стоков животноводческих ферм. Содержание нитратов может меняться в зависимости от химического и биологического состава почв, однако, по некоторым данным [3] содержание нитратов и нитритов в подземных водах на территории Российской Федерации превышает в два раза предельно-допустимую концентрацию, которая составляет 45 мг/кг воды. В некоторых точках земного шара содержание нитратов в воде находится на критической отметке в 200 мг/кг [4].

Очистка питьевых и природных вод от нитратов — это важный процесс, вызывающий интерес у исследователей. Однако, технологии в этой области до сих пор развиваются и нуждаются в дальнейшей оптимизации. В настоящий момент существует несколько методов очистки сточных и питьевых вод от нитратов [5].

Среди них особую нишу занимают биологические методы денитрификации, которые делятся на автотрофные и гетеротрофные. Гетеротрофная денитрификация подразумевает использование микроорганизмами источников углерода (метанол, этанол, уксусная кислота). В автотрофной денитрификации в качестве источника энергии микроорганизмами используются сера (в частности тиосульфаты) или водород [1]. Биологическая очистка воды от нитратов — многообещающий процесс. Однако данный метод обладает такими существенными недостатками, как остаточное загрязнение воды метанолом или серой, а также большое содержание микроорганизмов в обработанной воде. Кроме того, этот процесс отличается повышенной чувствительностью к температурным режимам, а его скорость снижается в холодной воде, что затрудняет использование биологической денитрификации в регионах с холодным климатом [6].

Физико-химические методы позволяют эффективно удалять нитраты из сточных вод путем их концентрирования во вторичных сточных потоках. Среди этих методов ионный обмен отличается наиболее низкой стоимостью и простотой оборудования [1]. Однако открытым остается вопрос обработки вторичного потока с большой концентрацией нитрат-ионов, а также процесс очистки и регенерации анионитов. Кроме того, обычно используемые аниониты отличаются более высокой афинностью к сульфат-ионам, нежели к нитрат-ионам [7]. Для очистки сточных вод от нитратов так же могут использоваться такие методы, как обратный осмос, электродиализ, электролиз. Однако эти методы отличаются высокой стоимостью, в восемь раз превышающей операционную стоимость ионного обмена [8], что делает их экономически невыгодными.

Многообещающим методом денитрификации промышленных и сельскохозяйственных сточных вод является процесс каталитического восстановления нитрат-ионов водородом до свободного азота в присутствии катализаторов на основе благородных металлов, впервые рассмотренный Voltrop и соавторами [9]. Использование этого метода позволяет снизить

содержание нитратов в водных растворах более чем в 200 раз при комнатной температуре. Данный метод отличается высокой эффективностью и относительной дешевизной. Основным недостатком каталитического восстановления нитратов является возможность образования соединений аммония, образующегося при перегидрировании нитратов, хотя эта проблема решается путем подбора селективного катализатора.

Как видно из обзора, каждый из используемых методов денитрификации обладает существенными недостатками, поэтому их индивидуальное использование, зачастую оказывается неэффективным. В последнее время исследователи все чаще предлагают комплексное использование методов ионного обмена и биологической (гетеротрофной) денитрификации.

Ранее нами была разработана эффективная и селективная каталитическая система на основе частиц палладия и меди, нанесенных на оксид алюминия ($Pd-Cu$ (4:1) / $\gamma-Al_2O_3$ (4,7% Pd)) [10]. Анализ литературных данных и результаты лабораторных физико-химических исследований показывают, что восстановление нитрат-ионов в присутствии биметаллического катализатора в водной среде протекает по схеме (Рисунок 1).

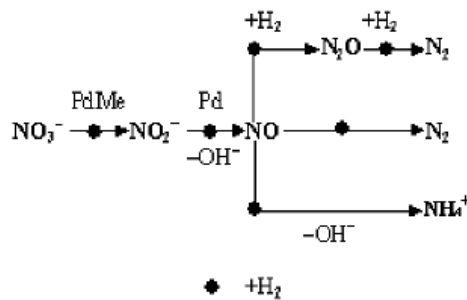


Рисунок 1. Схема восстановления нитрат-иона на биметаллическом катализаторе.

