

Krzysztof BARBUSIŃSKI¹, Maciej ŻOŁNIERCZYK²

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI
INSTYTUT INŻYNIERII WODY I ŚCIEKÓW
POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

SEEN TECHNOLOGIE
GLIWICE

USUWANIE AZOTANÓW(V) ZE ŚCIEKÓW W PROCESIE CHEMICZNEJ REDUKCJI

REMOVAL OF NITRATES FROM WASTEWATER IN THE PROCESS OF CHEMICAL REDUCTION

The objective of the research was to determine the efficiency of nitrate removal from wastewater from 2-ethylhexyl nitrate production using chemical reduction process. The wastewater was collected from an industrial plant located in the southern Poland. The average concentration of nitrate nitrogen in raw wastewater was about 5 g/dm³. The process of chemical reduction was conducted in a continuous flow reactor under strongly acid conditions using two reducers: metallic iron (steel swarf) and technical grade urea. The process was carried out in a single, two- and three-stage system. In order to increase the efficiency of reaction the wastewater was heated to a temperature above 60°C. The impact of degree of wastewater recirculation, temperature and quantity of steel swarf on the reaction efficiency was evaluated. In optimal conditions (pH<1; temperature in the range of 70-75°C) the maximum degree of nitrate removal equal to 92,2% was obtained in a two-stage system at six times of recirculation of wastewater.

1. Wprowadzenie

Nadmierne stężenie azotanów(V) w ekosystemach wodnych jest jedną z głównych przyczyn powstawania zjawiska eutrofizacji. W szczególnym stopniu narażone są zbiorniki zamknięte, w których deficyt tlenowy może doprowadzić do zubożenia lub całkowitego zaniku aktywności biologicznej organizmów. Głównym źródłem azotanów(V) w wodach powierzchniowych i podziemnych są sflwy powierzchniowe z nadmiernie nawożonych pól uprawnych, a także dopływy niedostatecznie oczyszczonych ścieków, najczęściej przemysłowych.

Usuwanie azotu azotanowego ze ścieków jest procesem skomplikowanym oraz trudnym do przeprowadzenia ze względu na znaczną stabilność chemiczną jonu NO_3^- oraz brak podatności na tworzenie związków nierozpuszczalnych. Obecnie stosowane techniki usuwania azotanów(V) obejmują głównie:

- proces biologicznej denitryfikacji,
- separację fizykochemiczną (procesy membranowe, wymiana jonowa, odparowanie).

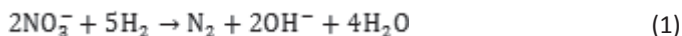
Biologiczna denitryfikacja często nie znajduje zastosowania w przypadku ścieków przemysłowych, ze względu na obecność w nich substancji toksycznych oraz niekorzystny stosunek BZT₅-/ChZT. Natomiast techniki separacyjne, pomimo znacznej skuteczności, nie powodują transformacji jonów azotanowych(V), a jedynie ich przeniesienie do innego medium. W przypadku ścieków zawierających wysokie stężenia azotanów(V) ciekawą alternatywą jest ich usuwanie w procesie chemicznej redukcji do azotu gazowego.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki dotyczące usuwania azotanów(V) ze ścieków z produkcji azotanu 2-etyloheksylowego (2-EHN). Środek ten stosowany jest jako dodatek (w ilości 0,05-0,4% [3]) do olejów napędowych o małej liczbie cetanowej, aby podnieść jakość zapłonu paliwa, zapewnić sprawniejszy rozruch w niskich temperaturach, zredukować zadymienie oraz stukot silnika po rozruchu, a także zmniejszyć hałas i emisję spalin [6]. Pozwala to na sprawniejsze działanie silników diesla. Ze względu na wymienione właściwości oraz brak innych substancji mogących całkowicie pełnić funkcję jego odpowiedników 2-EHN jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym i relatywnie tanim środkiem podwyższającym liczbę cetanową.

