

Фізичні та хімічні експерименти

УДК 537.5

В.И. Голота, С.Ю. Горбенко, М.А. Егоров, Л.М. Завада, Д.В. Кудин,
Д.В. Мошинский, С.В. Родионов

Национальный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков

ДЕНИТРИФИКАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЁМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ

В статье рассматривается адсорбция нитрат-ионов электрохимическим модулем на базе материала САУТ-1С, модифицированного титаном. Показано, что методом ёмкостной деионизации возможно понижение концентрации нитрат-ионов с 86,6 мг/л до 45 мг/л (ПДК). Удельная адсорбционная способность электродов в растворе нитрата натрия составляет 4,8 мг NO_3^- на 1 г материала электродов. Адсорбция нитрат-ионов эффективно осуществляется и в случае содержания в растворе, кроме ионов натрия, хлоридов.

Ключевые слова: денитрификация, двойной электрический слой, карбоновые материалы, ёмкостная деионизация.

Введение

Активное использование азотных удобрений приводит к загрязнению приповерхностных вод нитратами, опасными для здоровья. Особенно актуально это для стран с интенсивным сельским хозяйством, к которым относится и Украина. Предельно допустимая концентрация нитрат-ионов в воде составляет 45 мг/л. Поэтому с каждым годом возрастает важность создания и развития технологий денитрификации воды. На данный момент денитрификация осуществляется в основном с использованием технологий обратного осмоса и ионообменных смол. Обе технологии позволяют осуществить денитрификацию, но требуют значительных финансовых и энергетических затрат.

Технология ёмкостной деионизации воды позволяет осуществлять высокоэффективную очистку вод от растворённых ионов. В основе данной технологии лежит принцип сорбции ионов, растворённых в воде, на поверхности углеродных материалов под действием приложенного электрического поля. Такая сорбция высокоэффективна, потому что с одной стороны углеродные материалы имеют развитую поверхность, следовательно, и ёмкость. С другой стороны ионы только подходят к поверхности электродов, образуя двойной слой, не передавая свой заряд, то есть не затрачивается энергия на нейтрализацию ионов, поэтому после

изменения направления электрического поля ионы легко десорбируются [1].

Экспериментальная установка

В состав экспериментальной установки входит электрохимический модуль, циркуляционный насос, программируемый низковольтный источник питания, приборы контроля параметров воды и электродинамических параметров процесса зарядки-разрядки электрохимической ячейки. Принципиальная схема приведена на рис. 1.

Электрохимический модуль представляет собой герметическую ёмкость объёмом 4,4 л с набором плоских углеродных электродов, разделенных водонепроницаемыми диэлектрическими проставками. Установка насчитывает 8 электродов площадью 480 см^2 каждый (площадь активной поверхности углеродного материала составляет 364 см^2). Общая площадь электродов 2912 см^2 . Электроды изготавливаются из углеродного материала САУТ-1С модифицированного нанесением слоя титана. Титан наносится вакуумно-дуговым методом на одну сторону углеродного материала. Толщина слоя титанового по-

