

Adam Pawełczyk

## Badania nad usuwaniem azotanów ze ścieków przemysłowych metodą redukcji do wolnego azotu

Ścieki przemysłowe zawierające azot w postaci związków nieorganicznych należą do szczególnie uciążliwych, głównie ze względu na ich dużą rozpuszczalność w wodzie, sprzyjającą szybkiemu rozprzestrzenianiu się w środowisku. Ścieki zawierające związki azotu są przyczyną eutrofizacji zbiorników wodnych oraz powodują zagrożenia wynikające z toksycznego oddziaływania niektórych form azotu na organizmy żywe. Problemy z zapewnieniem wymaganych standardów jakości ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych pojawiają się zwłaszcza wówczas, gdy występują znaczne ilości ścieków o dużym stężeniu związków azotu, jak w wypadku przemysłu wytwarzającego azotany organiczne i nitrozwiązki organiczne w fabrykach tworzyw sztucznych i w zakładach produkujących materiały wybuchowe. Znaczna część stosowanego w procesach nitrowania kwasu azotowego przechodzi bowiem do ścieków poprodukcyjnych, które trudno jest unieszkodliwić lub zagospodarować [1]. Do usuwania związków azotu ze ścieków można wykorzystać metody membranowe (odwrócona osmoza, elektrodializa) i strąceniowe, redukcję chemiczną i elektrochemiczną, wymianę jonową oraz procesy biologiczne. Jednak oczyszczone w tych procesach ścieki często nadal zawierają azotany w podwyższonej ilości [2].

Usuwanie azotanów ze ścieków przemysłowych metodą redukcji chemicznej, w wyniku której – jako nieszkodliwy produkt – powstaje azot cząsteczkowy było przedmiotem licznych badań i patentów. W pracy [3] przedstawiono wyniki badań nad selektywnym usuwaniem azotanów(V) z wód podziemnych poprzez ich katalityczną redukcję do wolnego azotu. Jako katalizatory zastosowano pallad, platynę i rod w środowisku kwasowym. Najbardziej skuteczny okazał się katalizator na bazie rodu, pozwalający na zmniejszenie zawartości azotanów z ok.  $40 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  do ok.  $12 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ . W patencie amerykańskim [4] przedstawiono metodę usuwania azotanów na drodze redukcji metalicznym kadmem, cynkiem, ołowiem, żelazem, srebrem, miedzią lub ich stopami albo mieszaniną. W pierwszej fazie uzyskuje się azotany(III), które następnie redukowane są do azotu cząsteczkowego przy użyciu amin, jak kwas amidosulfonowy, formamid (amid kwasu mrówkowego), acetamid (amid kwasu octowego) lub mocznik (amid kwasu węglowego).

Azotany(V) można także usuwać w procesach redukcji pod ciśnieniem w temperaturze  $180\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jako denitryfikatory redukujące azotany(V) stosuje się aminy alifatyczne lub aromatyczne. W końcowym etapie oczyszczania resztki zanieczyszczeń adsorbują się na węglu aktywnym lub usuwa w procesach

biochemicznych [5]. Inne rozwiązanie polega na redukcji związków azotu na złożu siarczków wapnia lub potasu, w wyniku czego azotany przechodzą w formę cząsteczkową, natomiast siarczki ulegają utlenieniu do siarczanów. Metoda ta proponowana jest do oczyszczania wód powierzchniowych i podziemnych [6]. Inny sposób polega na elektrochemicznym utlenianiu azotanów(V) do wolnego azotu na katodzie zanurzonej w roztworze [7]. W tym procesie stosuje się dodatki amidów w postaci formamidu, acetamidu lub mocznika, co zapobiega tworzeniu się amoniaku. W reakcji amidów z tworzącymi się azotanami(III) powstaje azot cząsteczkowy. Jako reagent redukujący może być także stosowany sproszkowany glin [8]. W reakcji azotanów(V) z tym metalem powstają amoniak, azot i azotany(III). Istnieje możliwość prowadzenia redukcji selektywnej i otrzymania tylko jednego z wymienionych produktów, w zależności od stężenia protonów w układzie.

