

Anna Sieroń, Maria Świdarska-Bróz

Usuwanie azotanów z wody w procesie wymiany jonowej

Konieczność usuwania azotanów z wód podziemnych coraz częściej stanowi istotny problem technologiczny, gdyż ich eliminacji nie zapewniają tradycyjne procesy stosowane w oczyszczaniu wody. Sposobem pozwalającym na zmniejszenie stężenia azotanów do ilości śladowych jest jonitowa deanionizacja. Warunkiem wykorzystania tego procesu do oczyszczania wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze jest stosowanie jonitów mających atest PZH. Obecnie na rynku krajowym dostępna jest silnie zasadowa żywica anionowymienna Imac HP-555, spełniająca powyższy wymóg. Anionit ten pracuje w cyklu chlorkowym i charakteryzuje się selektywnością w stosunku do azotanów.

W niniejszym artykule przedstawiono ocenę przydatności anionitu Imac HP-555 w usuwaniu azotanów z modelowych roztworów wodnych.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej stosując roztwory modelowe, w których stężenia azotanów (C_o) zmieniano w zakresie 30+100 gN/m³, dawkując do wody, zawierającej znane stężenia siarczanów, określone ilości azotanu sodu. Anionit – Imac HP-555 – regenerowano przeciwprądowo 5% roztworem chlorku sodu.

W badaniach określono wpływ początkowego stężenia azotanów (C_o -NO₃⁻) i siarczanów (C_o -SO₄²⁻) oraz obciążenia hydraulicznego jonitu (O_h) na przebieg i skuteczność usuwania jonów NO₃⁻. W interpretacji wyników badań jako graniczne stężenie azotanów (dla którego obliczono roboczą zdolność wymienną anionitu w stanie mokrym w stosunku do jonów NO₃⁻ (Z_{w_r}) oraz objętość skutecznie oczyszczonej wody (V_e) i jej stosunek do objętości złoża (V_z) przyjęto 10 gN/m³, tj. dopuszczalną zawartość azotanów w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze.

Wyniki badań

Przeprowadzone badania wykazały, iż anionit Imac HP-555 skutecznie usuwał azotany, a przebieg procesu i stopień ich eliminacji zależały od wartości C_o -NO₃⁻ oraz od ilorazu stężeń początkowych siarczanów i azotanów w badanych roztworach.

Wpływ obciążenia hydraulicznego anionitu na skuteczność usuwania azotanów

Wyniki badań przeprowadzonych przy stałym C_o -NO₃⁻ równym 100 gN/m³ i obciążeniu hydraulicznym w zakresie 6+22 m³/m²h wykazały, iż wartość O_h jedynie w bardzo małym stopniu wpływała na skuteczność i przebieg wymiany jonowej. Wpływ obciążenia hydraulicznego jonitu na czas efektywnej pracy anionitu (t_e) (C_k -NO₃⁻=10 gN/m³) oraz do momentu przebicia złoża przez jony azotanowe (t_c) ($C_k/C_o=1$) i odpowiadające im wartości V_e i V_c przedstawiają dane zebrane w tabeli 1.

Tabela 1. Efekty pracy anionitu przy różnych obciążeniach hydraulicznych (C_o -NO₃⁻=100 gN/m³)

O_h m ³ /m ² h	V_e dm ³	V_c dm ³	t_e min	t_c min
6	12,9	16,8	480	615
12	13,5	18,0	270	345
22	13,5	17,0	165	205

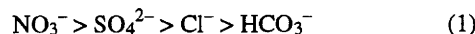
Dalsze badania przeprowadzono dla $O_h=12$ m³/m²h, tj. wartości mieszczącej się w zakresie zalecanym przez producenta jonitu.