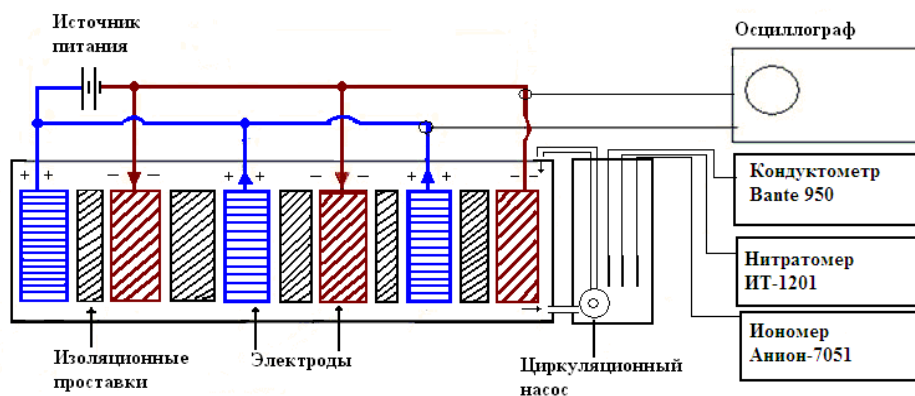


Рис. 1. Экспериментальная установка

крытия составляет 10 мкм. Модификация титаном материала САУТ-1С позволяет повысить проводимость и сорбционную способность электродов [2]. Для питания электрохимической ячейки используется программируемый низковольтный источник питания CDS1-5M10, который состоит из пяти отдельных модулей, каждый из которых имеет рабочий диапазон напряжений $-1,5 \text{ В} \div +1,5 \text{ В}$, и токов 0-10 А.

Контроль электродинамических параметров осуществляется цифровым осциллографом Tektronix 2024В, который регистрирует сигналы с низковольтного щупа и низкоомного токового шунта. Данные сохранялись и обрабатывались с помощью РС. Контроль параметров воды осуществляется кондуктометром Vante 950 с функцией температурной компенсации, измеряющим TDS модельного раствора и диапазоне 200 – 1000 ppm с точностью 1 ppm, поверенным нитратометром ИТ-1201, который использовался для определения концентрации нитрат-ионов в модельном растворе, а также многофункциональным прибором Анион 7051, работающим в режиме иономера Cl. Нитратометр ИТ-1201 и иономер Анион 7051 определяют концентрацию ионов потенциометрическим методом с использованием ионоселективных электродов. Перед измерениями проводилась градуировка ионселективных электродов в растворах KNO_3 и KCl . Модельные растворы для градуировки готовились путём растворения 0,1М навески соли в дистиллированной воде с последующим десятикратным разбавлением. Измерение концентрации раствора и содержания ионов проводилось в буферном объёме. Скорость циркуляции растворов составляла 1 л/мин.

Результаты

Исследование денитрификации методом ёмкостной деионизации проводились в модельных растворах содержащих нитрат-ионы и ионы натрия, а также нитрат-ионы, хлорид-ионы и ионы натрия. Модельный раствор, содержащий нитрат-ионы готовится из дистиллированной воды и навески нитрата натрия (NaNO_3) химической чистоты. Модельный раствор, содержащий нитрат-ионы готовится из дистиллированной воды и навески нитрата натрия (NaNO_3) и хлорида натрия (NaCl) химической чистоты. На рис. 2 приведён график изменения концентрации нитрат-ионов от времени при зарядке-разрядке электрохимического модуля, а также осциллограммы тока и напряжения.

Видно, что при зарядке электрохимического модуля в растворе происходит снижение концентрации нитратов с 86,6 мг/л до 48 (при положительной полярности)-36 (при отрицательной полярности) мг/л. Учитывая, что удельная адсорбционная способность γ это отношение адсорбированной массы NO_3^- (мг), к массе адсорбирующих электродов m (г):

$$\gamma = V \cdot \Delta C / m,$$

где V – объёма раствора NO_3^- (л); ΔC – изменение концентрации раствора NO_3^- (мг/л).

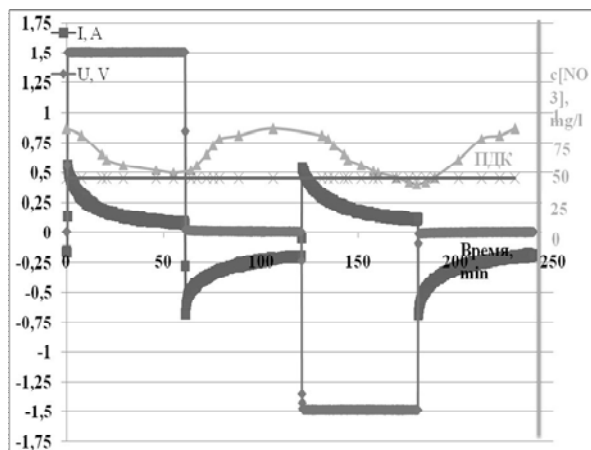


Рис. 2. Зависимость концентрации растворённых нитратов от времени при зарядке-разрядке электрохимического модуля

