Список литературы

- 1. Водоснабжение, водоподготовка и очистка сточных вод. Цикл лекций для студентов специальности "Промышленная теплоэнергетика" [Электронный ресурс] Режим доступа: /http://stringer46.narod.ru/WPAdvertisement.htm/, свободный Загл. с экрана.
- 2. Reference documents under the IPPC Directive and the IED [Электронныйресурс] / European Commission, Joint Research Centre Seville, Spain, 2008 Режимдоступа: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/, свободный Загл. сэкрана.
- 3. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, July 2006 618 p.
- 4. Справочник по наилучшим доступным техническим методам для повышения эффективности и минимизации негативного воздействия на окружающую среду в теплоэлектроэнергетике, г.Москва, 2008 123 с.

УДК 637.1/.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ НИТРАТОВ

Андреюк С.В.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, <u>asv75@mail.ru</u>

Study of methods of physical-chemical purification of natural waters from nitrates and nitrites. The article considers methods: chlorination, electrodialysis, reverse osmosis, ion exchange; the results of a study of water treatment process of nitrate by ion exchange.

Введение

В настоящее время нитратное загрязнение подземных вод является серьезной проблемой для многих стран, а тенденция роста соединений азота в природных водах во многих регионах становится угрожающей. Подземные воды являются основными источниками хозяйственно-питьевого водоснабжения в Беларуси. На их долю приходится до 95% питьевого водоснабжения. А за последние 2-3 десятилетия в пределах сельхозугодий имеет место увеличение минерализации грунтовых вод в среднем со 190 (естественный фон) до 366 мг/л, при этом средняя концентрация нитратов составляет 140 мг/л, что в 3 раза превышает допустимый уровень (45 мг/л) [1].

Присутствие в воде, используемой для питьевого водоснабжения, минеральных азотсодержащих соединений (аммоний, нитраты, нитриты) приводит к заболеванию водороднитратной метгемоглобинемией и развитию различных степеней кислородного голодания организма.

Азотсодержащие вещества попадают в систему грунтовых вод из различных источников, естественных или антропогенных. Источники загрязнения могут быть локальными или носить площадный характер. Главными естественными источниками являются: почвенный азот, богатые азотом биологические отложения и атмосферные осадки. Основными источниками антропогенной деятельности, активно влияющими на состав грунтовых вод, являются азотные удобрения, дренажные воды септических бассейнов, животноводческие фер-

мы, места сброса хозяйственных и промышленных стоков. Это привело к прогрессивно ухудшающемуся состоянию подземных вод, в частности, к загрязнению нитратами и нитритами в концентрациях обычно 2 – 3 ПДК, но иногда достигающих уровня 10 – 16 ПДК [2].

В 2014 г. основными показателями, определяющими загрязнение грунтовых и артезианских вод Беларуси, являлись азот аммонийный, нитраты и окисляемость перманганатная. Наибольшее количество водных проб с повышенным содержанием нитрат-ионов выявлено в бассейнах рек Днепра (грунтовые и артезианские воды), Западного Буга и Припяти (грунтовые воды) [3].

Брестская область, обладая значительными ресурсами пресных вод, в то же время, в сфере водопотребления имеет тот же круг проблем, что и во многих других регионах республики.

Наиболее интенсивное загрязнение азотсодержащими веществами охватывает толщу до 10-15 м, что весьма актуально для сельской местности и приусадебных участков городской и пригородной зон, но нередко и на глубинах 40-50 м фиксируются концентрации нитратов, превышающие уровень предельно допустимой (45 мг/л по содержанию нитратов [4]).

Увеличение и накопление азотсодержащих соединений в природных водах нашей республики и за ее пределами требует как снятия антропогенных нагрузок, так и улучшения качества питьевой воды путем применения прогрессивных и экономичных методов водоподготовки [5].

Анализ современного состояния технологии очистки воды от азотистых соединений

Методы очистки подземных вод от азотистых соединений можно разделить на физико-химические и биологические. В рамках этой классификации проанализированы методы физико-химической очистки природных вод от нитратов, каждый из которых имеет свою специфику, преимущества и недостатки.

Физико-химические методы включают в себя следующие способы снижения содержания азотсодержащих веществ в воде: хлорирование, отдувка воздухом, обратный осмос, ионный обмен, электродиализ.

Хлорирование позволяет в основном окислять гидроокись аммония до газообразного азота через образование хлораминов. Большое отличие практического расхода хлора от теоретического связано с тем, что окислению подвергается не только гидроокись аммония, но и другие вещества, содержащиеся в воде и способные к окислению. При таком методе очистки обработанная вода содержит достаточно большое количество остаточного активного хлора, для которого необходимо проводить дехлорирование, исследования продуктов реакций показали наличие в питьевой воде токсичных летучих галогенорганических соединений.