Unieszkodliwianie azotanów(V) metodą ich redukcji może być z powodzeniem zastosowane do oczyszczania ścieków przemysłowych z produkcji technicznych azotanów organicznych i nitrozwiązków organicznych, takich jak nitrogliceryna, azotan(V) izooktylu (AIO), trójnitrotoluen (trotyl, TNT), trójnitrofenol (kwas pikrynowy) itp., przeznaczonych m.in. do wytwarzania materiałów wybuchowych. Inne metody oczyszczania tych ścieków z reguły zawodzą, ze względu na duże stężenie azotanów oraz silnie kwasowe środowisko. Jako surowce do wytwarzania azotanów organicznych i nitrozwiązków organicznych stosuje się glicerynę, toluen, fenole oraz mieszaniny nitrujące, w których głównymi składnikami są kwas azotowy(V) oraz kwas siarkowy(VI) [9]. Oprócz substancji pożądanых, produktami procesu nitrowania są odpadowe roztwory zawierające niewielkie ilości związków nitrowych, znaczne ilości kwasu azotowego(V) i praktycznie całą ilość kwasu siarkowego(VI). W pewnych wypadkach część tych roztworów może być zawrócona do następnego cyklu nitrowania. Jednak znaczne ich ilości, wraz ze ściekami z oczyszczania produktów, stanowią ścieki ponitracyjne. Z reguły ścieki te charakteryzują się małą zawartością metali ciężkich, zawierają natomiast znaczne ilości azotu w postaci azotanów(V). Surowe ścieki są silnie kwaśne ze względu na zawarte w nich wolne kwasy – azotowy(V) i siarkowy(VI). Stwarza to możliwość usuwania azotu poprzez redukcję azotanów(V) do azotu cząsteczkowego.

Celem pracy było zbadanie możliwości usuwania azotanów(V) ze ścieków z produkcji nitroestrów i azotanu(V) izooktylu (AIO) metodą dwustopniowej redukcji chemicznej z zastosowaniem jako reduktorów żelaza metalicznego oraz mocznika. W metodzie będącej przedmiotem pracy wykorzystano dobre właściwości utleniające azotanów w środowisku kwasowym. W odpowiednich warunkach, przy dostatecznym stężeniu protonów, jony  $\text{NO}_3^-$  ulegają redukcji najpierw do  $\text{NO}_2^-$ , a następnie do  $\text{N}_2$ , który ulatnia się do atmosfery.

## Część doświadczalna

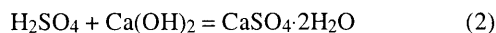
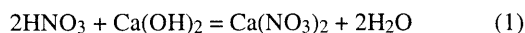
### Charakterystyka ścieków ponitracyjnych

Badania nad usuwaniem azotanów(V) przeprowadzono z użyciem ścieków powstających w Zakładach Tworzyw Sztucznych Nitron w Krupskim Młynie. Zawartość azotanów określano metodą miareczkowania roztworem siarczanu żelaza(II) [10]. Skład ścieków poprodukcyjnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład ścieków z produkcji nitroestrów i AIO  
Table 1. Composition of the effluent from the production of nitroesters and nitrate(V) isooctyl (AIO)

Wskaźnik, jednostka	Produkcja nitroestrów	Produkcja AIO
Azotany, $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$	20700	12500
pH	1,45	1,53
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	713	2880
Wapń, $\text{gCa}/\text{m}^3$	42	50
Magnez, $\text{gMg}/\text{m}^3$	12	14

Próby laboratoryjne nad usuwaniem azotu azotanowego prowadzono stosując ścieki ponitracyjne po ich neutralizacji wapnem hydratyzowanym. W praktyce przemysłowej używa się do tego celu także wapna palonego. Przebieg procesu można przedstawić następującymi równaniami chemicznymi:



Produkt reakcji (1) – azotan(V) wapnia – rozpuszcza się całkowicie w roztworze macierzystym, natomiast produkt reakcji (2) częściowo wytrąca się w postaci dihydratu siarczanu(VI) wapnia (gipsu –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), częściowo zaś pozostaje w roztworze. Poza związkami wapnia w roztworze macierzystym pojawiają się również jony metali ciężkich, których źródłem jest wapno stosowane do neutralizacji. Ścieki po neutralizacji kierowane są do osadnika w celu sedymentacji zawiesin. W tabeli 2 przedstawiono skład ścieków po neutralizacji.