Wpływ początkowego stężenia azotanów na skuteczność ich usuwania

Zwiększanie początkowego stężenia azotanów z wartości 30 gN/m³ do 100 gN/m³ w roztworach nie zawierających innych anionów spowodowało zmniejszenie wartości Z_{w_r} z 1041 do 842 val/m³ złoża i czasu efektywnej pracy anionitu (t_e) z 1180 do 270 minut. Wraz ze wzrostem C_o -NO₃⁻ zwiększyło się stężenie azotanów w pierwszych objętościach wody oczyszczonej (ok. 1 dm³) z 0,2 do 0,6 gN/m³ oraz chlorków z 100 do 250 gCl⁻/m³. Podobną prawidłowość stwierdzono dla roztworów zawierających stałe stężenia siarczanów równe 140 gSO₄²⁻/m³. W tym wypadku wzrost C_o -NO₃⁻ z 30 gN/m³ do 50 gN/m³ spowodował zmniejszenie wartości Z_{w_r} z 726 do 691 val/m³ (tab.2).

Wpływ obecności siarczanów na skuteczność usuwania azotanów

Z uwagi na następujący szereg powinowactwa anionów do badanego anionitu:



w badanych roztworach zmieniano wartość C_o -SO₄²⁻ od zera do 140 gSO₄²⁻/m³, tj. do 2,92 val/m³, zapewniając wartości ilorazu C_o -SO₄²⁻/ C_o -NO₃⁻ równe 0, 0,41, 0,82, 1,04 i 1,36. Porównanie wartości Z_{w_r} uzyskanych dla roztworów pozbawionych i zawierających jony siarczanowe wykazało jednoznacznie,

Tabela 2. Wpływ stężenia jonów siarczanowych na skuteczność usuwania azotanów

$C_0\text{-NO}_3^-$ val/m ³	$C_0\text{-SO}_4^{2-}$ val/m ³	$C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$	Z_{wr} val/dm ³	t_a min	V_e dm ³	V_e/V_{z1}
2,14	0	0	1,041	1180	59	522,1
3,57	0	0	0,837	540	27	238,9
7,14	0	0	0,842	270	13,5	119,5
3,57	1,46	0,41	0,651	445	22,2	196,9
3,57	2,92	0,82	0,691	480	24	212,4
2,81	2,92	1,04	0,704	570	28,5	252,2
2,14	2,92	1,36	0,726	750	36	318,6

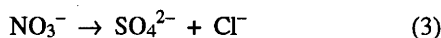
iz obecność siarczanów w roztworze zmniejszyła ilość wymienionych (usuniętych) jonów NO_3^- . Ten ujemny wpływ siarczanów zmniejszał się wraz ze wzrostem ich początkowego stężenia (tab.2).

Ponadto obecność siarczanów w oczyszczanych roztworach zmieniała przebieg wymiany jonowej. Podczas oczyszczania roztworów nie zawierających jonów SO_4^{2-} , jony NO_3^- wymieniane były na jony Cl^- , natomiast w obecności jonów SO_4^{2-} w cyklu pracy anionitu nastąpiły dwie fazy wymiany jonowej:

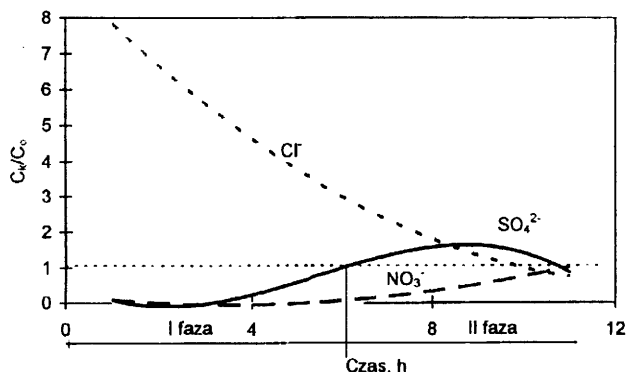
pierwsza (I):



druga (II):



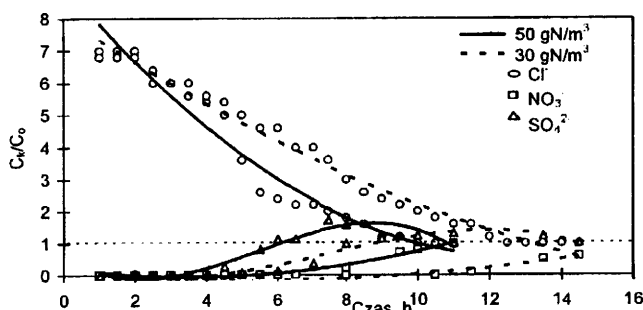
co obrazuje schemat przedstawiony na rysunku 1. W drugiej fazie procesu o skuteczności usuwania azotanów decydowała ich wymiana nie tylko na jony chlorkowe, lecz również siarczanowe.