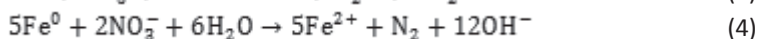
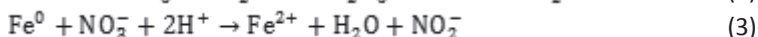
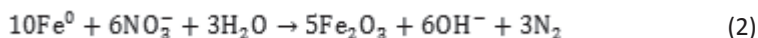
Azotan 2-etyloheksylowy powstaje w reakcji estryfikacji 2-etyloheksanolu z wykorzystaniem mieszaniny stężonych kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V) w stosunku 50/50 [6]. Z tego względu w generowanych ściekach są obecne resztkowe kwasy mineralne, związki organiczne i inne produkty uboczne reakcji.

2. Chemiczna redukcja azotanów

Podstawową reakcją chemicznej redukcji azotanów(V) jest zmiana stopnia utlenienia azotu z +5 do 0 poprzez kontakt z gazowym wodorem zgodnie z równaniem (1). Szybkość procesu można zwiększyć stosując bimetaliczne katalizatory, np. połączenie palladu i miedzi [5].



Również inne substancje mają zdolność redukcji jonów azotanowych(V). Są to niektóre związki organiczne (hydroksyloamina, metanol) oraz przede wszystkim metale aktywne (cynk, glin, żelazo). Ze względów ekonomicznych najczęściej wykorzystywane jest żelazo pod różnymi postaciami: nano- i mikrocząsteczek oraz stałowych wiórków. Mechanizm procesu jest ściśle związany ze zjawiskiem korozji, w której żelazo metaliczne wchodzi w dodatkową reakcję katodową z silnymi utleniaczami, na przykład azotanim(V) [4]:

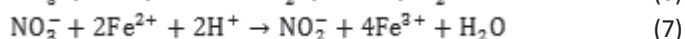
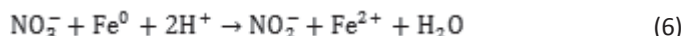


W zależności od warunków procesu oraz stechiometrii reakcji produktem końcowym może być azot gazowy, azotan(III) czy amoniak oraz ostateczne produkty korozji żelaza – jony żelaza(II), jony żelaza(III), tlenek żelaza(III), tlenek żelaza(IV) lub hydroksytlenek żelaza w różnych proporcjach [4].

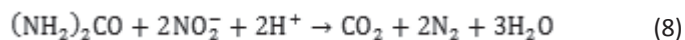
Na szybkość procesu oraz postać końcowego produktu wpływa wiele czynników w tym między innymi:

- dawka metalicznego żelaza – szybkość reakcji zwiększa się proporcjonalnie ze zwiększaniem dawki do pewnego, określonego stężenia w roztworze. Dalsze zwiększanie dawki powoduje już jednak minimalne różnice szybkości reakcji [1];
- postać metalicznego żelaza – im mniejszy rozmiar tym większy stosunek powierzchni do objętości oraz większa powierzchnia czynna;
- szybkość mieszania – szybkość chemicznej redukcji gwałtownie zwiększa się wraz ze zwiększeniem szybkości mieszania w granicach od 0 do 35 obr/min [4];
- czas reakcji – największa szybkość procesu następuje w początkowym okresie trwania reakcji [1];
- pH reakcji;
- obecność katalizatorów.

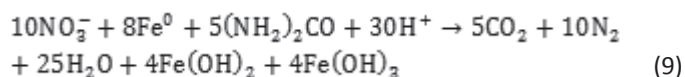
W badaniach zastosowano metodę redukcji azotanów przy użyciu dwóch czynników redukcyjnych: stalowych wiórków oraz mocznika. Zgodnie z założeniami teoretycznymi takie połączenie powinno przyczynić się do zwiększenia efektywności procesu. W pierwszym etapie żelazo metaliczne redukuje azotany(V) do azotanów(III), przy czym powstające jony żelaza(II) również mogą wchodzić w reakcję z jonami azotanowymi(V) redukując je do azotanów(III) [2]:



W kolejnym etapie rolę reduktora dla azotanów(III) spełnia związek organiczny – mocznik:



Sumarycznie cały proces można przedstawić następująco:



3. Substraty, układ badawczy i metodyka badań

Badania prowadzono na rzeczywistych ściekach z produkcji azotanu 2-etyloheksylowego (2-EHN), pochodzących z jednego z zakładów w południowej Polsce. Ścieki były bezbarwne, klarowne i miały charakterystyczny organiczny zapach. Charakteryzowały się niską wartością pH: 0,5-0,8 (średnia 0,75), bardzo małą podatnością na biologiczne oczyszczanie ($BZT_5/ChZT < 0,16$) oraz znacznym stężeniem azotu azotanowego ($4900-5425 \text{ mg/dm}^3$; średnia 5156 mg/dm^3).