Tabela 2. Skład ścieków z produkcji nitrozwiązków po neutralizacji  
Table 2. Composition of the effluent from the production of nitro-compounds after neutralization

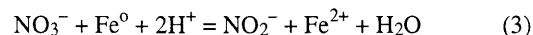
Wskaźnik, jednostka	Wartość
Azotany, $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$	7880
Azotyny, $\text{gNO}_2^-/\text{m}^3$	śl.
pH	7,25
ChZT, $\text{gO}_2/\text{m}^3$	800
Substancje rozp., $\text{g}/\text{m}^3$	21500
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	600
Chlorki, $\text{gCl}^-/\text{m}^3$	40
Wapń, $\text{gCa}/\text{m}^3$	2700
Magnez, $\text{gMg}/\text{m}^3$	75
Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$	0,40
Ołów, $\text{gPb}/\text{m}^3$	0,76
Cynk, $\text{gZn}/\text{m}^3$	0,32
Chrom, $\text{gCr}/\text{m}^3$	0,38
Nikiel, $\text{gNi}/\text{m}^3$	0,28
Kadm, $\text{gCd}/\text{m}^3$	0,09

Głównymi zanieczyszczeniami tych ścieków są azotan(V), jony wapnia oraz siarczany(VI), których stężenia wielokrotnie przekraczają wartości dopuszczalne. Według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, największa dopuszczalna zawartość azotanów w ściekach oczyszczonych wynosi  $30 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  [11].

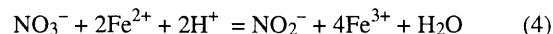
### Redukcja azotanów(V) do wolnego azotu

Jako metodę pozwalającą na znaczne zmniejszenie zawartości azotanów w ściekach z produkcji organicznych związków azotu zaproponowano redukcję jonów  $\text{NO}_3^-$  najpierw do  $\text{NO}_2^-$ , które z kolei ulegają dalszej redukcji *in statu nascendi* do wolnego azotu. W pierwszym etapie jako czynnik redukujący można stosować cynk lub żelazo. Zaletą stosowania żelaza jest jego niska cena, zwłaszcza jeśli substrat ten stosuje się w postaci odpadowych wiórów powstających przy obróbce mechanicznej elementów stalowych i żeliwnych. W następnym etapie redukcji, jako kolejny reagent, stosuje się mocznik. Jest to surowiec stosunkowo tani i łatwo dostępny na rynku. Dodatkową zaletą tej metody jest fakt, że zawarte w ściekach kwasy dostarczają protonów, które odgrywają podstawową rolę w procesie redukcji azotanów(V). Jest ona także godna uwagi ze względu na prostotę i dostępność surowców, tj. odpadów żelaza i mocznika. Przebieg reakcji chemicznych w tym procesie jest następujący:

– w pierwszym etapie w silnie kwasowym środowisku zachodzi redukcja azotanów(V) do azotanów(III) za pomocą żelaza metalicznego, zgodnie z równaniem:



– jony żelaza(II) mogą dodatkowo reagować z azotanami(V), zgodnie z zapisem:

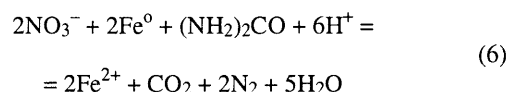


– podstawowa reakcja redukcji azotanów(III) do wolnego azotu ma następujący przebieg:

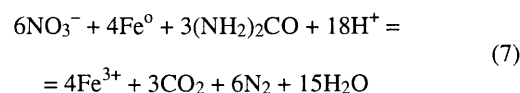


Warunkiem koniecznym, aby mogły przebiegać reakcje (3), (4) i (5) jest środowisko kwasowe, a więc takie, jakie występuje w badanych ściekach. Proces redukcji przedstawiony równaniem (5) polega na reakcji mocznika jako 2-amidu kwasu węglowego z jonami  $\text{NO}_2^-$  z udziałem protonów, w wyniku czego powstaje woda oraz produkty gazowe – dwutlenek węgla i azot cząsteczkowy, opuszczające środowisko reakcji. Sumaryczne reakcje zachodzące podczas procesu z redukcji azotanów(V) są następujące:

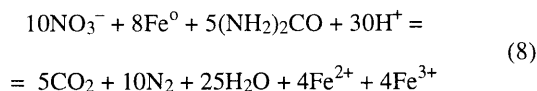
– do powstania produktów gazowych  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$  oraz jonów  $\text{Fe}^{2+}$ :



– do powstania produktów gazowych  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$  oraz jonów  $\text{Fe}^{3+}$ :

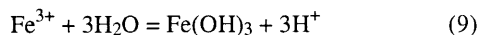


W badaniach nad procesem redukcji azotanów(V) stwierdzono, że ilość żelaza, jaka jest konieczna do przeprowadzenia redukcji wg równania (7), odpowiadająca stechiometrii, jest niewystarczająca, ze względu na ustalanie się równowagi w kierunku wytwarzania soli Fe(II) oraz Fe(III). Po redukcji pozostawało w roztworze jeszcze około 20% pierwotnej ilości azotanów(V). Redukcja azotanów(V) w ściekach, przeprowadzona przy składzie surowców zgodnie z reakcją:



a więc w przypadku, kiedy powstaje równomolowy roztwór kationów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  wykazała, że proces zachodził w sposób zadowalający. W doświadczeniu uzyskano redukcję ok. 98% azotanów.

