

УДК 628.3:543

DOI 10.26456/vtchem2024.4.12

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НИТРИТ-ИОНОВ

**О.В. Перепелица, В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь*

Очистка воды от нитрит-ионов осуществляется электролизом на инертных угольных электродах взамен химической очистки с помощью саморазлагающихся гипохлорита натрия или перекиси водорода.

**Ключевые слова:** нитрит-ионы, электролиз, инертные угольные электроды, гипохлорит натрия, перекись водорода.

Повышение содержания нитрит-ионов в воде может происходить под воздействием функционирующих промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Так в результате интенсивного использования азотных удобрений происходит загрязнение не только сельскохозяйственной продукции, но и водных объектов, например, нитрит-ионами, что в конечном итоге может оказывать вредное влияние на здоровье людей, т.к. под воздействием ферментов нитрит-ионы в живом организме образуют высоко канцерогенные нитрозоамины, а взаимодействие нитрит-ионов с гемоглобином крови обуславливает такую токсичность, которая приводит к заболеванию цианозом [1]. Кроме того, избыток нитритов в организме негативно влияет на работу щитовидной железы, что способствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний [2]. Поэтому удалению нитрит-ионов из воды необходимо уделять повышенное внимание.

Одним из эффективных способов удаления нитрит-ионов из сточных вод является окисление их гипохлоритами до нитратов [3], которые успешно детектируются с помощью реактива Грисса [4] или экспресс-анализом с помощью индикаторной бумаги [5], где маскирантно-кислотный слой состоит из N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты, являющейся представителем экологически безопасных комплексонов, производных дикарбоновых кислот [6-13]. Также экспресс-анализ нитратов осуществляется индикаторной бумагой, в которой содержится не только экологически безопасный комплексон, но и заменен канцерогенный 1-нафтиламин на безопасный диметил-1-нафтиламин гидрохлорид [14]. Кроме того, на базе изученных оптических изомеров комплексонов, производных дикарбоновых кислот [15], запатентован эффективный индикатор на нитраты с оптическим изомером комплексона D-,N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой [16].

К сожалению, описанный Волынцами метод окисления нитрит-ионов до нитратов [3] имеет серьезный недостаток, заключающийся в том, что со временем используемые рабочие растворы гипохлорита натрия разлагаются и теряют свою активность. Эти рабочие растворы необходимо хранить в защищенных от света специальных емкостях, оборудованных воздушниками для сброса выделяющегося кислорода. Кроме этого, гипохлорит натрия может образовывать устойчивые к биохимическому окислению токсичные хлорпроизводные, что является ограничением к его применению.

В качестве альтернативного процессу обработки воды гипохлоритом натрия применяется процесс обезвреживания нитрит-содержащих сточных вод пероксидом водорода [17]. Недостаток способа очистки воды от нитрит-ионов с помощью перекиси водорода тот же, что и способа с использованием гипохлорита. Перекись водорода склонна к быстрому саморазложению.

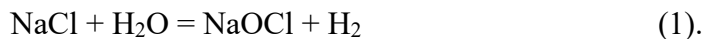
Указанные недостатки методов очистки воды от нитрит-ионов с помощью гипохлорита натрия или перекиси водорода отсутствуют в способе электрохимической очистки воды от нитрит-ионов, рассмотренном академиком Молдовы Г. Дука с сотрудниками [18].

По этому способу вода обрабатывается в электрохимической ячейке с нерастворимым анодом в течение 3 – 10 минут для окисления нитрит-ионов. После такой обработки вода не содержала продуктов восстановления нитрит-ионов, а концентрация самих нитрит-ионов уменьшалась до требований ПДК.

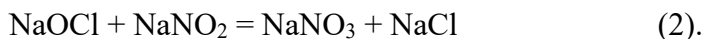
Недостатком рассмотренного метода является тот факт, что наряду с нерастворимым анодом (угольный электрод) используется растворимый металлический катод (Fe, Al или Mg), который в данном случае является расходным материалом.

### Экспериментальная часть

Нами использован запатентованный метод очистки воды от нитрит-ионов [19], заключающийся в окислении нитрит-ионов гипохлоритом натрия с непосредственным его получением в емкостях с очищаемой водой путем электролиза раствора поваренной соли с образованием активного гипохлорита натрия (реакция 1):



Свежеполученный NaOCl сразу же окисляет нитрит-ионы с регенерацией поваренной соли:



Таким образом, удается удалить из сточных вод нитрит-ионы практически без затраты расходных материалов (NaCl).