В данной работе мы предлагаем использование комплексной очистки сточных вод от нитрат-ионов на основе ионного обмена и каталитического восстановления нитратов во вторичном водном потоке в присутствии разработанного катализатора при атмосферном давлении водорода при 288 К. Схема процесса представлена на Рисунке 2.

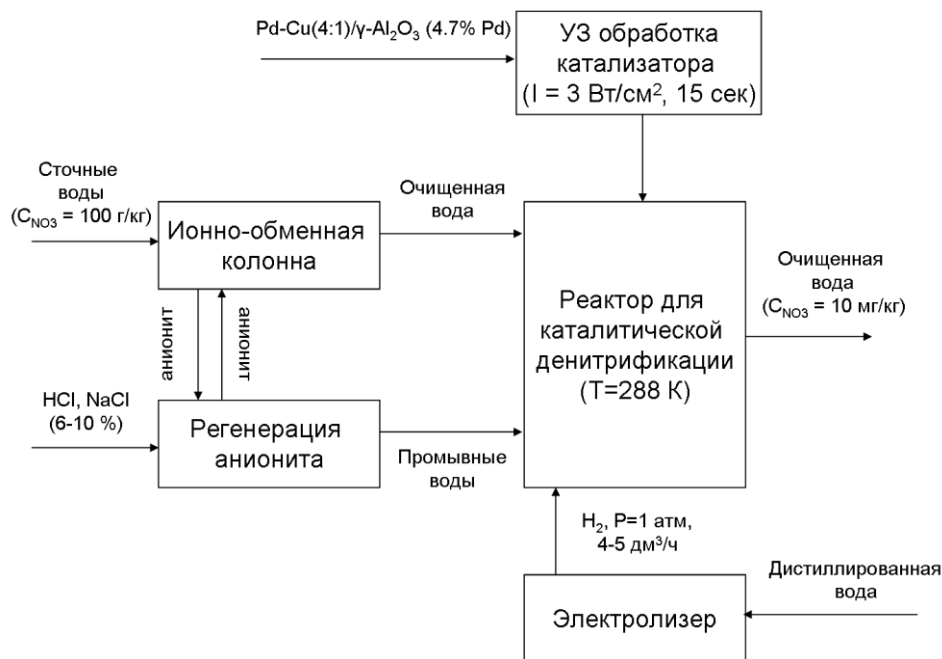


Рисунок 2. Схема комплексной денитрификации сточных вод.

Сточные воды пропускают через колонну, наполненную нитрат–селективным анионитом с максимальной скоростью потока 25–30 м³/ч. Очищенная вода, а также вторичные сточные воды и воды, полученные при регенерации анионита раствором соляной кислоты или NaCl с концентрацией 6–10% (масс.), с помощью системы насосов направляются в проточный реактор с неподвижным слоем предварительно обработанного ультразвуком с интенсивностью $I = 3 \text{ Вт/см}^2$ в течение 15 секунд катализатора Pd–Cu (4:1) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4,7% Pd). Линейная скорость потока составляет 2–3 ч⁻¹, температура процесса — 288±5 К. Водород подается в реактор снизу под давлением 1 атм. со скоростью 4–5 дм³/ч.

Предложенный комплексный процесс позволяет снизить содержание нитрат–ионов в сточных водах со 100 г/кг до 10 мг/кг (при предельно–допустимом содержании 45 мг/кг).