Для модельного раствора содержащего только нитрат-ионы и ионы натрия удельная адсорбционная способность материала составила 4,8 мг NO_3^- на 1 г материала. Изменение концентрации при расчёте массы адсорбированных нитратов усреднялось для циклов обеих полярностей. Разница между эффективностью сорбции для различных полярностей напряжения, подаваемого на электроды, требует дополнительного изучения. При разрядке электрохимического модуля происходил возврат адсорбированных ионов в раствор.

Для определения возможности использования ёмкостной деионизации для очистки вод содержащих кроме нитрат-ионов и ионов натрия, ионы других химических веществ проведено исследование деионизации модельного раствора содержащего, кроме нитратов и натрия, ионы хлора. Модельный раствор содержал 11 ммоль хлорид-ионов и 1,1 ммоль нитрат-ионов, то есть концентрация частиц нитрат-ионов была в 10 меньше. На рис. 3 приведён график зависимости концентрации растворённых нитратов и хлоридов от времени при зарядке-разрядке электрохимического модуля.

Видно, что при зарядке электрохимического модуля в растворе происходит снижение концентрации нитратов с 75 мг/л до 55 – 42 мг/л и хлоридов с 386,6 мг/л до 374,6 – 366,8 мг/л. Удельная адсорбционная способность составила для нитратов 2,8 мг/г и для хлоридов 1,93 мг/г. Суммарная удельная адсорбционная способность составила 4,73 мг отрицательных ионов на 1 г материала электродов. Присутствие хлоридов снижает удельную сорбционную способность материала для нитратов, так как параллельно сорбции нитратов проходит процесс сорбции хлоридов. Незначительное отличие подвижностей ионов хлора и нитратов в воде приводит к близкой эффективности адсорбции для обоих сортов ионов. Более высокое отношение изменения концентрации нитратов связано с более высокой, чем у хлоридов молярной массой (62 мг/ммоль против 35,5 мг/ммоль).

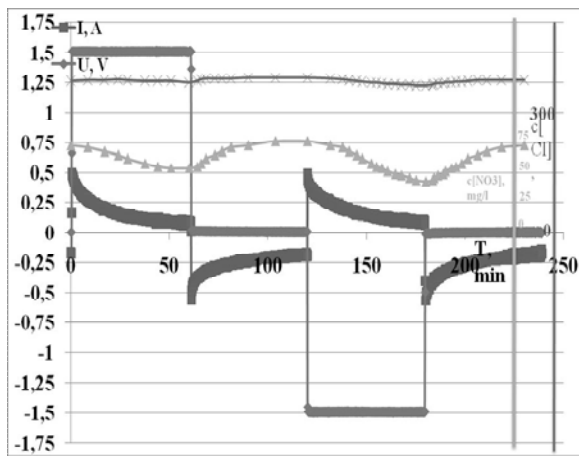


Рис. 3. Зависимость концентрации растворённых нитратов и хлоридов от времени при зарядке-разрядке электрохимического модуля

В качестве контрольной методики измерения концентрации ионов в растворе использовалось измерение удельного солесодержания по проводимости исследуемого раствора.

На рис. 4 приведён график зависимости концентрации растворённых нитратов, хлоридов и общего солесодержания (TDS) от времени.

Видно, что при адсорбции нитратов и хлоридов происходит уменьшение общего солесодержания, что подтверждает результаты потенциометрических измерений. Изменение солесодержания больше суммарного изменения концентраций нитратов и хлоридов, так как не регистрируются изменения концентрации ионов натрия.