Należy zaznaczyć, że zarówno wiórki stalowe, jak i mocznik są substancjami tanimi oraz ogólnodostępnymi na rynku, co korzystnie wpływa na opłacalność całego procesu. Jednakże większy rozmiar stalowych wiórków, w porównaniu do żelaza w postaci mikro- i nanocząsteczek, wiąże się z mniejszą powierzchnią właściwą oraz niższą energią powierzchniową. Dlatego, według źródeł literaturowych [2], w celu zainicjowania procesu chemicznej redukcji niezbędne jest dostarczenie pewnej ilości ciepła z otoczenia czyli podgrzanie mieszaniny reakcyjnej.

Jako źródło żelaza metalicznego wykorzystano wiórki stalowe pochodzące z procesu obróbki skrawaniem. Analiza sitowa wykazała, że średnica wiórków mieściła się w zakresie od 0,1 mm do 5 mm, przy czym największą część (59%) stanowiła frakcja o wielkości od 0,43 do 0,6 mm (średnica przeciętna $d_{60} = 0,5 \text{ mm}$). Stosowano mocznik $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ cz. w postaci krystalicznej. Do korekty pH używano roztworów 1M i 4M NaOH cz. oraz roztworów wodnych kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1:2 oraz 1:10. H_2SO_4 o stężeniu 98% był wykorzystywany jako źródło jonów wodorowych.

3.1. Układ badawczy

W badaniach stosowano układ przepływowy w postaci reaktora kolumnowego, którego wypełnienie stanowiły wiórki stalowe. W każdym przypadku w kolumnie znajdowało się 24 g wiórków stalowych. Mieszanina ścieków surowych, kwasu oraz mocznika znajdowała się w zbiorniku ścieków o objętości 1 dm^3 , gdzie następowało jej podgrzewanie oraz korekta pH. Mieszaninę ścieków z mocznikiem i kwasem wprowadzano do reaktora kolumnowego od dołu za pomocą pompy perystaltycznej, a następnie oczyszczone ścieki zawracano do zbiornika szklanego. Zasada pracy układu polegała na cyrkulacji całej objętości podgrzanej mieszaniny ścieków surowych z dodatkiem kwasu siarkowego(VI) oraz mocznika przez reaktor kolumnowy i zbiornik ze ściekami. Stopień recyrkulacji ustalano na podstawie wydajności pompy oraz początkowej objętości ścieków poddanej procesowi. W czasie reakcji kontrolowano temperaturę oraz wartość pH ścieków.

Badania prowadzono w układzie jedno-, dwu- i trójstopniowym. W układzie jedno-stopniowym reaktor kolumnowy pracował bez wymiany wypełnienia (wiórków stalowych) niezależnie od stopnia recyrkulacji ścieków. W układzie dwu-, i trójstopniowym wiórki stalowe w reaktorze wymieniano na nowe odpowiednio jednokrotnie (po trzecim stopniu recyrkulacji) oraz dwukrotnie (po trzecim i szóstym stopniu recyrkulacji). Ścieki pobierane do analizy alkalizowano wcześniej za pomocą NaOH do pH około 8,8, odwirowywano w wirówce i sączono na sączkach średnich. W badaniach analizowano wpływ stopnia recyrkulacji oraz temperatury na efektywność usuwania azotanów(V).