При помощи метода отдувки воздухом можно производить выделение из воды растворенных летучих азотистых соединений, например гидрата окиси аммония. При соприкосновении воды с воздухом растворенные летучие азотистые соединения переходят в газовую форму, т.к. парциальное давление этих соединений под водой выше, чем в воздухе. Наряду с преимуществами (прямой переход иона аммония в газообразный аммиак), метод имеет недостатки:

– зависимость эффективности процесса от температуры и значения pH воды, которые должны быть высокими, а также от расхода воздуха на 1 м³ воды (до 3 тыс. м³);

- изменение известково-углекислотного равновесия, обуславливающее выпадение в осадок карбонатных солей, содержащихся в воде;
- загрязнение окружающей среды азотистыми соединениями, т.к. они перемещаются из воды в воздух.

Метод обратного осмоса основан на использовании мембран из ацетата и триацетата целлюлозы, ароматического полиамида, а также полиэфирамида, обладающих избирательной проницаемостью. Эти материалы используются в виде модулей, позволяющих создать максимальную площадь поверхности на единицу объема. Изменение термодинамического равновесия растворов (за счет приложения давления более высокого, чем осмотическое) приводит к проникновению растворителя через мембрану, которая таким образом задерживает растворенные вещества. Эффект удаления нитратов составляет 85-95% при давлении соответственно 30 и 60 бар. Метод характеризуется высокой эффективностью, компактностью установки, но при этом имеет следующие недостатки: существенное изменение исходного качества воды, удаление не только вредных, но и полезных для здоровья веществ; необходимость предварительной обработки воды с целью исключения засорения и обрастания мембран; наличие концентрированных стоков, требующих удаления или переработки. Внедрение этого метода на практике сдерживается отсутствием в республике селективных мембран.

Метод ионного обмена основан на использовании ионообменных смол, получаемых на основе сополимера стиролдивинилбензола и имеющих в качестве функциональных групп триметиламмоний (тип 1) или диметилгидроксиэтиламмоний (тип 2). При выборе смол отмечается, что смолы типа 1 химически более стабильны, типа 2 - относительно более чувствительны к разложению, прежде всего к воде, содержащей кислород. Однако смолы типа 2 имеют более высокую емкость и степень регенерации.

Весьма сложно дать точные технологические параметры процесса очистки воды при помощи ионного обмена. Они различны в каждом конкретном случае. Для некоторых водоисточников с целью уменьшения капитальных затрат при ионном процессе воду перед поступлением на фильтры обрабатывают окислителями. Кроме того, нормируется содержание сульфат-ионов в исходной воде, так как смолы в хлор-ионной форме поглощают не только нитраты, но и сульфаты. При использовании ионного обмена требует решения проблема утилизации образующихся отработанных регенерационных растворов (рассола хлористого натрия, соляной кислоты, едкого натра) и поиска материалов с высокой, по отношению к азотистым соединениям, обменной способностью.

Электродиализ может применяться для удаления нитратов и нитритов из воды хозяйственно-питьевого назначения (эффект удаления нитрат-ионов – до 40÷60 процентов). Внедрение метода в промышленных масштабах сдерживают следующие недостатки: необходимость тщательной предварительной подготовки воды; недостаточно высокая селективность мембран; наличие отходов в виде концентрированных растворов, требующих дополнительных затрат на их ликвидацию. Данный метод испытан только в полупроизводственных условиях.

Наряду с физико-химическими, известны биологические методы удаления азотистых соединений, постоянно присутствующих в природной воде. Используются биологические процессы нитрификации-денитрификации, управление которыми происходит на специальных сооружениях, где развиваются и живут микроорганизмы. Биологические процессы, основанные на использовании ав-

тотрофных и гетеротрофных бактерий, преобразующих азотсодержащие соединения в газообразный азот, протекают в присутствии вещества, способного к окислению. Такое вещество может быть газообразным (например, водород), твердым (сера) или жидким (углеродсодержащие органические соединения).

Микробиологические методы нитрификации и денитрификации, проработанные в настоящее время для удаления соединений азота преимущественно из сточных вод, предназначены для станций очистки большой производительности, требуют специально подготовленного технического персонала и постоянного контроля за технологическим процессом.

Изучение химических свойств минеральных азотсодержащих соединений, теоретический анализ возможных методов их удаления из природных вод, наблюдения за качеством подземных вод в естественных и слабонарушенных условиях показали, что в условиях водоснабжения автономных объектов предпочтительнее физикохимические методы, в том числе ионный обмен и сорбция, которые в настоящее время находятся в стадии научно-технической проработки.