W dalszych badaniach okazało się, że ilość kwasu koniecznego w celu dostarczenia jonów  $\text{H}^+$  jest mniejsza niż to wynika z rozważań teoretycznych. Fakt ten można wytłumaczyć przebiegiem częściowej hydrolizy jednego z produktów reakcji, a mianowicie soli żelaza(III), wskutek czego powstaje znaczna ilość jonów  $\text{H}^+$ . Zgodnie z równaniem reakcji tego procesu:



odtworza się znaczna ilość kwasu potrzebnego do redukcji, a z roztworu wytrąca się bardzo drobny wodorotlenek żelaza(III).

Na początku procesu redukcji, gdy pH jest jeszcze dość małe, roztwór pozostaje klarowny. Z chwilą, gdy pH układu reagującego jest w granicach 2,3+3,5, pojawia się żółtobrunatne zmętnienie świadczące o przebiegu reakcji hydrolizy. Opisane obserwacje wskazują, że proces redukcji azotanów(V) zachodzi z dużą wydajnością przy ilości żelaza zgodnej z równaniem (8), lecz przy dużo mniejszej niż teoretyczna ilości kwasu mineralnego.

### Usuwanie azotanów w układzie porcjowym

W badaniach procesu usuwania azotanów(V) ze ścieków ponitratycznych pobrano 500 cm<sup>3</sup> surowych ścieków do reaktora o pojemności 800 cm<sup>3</sup> i dodano 7,8 g wiórów ze stali miękkiej, 5 g mocznika technicznego i 1,5 cm<sup>3</sup> 36% kwasu solnego. Proces redukcji zainicjowano przez podgrzanie mieszanki do temperatury 60-65 °C. Zawartość reaktora mieszano, zapewniając warunki dynamiczne układu reakcyjnego. Podczas reakcji obserwowano intensywne wydzielanie pęcherzyków gazu. Ze względu na egzotermiczny przebieg reakcji, temperatura utrzymywała się na poziomie ok. 70 °C, bez konieczności podgrzewania. Czas trwania właściwego procesu wynosił ok. 30 min. W jego dalszej fazie, po pobraniu próbek do analiz, środowisko zalkalizowano za pomocą roztworu NaOH do pH ok. 8,5 w celu wytrącenia związków żelaza. W wyniku neutralizacji na dnie reaktora pojawił się czarny, drobny osad przypominający znany pigment – czerń żelazową. Na podstawie analizy roztworu otrzymanego po redukcji określono stopień usunięcia azotanów ze ścieków.

Z przeprowadzonych badań wynika, że osiągnięcie zadowalającego stopnia rozkładu azotanów(V) zależało przede wszystkim od ilości żelaza w układzie reagującym. Ponadto badania wykazały, że w układzie reakcyjnym znajdowały się jony Fe(II) i Fe(III). Należy więc założyć, że najbardziej prawdopodobny przebieg procesu utleniania-redukcji można opisać równaniem (8). Przy mniejszej ilości żelaza

( $\text{Fe}^0$ ) wydajność reakcji była mniejsza lub czas reakcji był dużo większy od założonego. Większa ilość żelaza jest niekorzystna, ponieważ w układzie reagującym pojawia się więcej jonów Fe(II). W czasie procesu utleniania-redukcji pH środowiska stopniowo zwiększało się aż do stanu, gdy w roztworze pojawił się osad tlenków żelaza trójwartościowego, zgodnie z reakcją (9). Jest to stan równowagi, w którym jony wodorowe są konsumowane przez reakcję redoks i jednocześnie odtwarzane przez hydrolizę. Stan taki utrzymywał się aż do momentu wyczerpania utleniacza, tj. azotanów(V). Badania powtórzono czterokrotnie, uzyskując w przypadku ścieków powstających w produkcji nitroestrów zmniejszenie zawartości azotu o 95,1+99,4% natomiast w ściekach pochodzących z produkcji azotanu izooktylu stopień usuwania azotu był mniejszy i wahał się w granicach 80,2+93,4%.