Динамика процесса обработки воды электролизом представлена в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации нитрит-ионов при обработке природной воды в электрохимической ячейке с нерастворимым анодом.  $C(\text{NO}_3^-) = 45 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NO}_2^-) = 41 \text{ мг/л}$ ;  $\text{pH} = 7,8$ ;  $I = 1,2 \text{ А}$

№	t, мин.	$C(\text{NO}_3^-)$ , мг/л	$C(\text{NO}_2^-)$ , мг/л	$\Delta C(\text{NO}_2^-)$ , мг/л	Уменьшение $C(\text{NO}_2^-)$ , %
Исходная	0	45,0	41,0	-	-
1	3	45,0	13,2	27,8	67,8
2	5	45,8	2,4	38,6	94,1
3	7	46,8	0,5	40,5	98,8
4	8	47,0	0,2	40,8	99,5
5	9	47,2	0,1	40,9	99,8
6	10	47,7	0	41,0	100

### Результаты и их обсуждение

Сточные воды химических производств значительно различаются по загрязненности нитрит-ионами. Так, например, в стоках гальванического производства содержание нитрит-ионов составляет около 180 мг/л. В некоторых кислотных производствах содержание нитрит-ионов в стоках может достигать 1000 мг/л [20]. Поэтому мы готовили широкий спектр модельных растворов нитрита натрия с содержанием 300 мг/л; 500 мг/л, 800 мг/л и 1000 мг/л.

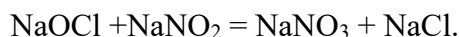
При электролизе хлоридных растворов не происходит разделения электродных продуктов. Такой способ позволяет получить гипохлорит натрия из растворов хлорида натрия. В таком упрощенном способе и, соответственно, при менее затратной эксплуатации оборудования достигается основное преимущество осуществляемого способа получения гипохлорита натрия для удаления нитрит-ионов. Эффективность метода зависит от двух факторов: параметров электролиза и материала электродов. Нами использованы графитовые электроды. Такие установки не имеют недостатков, характерных для электролиза с использованием диафрагм. При образовании гипохлорита натрия отсутствует стадия газообразного хлора и не генерируются побочные продукты (щелочи), которые требуют утилизации. Результаты электролиза модельных растворов представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Параметры электролиза модельных растворов

Напряжение питания частотой 50 Гц, В	220 + 22
Мощность, потребляемая от сети, не более, Вт	130
Постоянный ток через электролизер, А	3 + 0,15 5 + 0,25
Напряжение на электролизере, при котором обеспечивается номинальное значение постоянного тока, В	
в режиме 5 А	до 6,5
в режиме 3 А	до 7,5
Время приготовления раствора (сеанс)	6 мин + 10 с 20 мин + 10 с
Номинальные концентрации гипохлорита натрия, получаемые в заданных режимах, мг/л	
3 А, 6 мин	350
5 А, 6 мин	600
3 А, 20 мин	870
5 А, 20 мин	1200

Получаемый гипохлорит натрия взаимодействует с нитритом натрия по приведенному выше уравнению (2):



Исходя из того, что на 69 мг  $\text{NaNO}_2$  расходуется 74,5 мг  $\text{NaOCl}$ , можно заключить, что в первом случае полученных 350 мг/л  $\text{NaOCl}$  за 6 минут при токе 3А (см. таблицу) достаточно для нейтрализации нитрит-ионов в первой модельной смеси (300 мг/л). Во втором случае полученных 600 мг/л  $\text{NaOCl}$  за 6 минут при токе 5А достаточно для нейтрализации нитрит-ионов во второй модельной смеси (500 мг/л). В третьем случае полученных 870 мг/л  $\text{NaOCl}$  за 20 минут при токе 3А достаточно для нейтрализации нитрит-ионов в третьей модельной смеси (800 мг/л). В четвертом случае полученных 1200 мг/л  $\text{NaOCl}$  за 20 минут при токе 5А достаточно для нейтрализации нитрит-ионов в четвертой модельной смеси (1000 мг/л).

В результате анализа растворов после осуществления электролиза модельных смесей ни в одной из проб не было обнаружено присутствия нитрит-ионов.

## Выводы

Осуществленные нами методы очистки сточных вод от азотсодержащих ионов и их обнаружение выгодно отличаются от использованных ранее методов, как по новизне, так и по вопросам безопасности при минимальных затратах расходных материалов.