Следует отметить высокое значение последовательного внутреннего сопротивления электрохимической ячейки, которое связано с низкой проводимостью растворов, что значительно увеличивает энергозатраты на процесс сорбции и время зарядки электрохимической системы, необходимое для очистки воды.

Выводы

Таким образом, показана возможность использование метода ёмкостной деионизации воды для

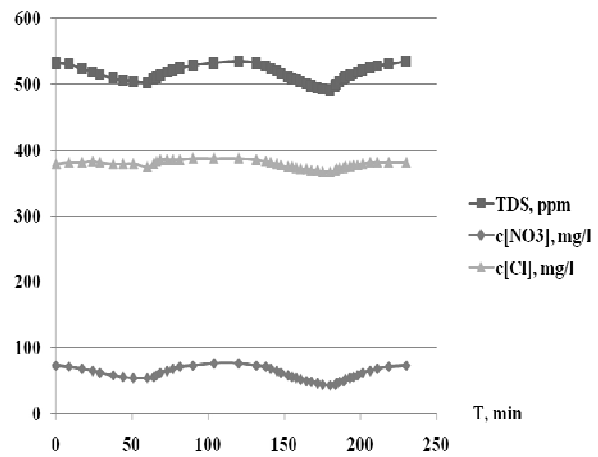


Рис. 4. Зависимость концентрации растворённых нитратов, хлоридов и общего солесодержания (TDS) от времени

уменьшения концентрации нитратов в водах с избыточным содержанием до ПДК.

Установлено, что удельная адсорбционная способность карбонового материала САУТ-1С составляет для раствора содержащего только нитраты 4,8 мг/г, а для раствора содержащего и нитраты и хлориды 2,8 мг/л.

Список литературы

1. Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water/ C. Tsouris, R. Mayes, J. Kiggans, K. Sharma, S. Yiacoymi, D. DePaoli and S. Dai, // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – 45 (23). – P. 10243-10249.
2. Chang Li Min. Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania / Li Min Chang, Xiao Yue Duan, Wei Liu, // *Desalination.* – 2011. – 270. – P. 285-290.

Поступила в редколлегию 28.02.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Х.В. Раковский, Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба, Харьков.

ДЕНТРИФІКАЦІЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ЁМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ

В.І. Голота, Д.В. Кудін, С.В. Родіонов, С.Ю. Горбенко, М.О. Єгоров, Л.М. Завада, Д.В. Мошинський

У статті розглядається адсорбція нітрат-іонів електрохімічної осередком на базі матеріалу САУТ-1С, модифікованого титаном. Показано, що методом ємнісної деіонізації можливе пониження концентрації нітрат-іонів з 86,6 мг/л до 45 мг/л (ГДК). Питома адсорбційна здатність електродів в розчині нітрату натрію становить 4,8 мг NO₃ на 1 г матеріалу електродів. Адсорбція нітрат-іонів ефективно здійснюється та у разі вмісту в розчині, крім іонів натрію, хлоридів.

Ключові слова: денітрифікація, подвійний електричний шар, карбонові матеріали, ємнісна деіонізація.

DENITRIFICATION OF WATER SOLUTIONS USING CAPACITIVE DEIONIZATION

V.I. Golota, D.V. Kudin, S.V. Rodionov, S.Yu. Gorbenko, M.O. Yegorov, L.M. Zavada, D.V. Moshinskiy

The article deals with the adsorption of nitrate ion electrochemical cell based material SAUT-1C-modified titanium. It is shown that the method of capacitive deionization may decrease the concentration of nitrate ions from 86.6 mg/l to 45 mg/l (MAC). Specific adsorption capacity of the electrodes in a solution of sodium nitrate is 4.8 mg per 1 g NO₃ electrode material. The adsorption of nitrate ions are effective in the case of the content in the solution, except for sodium, chloride.

Keywords: denitrification, an electric double layer carbon fiber material, the capacitive deionization.