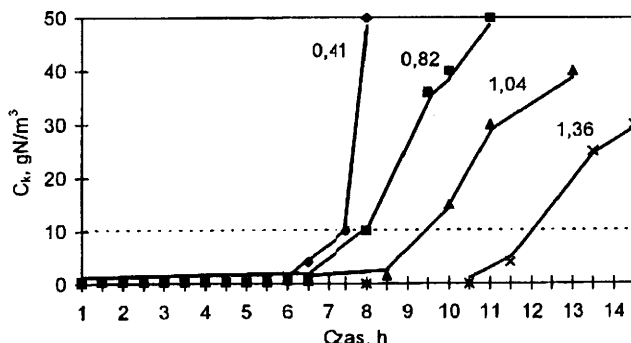
Rys. 1. Schemat zmian stężenia anionów w roztworze po wymianie jonowej

Przedstawiony przebieg zmian stężeń chlorków, azotanów i siarczanów był możliwy z uwagi na selektywność anionitu w stosunku do azotanów. Powodowało to, że aniony SO_4^{2-} , o mniejszym powinowactwie do anionitu, znacznie szybciej niż jony NO_3^- (najbardziej preferowane jony przez anionit) były uwalniane z jonitu w większym stężeniu niż ich stężenia początkowe i w II fazie procesu spełniały rolę jonów wymienianych azotanów.

Konsekwencją tej prawidłowości była zwiększająca się skuteczność usuwania azotanów (określona wartościami Z_{wr} , V_e i t_e) wraz ze wzrostem ilorazu $C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$ (tab.2). Wpływ ten obrazują również zależności przedstawione na rysunku 2.

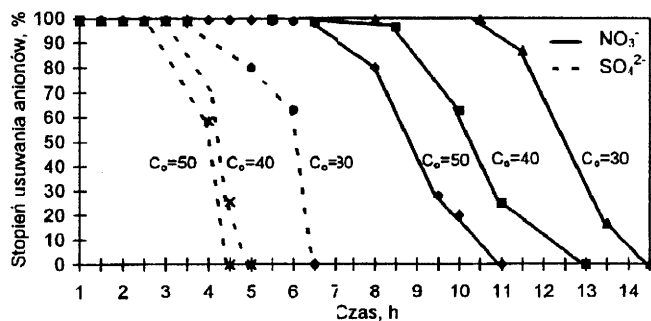
Rys. 2. Wpływ początkowego stężenia azotanów na przebieg ich usuwania z roztworów zawierających siarczany w ilości $140 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$

Zwiększenie wartości ilorazu $C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$ spowodowało wydłużenie czasu pracy anionitu do momentu przebiecia złoża przez jony NO_3^- (z 10,5 do 14 h), ale i również do chwili uzyskania dopuszczalnego stężenia azotanów w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze (rys.3).

Rys. 3. Zmiana stężenia azotanów w oczyszczonych roztworach w zależności od ilorazu $C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$

W powyższych rozważaniach nie uwzględniono wpływu stężenia wodorowęglanów, gdyż praktycznie nie stwierdzono zmiany stopnia ich usuwania we wszystkich cyklach pracy anionitu. Spowodowane to było mniejszym początkowym stężeniem jonów HCO_3^- i ich powinowactwem do anionitu, w porównaniu z jonami NO_3^- i SO_4^{2-} . Selektywność badanego anionitu w stosunku do jonów NO_3^- potwierdzają również zależności przedstawione na rysunku 4.