## Список литературы

1. Дикунец М.А., Шпигун О.А., Элефтеров А.И. Каталитическое детектирование нитрит-иона в ионной хроматографии // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2001. Т.42. №6. С. 414-417.
2. <https://voda.kr-company.ru/analiz/issleduemye-pokazateli/nitrity/>
3. Вольнец М.П., Вольнец В.Ф. Аналитическая химия азота, М.: Наука, 1977, 307 с.
4. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Альянс, 2019, 584 с.
5. Патент РФ на полезную модель №162596 Индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов, опубл. 20.06.2016 / авторы Гусева Д.А., Логинова Е.С., Никольский В.М.
6. Горелов И.П., Никольский В.М. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии, 1975, Т. 20, № 6, С. 1722 – 1724.
7. Никольский В.М., Горелов И.П. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и некоторыми новыми комплексонами - производными дикарбоновых кислот // Журнал неорганической химии, 1976, Т. 21, № 3, С. 846 – 848.
8. Горелов И.П., Никольский В.М. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных дикарбоновых кислот. II. N,N-бис(карбоксиметил)глутаминовая кислота // Журнал общей химии, 1977, Т. 47, № 7, С. 1606 – 1611.
9. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Термодинамические характеристики образования комплексов иона  $Al^{3+}$  с иминодиантарной кислотой в водных растворах // Журнал физической химии, 2012, №3, С. 466 – 469, DOI: 10.1134/S0036024412030314.
10. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Константы образования и состав комплексов  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  с иминодиантарной кислотой в водных растворах по данным потенциометрии // Журнал физической химии, 2013, Т. 87, № 9, С. 1513-1517, DOI: 10.1134/S0036024413080256.
11. Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. Потенциометрическое определение констант диссоциации этилендиамин-N, N'-диглутаровой кислоты при 298,15 К // Журнал физической химии, 2014, Т. 88, № 10, С. 1628-1631, DOI: 10.7868/S0044453714100161.
12. Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Синтез и некоторые свойства комплексонов, производных янтарной кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, Т. 65, №9, С. 2206-2210, DOI: 10.1007/s11172-016-1569-7.

13. Гридчин С.Н., Никольский В.М. Протолитические равновесия этилендиамин-N, N'-бис(пропионовой) и этилендиамин-N, N'-бис(β-гидрокси- α-пропионовой) кислот в водных растворах // Журнал физической химии, 2022, Т. 96, № 9, С. 1320-1324, DOI: 10.31857/S0044453722090138.
14. Патент РФ на полезную модель №169694 Индикаторная бумага для анализа нитратов, опубл. 28.03.2017 / авторы Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.
15. Биберина Е.С., Никольский В.М., Феофанова М.А. Специфические свойства комплексонов 3d-металлов с оптическими изомерами комплексонов, производных дикарбоновых аминокислот // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020, Т. 69, №10, С. 1916-1922, DOI: 10.1007/s11172-020-2978-1.
16. Патент РФ на изобретение №2727571 Маскирантно-кислотный слой индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов, опубл. 22.07.2020 / авторы Варламова А.А., Никольский В.М., Гридчин С.Н., Биберина Е.С., Новоженин Д.Ю.
17. Селюков А. В., Байкова И. С. Применение перекиси водорода в качестве реагента питьевого водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника, 2024, № 6, С. 8-12, DOI: 10.35776/VST.2024.06.02.
18. Дука Г., Гонца М., Матвеевич В., Ямбарцев В. Очистка природных вод от избыточных нитрат-ионов / Материалы IV Международной научно-практической конференции «Вода и здоровье – 2001», Одесса, 2001, С. 80-85.
19. Патент РФ на изобретение №2471718, Способ удаления нитрит-ионов из водных растворов, опубл. 10.01.2013 / Авторы: Никольский В.М., Морозов Е.Г.
20. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева, Изд. 2-е, перераб., "Глобус", М.: 2002, 352 с.

*Об авторах:*

ПЕРЕПЕЛИЦА Ольга Валерьевна – студентка 2 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Lia.steklova231@mail.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – д.х.н., профессор, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: p000797@mail.ru

ТОЛКАЧЕВА Людмила Николаевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: varlamova.l@mail.ru

## **ELECTROCHEMICAL METHOD OF WATER PURIFICATION FROM NITRITE IONS**

**O.V. Perepelitsa, V.M. Nikolskiy, L.N. Tolkacheva**

*Tver State University, Tver*

Water purification from nitrite ions is carried out by electrolysis on inert carbon electrodes instead of chemical purification using self-decomposing sodium hypochlorite or hydrogen peroxide.

**Keywords:** *nitrite ions, electrolysis, inert carbon electrodes, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide.*

Дата поступления в редакцию: 04.10.2024.

Дата принятия в печать: 11.10.2024.