Исследование процесса очистки подземных вод от нитратов методом ионного обмена

Метод ионного обмена — один из самых распространенных способов очистки воды — традиционно применяют в тех случаях, когда в растворе содержатся небольшие концентрации загрязняющих веществ или на завершающей стадии очистки. Учитывая особенность качества подземных вод Брестского региона и в целом РБ, для экспериментальных исследований по ионному обмену были поставлены задачи:

- определение ресурсных возможностей блока ионного обмена;
- исследование изменения солевого состава обработанной воды при очистке от нитратов на высокоосновном анионите;
- исследование и оптимизация процесса очистки на различных типах ионообменных смол;
- выбор математической модели динамики ионного обмена для очистки воды от нитратов;
- исследование и оптимизация процесса регенерации ионообменных смол, участвующих в процессе очистки.

Поскольку процесс ионообменной очистки является многофакторным, с целью сокращения затрат времени и материальных средств на выполнение исследований был применен математический метод оптимального планирования по ротатабельному плану полного трехфакторного эксперимента.

В качестве имитата загрязненной подземной воды в первой серии экспериментов использовали водопроводную воду с добавкой нитратов в количестве 20 мг/л по нитратному азоту, что соответствует концентрации, в два раза превышающей предельно допустимую для питьевой воды.

Задачей исследований стало: на основе применения математических методов оптимального планирования эксперимента при проведении испытаний получить экспериментально-статистическую модель ионообменной очистки подземных вод от нитратов, необходимую для прогнозирования эффективности работы установки в любом заданном режиме ведения процесса ионообменной очистки.

Результаты эксперимента, выполненного на матрице ротатабельного ЦКП для нитратных вод, были обработаны на ЭВМ с помощью программы

«STATGRAPHIGS-statisticalGraphicsSystem», на основании чего составлены уравнения в виде полинома второй степени в физических переменных: как уравнения связи отклика объекта (эффекта очистки) и независимых управляемых входных переменных факторов.

Полученные экспериментально-статистические зависимости процесса ионообменной очистки позволяют представить поверхность отклика на факторной плоскости линиями зависимости эффекта очистки: 1) от величины отношения высоты фильтрующей загрузки к диаметру фильтра; 2) от температуры обрабатываемой воды, 3) от скорости фильтрования.

Для прогнозирования эффективности работы установки в любом заданном режиме ведения процесса ионообменной очистки получены уравнения зависимости эффекта очистки азотсодержащих вод от нитратов при фиксированных параметрах основных факторов при работе ионообменной колонки.

Во второй серии экспериментов для оценки в целом работоспособности исследуемой технологической схемы ионообменной очистки использовалась реальная подземная вода с содержанием нитрат-ионов в концентрациях до 100 мг/л. При оптимальных параметрах проведения ионообменного процесса был подтвержден высокий эффект удаления нитратов, полученный в первой серии экспериментальных исследований на модельной воде.

Заключение

Увеличение и накопление азотсодержащих соединений в природных водах нашей республики и за ее пределами требует как снятия антропогенных нагрузок, так и улучшения качества питьевой воды путем применения прогрессивных и экономичных методов водоподготовки. Методы физико-химической очистки природных вод от нитратов имеют свою специфику, преимущества и недостатки. Проведены исследования процесса очистки подземных вод от нитратов методом ионного обмена. Изучено влияние на эффективность процесса очистки азотсодержащих вод основных факторов при работе ионообменной колонки, определены оптимальные параметры процесса ионообменной очистки на различных типах ионообменных смол, необходимые при конструировании аппаратов централизованного и индивидуального водопользования. Полученные уравнения зависимости эффекта очистки азотсодержащих вод позволяют прогнозировать эффективность работы ионообменной установки в любом заданном режиме ведения процесса очистки.

Список литературы

- 1. Качество питьевых подземных вод в сельских населенных пунктах Беларуси / Информационный бюллетень // БелНИЦ «Экология». Мн., 1997. № 5(12). 22 с.
- 2. Состояние окружающей среды Республики Беларусь : нац. доклад / М-во природ. ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, гос. науч. учр-е «Инс-т природопользования нац. Академии наук Беларуси» // Белтаможсервис. Мн., 2010. 150 с.
- 3. Экологический бюллетень. 2014 г. Минск, 2015. Редактор: В.Ф. Логинов, Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь.
- 4. СанПиН 10-124 РБ 99. Санитарные правила и нормы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Минздрав РБ, Минск, 1999.
- 5. ТКП 45-4.01-258-2012 Водоснабжение промышленных предприятий. Строительные нормы проектирования Министерство архитектуры и строительства РБ. Минск, 2012.