

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.

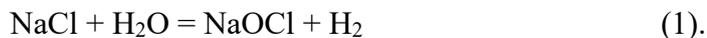
Указанные недостатки методов очистки воды от нитрит-ионов с помощью гипохлорита натрия или перекиси водорода отсутствуют в способе электрохимической очистки воды от нитрит-ионов, рассмотренном академиком Молдовы Г. Дука с сотрудниками [18].

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.

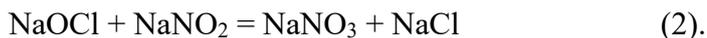
Недостатком рассмотренного метода является тот факт, что наряду с нерастворимым анодом (угольный электрод) используется растворимый металлический катод (Fe, Al или Mg), который в данном случае является расходным материалом.

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.

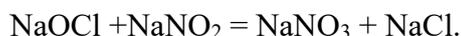
При электролизе хлоридных растворов не происходит разделения электродных продуктов. Такой способ позволяет получить гипохлорит натрия из растворов хлорида натрия. В таком упрощенном способе и, соответственно, при менее затратной эксплуатации оборудования достигается основное преимущество осуществляемого 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 NaNO_2 расходуется 74,5 мг NaOCl , можно заключить, что в первом случае полученных 350 мг/л 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 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 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 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 иминодиянтарной 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 иминодиянтарной 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.