### Usuwanie azotanów w układzie przepływowym

W procesie prowadzonym w układzie porcjowym, po zestawieniu składu układu redoks, roztwór mieszano w stałej temperaturze, aż do zakończenia redukcji, po czym z układu usunięto żelazo, zarówno wytrącone, jak i znajdujące się w roztworze. Następnie roztwór poddano analizie. Taki sposób prowadzenia badań konieczny był do ustalenia, który z mechanizmów reakcji jest bardziej prawdopodobny. Obecność w roztworze poreakcyjnym związków żelaza w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków oraz soli żelaza trój- i dwuwartościowego wskazuje na mechanizm odpowiadający równaniu (8).

W badanym procesie układ był heterogeniczny – reakcja zachodziła z udziałem żelaza znajdującego się w fazie stałej i roztworu kwasu azotowego oraz mocznika, przy współudziale jonów wodorowych pochodzących ze ścieków i ewentualnie dostarczonych w postaci dodatku kwasu mineralnego. W układzie porcjowym o sprawnym przebiegu procesu decyduje ruch ścieków, który musi być utrzymany przez ciągłe mieszanie zawartości reaktora, natomiast w układzie przepływowym to samo można uzyskać podczas oczyszczania ścieków np. na złożu z odpowiednim wypełnieniem.

W celu zbadania jaka skuteczność usuwania azotu możliwa jest do uzyskania w warunkach przepływowych, przeprowadzono próby realizacji procesu w kolumnie wypełnionej wiórkami żelaznymi. Od góry do kolumny wprowadzano roztwór kwaśny zawierający mocznik, natomiast od dołu odbierano zawiesiny tlenowych związków żelaza. W badaniach zastosowano kolumnę szklaną o średnicy 15 mm i długości 0,5 m. W badaniach przepływowych zastosowano 200 cm<sup>3</sup> ścieków z produkcji nitroestrów z podanymi wcześniej dodatkami. Ilość żelaza w kolumnie nie była limitowana. Redukcja azotanów(V) przebiegała z widocznym wydzielaniem znacznych ilości gazów, mającym w pewnym momencie charakter spontaniczny. Obecność wydzielających się z osadu tlenowodorowych związków żelaza nie powodowała zakłóceń w przebiegu procesu.

W trakcie badań utrzymywano stosunkowo dużą prędkość przepływu ścieków przez kolumnę, tak aby nie zachodziła pasywacja wiórów żelaznych. Roztwór wprowadzono do kolumny trzykrotnie, po częściowym oddzieleniu stałej fazy złożonej z wodorotlenków żelaza. Czas reakcji wynosił 2,5 h. Roztwór podgrzany początkowo do temperatury 50 °C nie wymagał następnie doprowadzania ciepła ze względu na egzotermiczny charakter zachodzących reakcji chemicznych. Ścieki po oddzieleniu żelaza (czarny osad tlenków żelaza) poddano

analizie chemicznej na zawartość azotanów(V), która wykazała, że skuteczność procesu wynosiła 98,5%.

### Układ oczyszczania ścieków w skali technicznej

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano układ technologiczny procesu oczyszczania ścieków przemysłowych o działaniu ciągłym. Ścieki zawierające azotany(V) oraz mocznik wprowadzane są do mieszalnika substratów, w proporcjach wynikających ze stechiometrii reakcji (8), a następnie mieszanina reakcyjna przepływa przez kolumnę wypełnioną wiórkami żelaznymi. Korzystne jest stosowanie układu złożonego z dwóch kolumn pracujących na przemian, co pozwala na regenerację jednej z nich. W celu całkowitego wydzielenia żelaza, a także innych mlekami wapiennym lub wodorotlenkiem sodu. Oczyszczone w ten sposób ścieki charakteryzują się małą zawartością zanieczyszczeń, która zależy od warunków prowadzenia procesu redukcji azotanów(V) oraz od czystości surowców stałych – mocznika i wapna lub wodorotlenku sodu stosowanych do neutralizacji ścieków. Prowadzenie procesu oczyszczania ścieków w układzie ciągłym daje możliwość jego zautomatyzowania.

### Podsumowanie

Badania wykazały możliwość skutecznego usuwania azotanów ze ścieków przemysłowych powstających podczas produkcji tworzyw sztucznych, nawozów mineralnych, materiałów wybuchowych oraz innych ścieków o dużej zawartości azotanów. W zaproponowanym procesie oczyszczanie ścieków prowadzi się metodą redukcji azotanów(V) na złożu żelazowym z udziałem mocznika, jako utleniacza. W wyniku redukcji azotanów(V) do wolnego azotu uzyskuje się stopień oczyszczenia ścieków dochodzący do 99,5%.