Z uwagi na praktyczne znaczenie objętości skutecznie oczyszczonych roztworów, na rysunku 5 przedstawiono zależności między $C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$ i V_e/V_{z1} . Powyższe dane wskazują, że konkurencyjność jonów SO_4^{2-} (obecnych w wodach naturalnych) w wykorzystaniu zdolności wymiennej anionitu w stosunku do jonów NO_3^- zmniejszała się wraz z rosnącą wartością $C_0\text{-SO}_4^{2-}$.

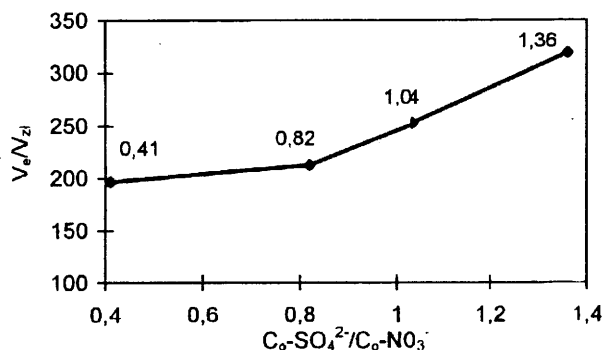


Rys. 4. Stopień usuwania azotanów i siarczanów podczas jonitowej deanionizacji (C_0 , gN/m³)

Mankamentem badanego procesu było ponadnormatywne stężenie jonów Cl^- w oczyszczonej wodzie w pierwszym okresie cyklu pracy anionitu oraz siarczanów w drugiej fazie procesu, tj. wymiany $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. Problem ten można rozwiązać poddając jonitowej deanionizacji tylko określoną objętość wody, a następnie mieszając ją z wodą nie oczyszczoną w procesie wymiany jonowej. Jest to możliwe ze względu na bardzo dużą skuteczność anionitu Imac HP-555 w usuwaniu azotanów.

Wnioski

♦ Silnie zasadowy anionit Imac HP-555, mający atest higieniczny PZH, był bardzo skuteczny w usuwaniu jonów NO_3^- z modelowych roztworów wodnych. Robocza zdolność



Rys. 5. Wpływ ilorazu początkowych stężeń jonów SO_4^{2-} i NO_3^- na objętość skutecznie oczyszczonej wody (V_e), ($V_e = \text{const}$)

wymienna anionitu w stosunku do azotanów była odwrotnie proporcjonalna do ich początkowego stężenia i zależała od obecności siarczanów w wodzie.

♦ Wpływ jonów SO_4^{2-} na jonitową deanionizację był dwójaki, tj. w pierwszej fazie procesu konkurowały one z jonami NO_3^- w wykorzystaniu zdolności wymiennej anionitu, zaś w drugiej fazie procesu spełniały rolę jonów wymieniających jony NO_3^- . Wraz ze wzrostem ilorazu $C_0\text{-SO}_4^{2-}/C_0\text{-NO}_3^-$ wydłużał się czas efektywnej pracy anionitu w usuwaniu jonów NO_3^- (t_e), a tym samym zwiększała się objętość skutecznie oczyszczonej wody (V_e).

♦ Anionit Imac HP-555, charakteryzujący się selektywnością w stosunku do jonów NO_3^- , może być stosowany do usuwania azotanów z wód zawierających siarczany.

Removal of Nitrates from Aqueous Solutions by Ion Exchange

The objective of the study was to analyze the utility of a strongly alkaline anion exchanger (Imac HP-555) in removing nitrates from model solutions. The efficiency (and course) of the deanionization process was related to initial NO_3^- concentration, hydraulic loading of the bed, and to the presence of sulfates. The presence of sulfates was found to contribute to the course

of ion exchange. This contribution depended on the ratio of initial SO_4^{2-} to initial NO_3^- . The study substantiated the selectivity of the anion exchanger with respect to nitrate ions and showed that deanionization on the Imac HP-555 anion exchanger might be of utility in removing nitrates from sulfate-containing aqueous solutions.