Список литературы:

1. Pintar A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catalysis Today*, 2003, no. 77, pp. 451–465.
2. Стожаров А. Н. Медицинская экология: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 2008. 368 с.
3. Рождественская Т. А., Пузанов А. В., Горбачев И. В. Нитраты и нитриты в поверхностных и подземных водах Алтая // Мир науки, культуры, образования. 2008. №2 (9). С. 19–22.
4. Canter L. W. Nitrates in groundwater. CRC Press. Boca Raton. 1996.
5. Клешнина И. И. История решения вопросов очистки промышленнобытовых сточных вод (пример очистки сточных вод ОАО «Нижнекамскнефтехим») // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №23. С. 218–223.
6. Rantanen P., Valve M. A hybrid process for biological phosphorous and nitrogen removal — pilot plant experiments. Finnish Environment Institute. 2000. Режим доступа: <http://www.vyh.fi/eng/fei/ppd/ws/biorev.htm>.
7. Andrews D. A., Harward C. Isleham ion–exchange nitrate removal plant. *Journal Institution of Water and Environmental Management*, 1994, v. 8 (2), pp. 120–127.
8. Reddy K. J., Lin J. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Water Research*, 2000, v. 34, pp. 995–1001.
9. Vorlop K. D, Tacke T. Este Schritte auf dem Weg zur Edelmetall katalysierten nitr. und Nitritentfernung aus Trinkwasser. *Journal of Chemical Engineering Technologies*, 1989, v. 61. pp. 836–845.
10. Способ приготовления Pd катализатора для гидрирования нитратов / Э. М. Сульман, П. М. Валецкий, А. И. Гамза–Заде, И. Б. Цветкова, А. В. Гавриленко, В. Г. Матвеева, М. Г. Сульман, С. Н. Сидоров, Т. В. Анкудинова. Патент на изобретение № 2264857. Заявка №2004122330 Приоритет изобретения 20 июля 2004. Зарегистрировано 27 ноября 2005.

References:

1. Pintar A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catalysis Today*, 2003, no. 77, pp. 451–465.
2. Stozharov A. N. Meditsinskaya ekologiya: ucheb. posobie. Minsk, Vysh. shk., 2008, 368 p.
3. Rozhdestvenskaya T. A., Puzanov A. V., Gorbachev I. V. Nitraty i nitrity v poverkhnostnykh i podzemnykh vodakh Altaya. *Mir nauki, kultury, obrazovaniya*, 2008, no. 2 (9). pp. 19–22.
4. Canter L. W. Nitrates in groundwater. CRC Press. Boca Raton. 1996.
5. Kleshnina I. I. Istoriya resheniya voprosov ochistki promyshlennobytovykh stochnykh vod (primer ochistki stochnykh vod ОАО “Nizhnekamskneftekhim”). *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014, v. 17, no. 23, pp. 218–223.
6. Rantanen P., Valve M. A hybrid process for biological phosphorous and nitrogen removal — pilot plant experiments. Finnish Environment Institute. 2000. Available at: <http://www.vyh.fi/eng/fei/ppd/ws/biorev.htm>.

7. Andrews D. A., Harward C. Isleham ion-exchange nitrate removal plant. Journal Institution of Water and Environmental Management. 1994. V. 8 (2). pp. 120–127.
8. Reddy K. J., Lin J. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. Water Research. 2000. V. 34. pp. 995–1001.
9. Vorlop K. D, Tacke T. Este Schritte auf dem Weg zur Edelmetall katalysierten nitr. und Nitritentfernung aus Trinkwasser. Journal of Chemical Engineering Technologies. 1989. V. 61. pp. 836–845.
10. Sposob prigotovleniya Pd katalizatora dlya gidrirovaniya nitratov / E. M. Sulman, P. M. Valetskii, A. I. Gamza-Zade, I. B. Tsvetkova, A. V. Gavrilenko, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, S. N. Sidorov, T. V. Ankudinova. Patent na izobrenie No 2264857. Zayavka № 2004122330 Prioritet izobreteniya 20 iyulya 2004. Zaregistrovano 27 noyabrya 2005.

*Работа поступила
в редакцию 20.09.2016 г.*

*Принята к публикации
26.09.2016 г.*