Wyniki badań nad redukcją azotanów(V) w ściekach z produkcji azotanu izooktylu wskazują, że w tych samych warunkach wydajność procesu oczyszczania jest mniejsza niż w ściekach z produkcji nitroestrów, a sam proces przebiega wolniej. Problem ten wymaga dodatkowych badań, w których należałoby zastosować katalizator przyspieszający przebieg reakcji lub poddać oczyszczaniu ścieki zmieszane z produkcji nitroestrów i z produkcji azotanu izooktylu. W proponowanej metodzie stosuje się prosty układ urządzeń oraz łatwo dostępne surowce w postaci odpadów z obróbki mechanicznej

elementów stalowych lub żeliwnych i mocznika technicznego. W przypadku oczyszczania ścieków silnie kwaśnych nie jest konieczne wprowadzanie protonów w formie dodatków kwasów mineralnych.

W wypadku bardzo stężonych ścieków azotanowych nieobciążonych szkodliwymi składnikami w postaci metali ciężkich, bardziej racjonalne jest jednak wykorzystanie ich bezpośrednio do wytwarzania płynnych nawozów jedno- lub wieloskładnikowych.

### LITERATURA

1. A. PAWEŁCZYK: Agricultural utilization of waste waters from manufacture of nitroesters and isooctyl nitrate. W: *New Agrochemicals and their Safe Use for Health and Environment* [Ed. H. GÓRZECKI, J. DOBRZAŃSKI, P. KAFARSKI], Prague–Bruxelles 2004, Vol. 5, pp. 564–567.
2. H. RÜFFER, K.H. ROSENWINKEL: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Oficyna Wyd. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1998.
3. M.A. PUDUKADU, S. KUPPUSAMY, L. PERUMALSAMY, L. SOON-JAE, C. NAG-CHOUL, K. DONG-JU: Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2007, Vol. 104, No. 2, p.129–134.
4. J. DZIEWIŃSKI, S. MARCZAK: Nitrate reduction. Patent USA, 2000, No. 6030520.
5. J. BURDENIUC: Treatment of water containing organic wastes with aromatic amine nitrate salts. Patent USA No. 6902679, 2005.
6. T. JONES, R. KRAEMER: Process for the removal of oxidizing agents. Patent USA, 2003, No. 6533943.
7. J. DZIEWIŃSKI, S. MARCZAK: Electrochemical reduction of nitrate in the presence of an amide. Patent USA, 2002, No. 6436275.
8. P.M. ANDREW: Chemical removal of nitrate from water. *Nature* 1991, No. 350, pp. 223–225.
9. A.I. VOGEL: *Preparatyka organiczna*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
10. W.J. WILLIAMS: *Oznaczanie anionów*. PWN, Warszawa 1985.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU nr 137 poz. 984.

### Pawełczyk, A. Removal of Nitrates from Industrial Wastewater by Reduction to Free Nitrogen. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 4, pp. 45–48.

**Abstract:** The focus of the study was the removal of nitrates(V) from the wastewater generated during production of organic nitrates and nitro-compounds. For this purpose, use was made of the method of reduction to free nitrogen. Reduction was conducted in two steps in a strongly acidic medium: to  $\text{NO}_2^-$  with the aid of iron ( $\text{Fe}^0$ ), and to  $\text{N}_2$  by using technical grade urea. A series of experiments made it possible to determine the type and yield of the reactions involved in the processes. In the batch process the removal of nitrates(V) ranged from 95.1 to 99.4% when the wastewater being treated came from the production of nitroesters. When the wastewater originated during

production of nitrate isooctyl, the efficiency of removal varied between 80.2 and 93.4%. The results obtained make it clear that the extent of reduction in nitrates depended primarily on the quantity of iron in the reactor. In the continuous process conducted in the flow reactor the concentration of nitrates(V) in the effluent was by 98.5% lower than in the raw wastewater coming from the production of nitroesters. Upon analysis of the observations made in the course of the study, a full-scale system was proposed, which enables the removal of nitrates from any type of industrial wastewater, using easily available waste raw materials from the mechanical working of steel or cast-iron elements, as well as technical grade urea, as reducing agents.

**Keywords:** Nitro-compounds, nitrates, industrial wastewater, wastewater treatment, chemical reduction.