3.2. Metody analityczne

Stężenie azotanów(V) i azotanów(III) oznaczano metodą fotometryczną za pomocą testów firmy MERCK, wykorzystując fotometr Spectroflex 6100 (WTW) – dokładność $\pm 1 \text{ mg/dm}^3$. ChZT oznaczano metodą dwuchromianową, zgodną z normą [7] przy użyciu termoreaktora CR 4200 oraz fotometru Spectroflex 6100 firmy WTW, natomiast BZT₅ metodą manometryczną w zestawie OxiTop (WTW) z dokładnością wyświetlania wyniku ± 1 cyfra ($\pm 3,55 \text{ hPa}$). Pomiary pH prowadzono za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego Elmetron CX-401 z sondą pH i temperatury.

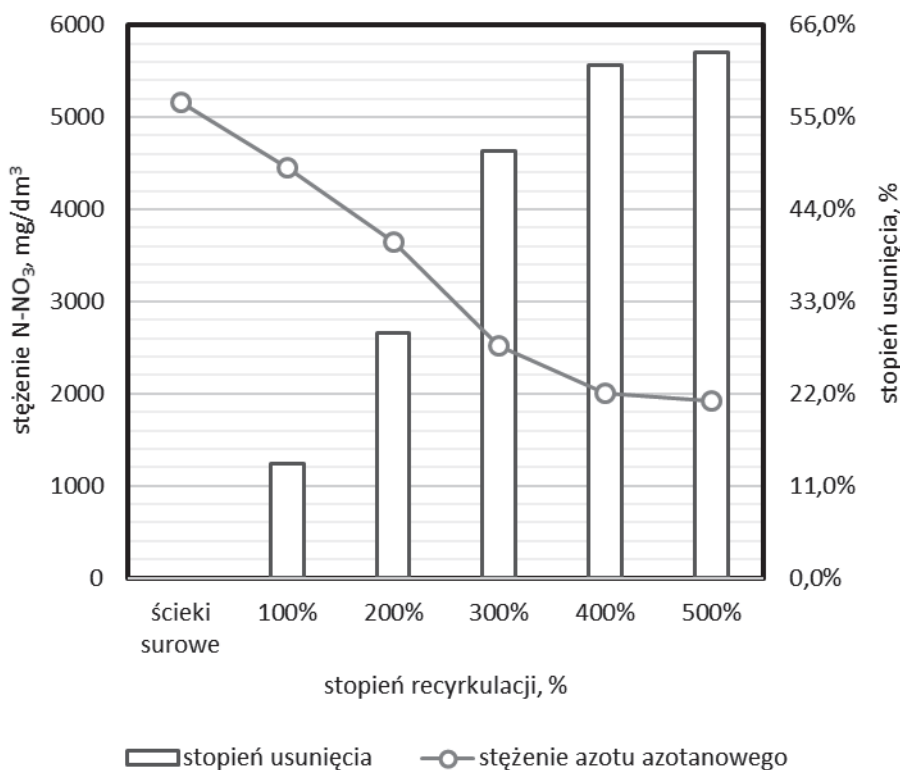
4. Wyniki badań

W badaniach stosowano następujące dawki reagentów: 10 g/dm^3 mocznika oraz $3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. H_2SO_4 stanowił źródło jonów wodorowych w reakcji redukcji, natomiast podana ilość nie uwzględnia kwasu zużytego na korektę pH.

Układ jednostopniowy

Mieszaninę ścieków (objętość 500 cm^3) z mocznikiem podgrzano do temperatury $70\text{--}75^\circ\text{C}$ i za pomocą pompy perystaltycznej wprowadzano od dołu do reaktora kolumnowego wypełnionego stalowymi wiórkami. Następnie ścieki z góry reaktora kolumnowego powracały do zbiornika ścieków gdzie następowała korekta wartości pH. Zastosowano stopień recyrkulacji ścieków równy: 100%, 200%, 300%, 400% i 500%. Wydajność przepływu ścieków przez reaktor kolumnowy wynosiła $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ – jeden cykl oczyszczania 500 cm^3 ścieków trwał 50 minut. Po każdym stopniu recyrkulacji pobierano do analizy około 50 cm^3 ścieków. Przez cały czas utrzymywano temperaturę na poziomie $70\text{--}75^\circ\text{C}$, a wartość pH poniżej 1 (średnio $0,75\text{--}0,90$). Wyniki badań wpływu stopnia recyrkulacji na efektywność chemicznej redukcji przedstawiono na rysunku 1.

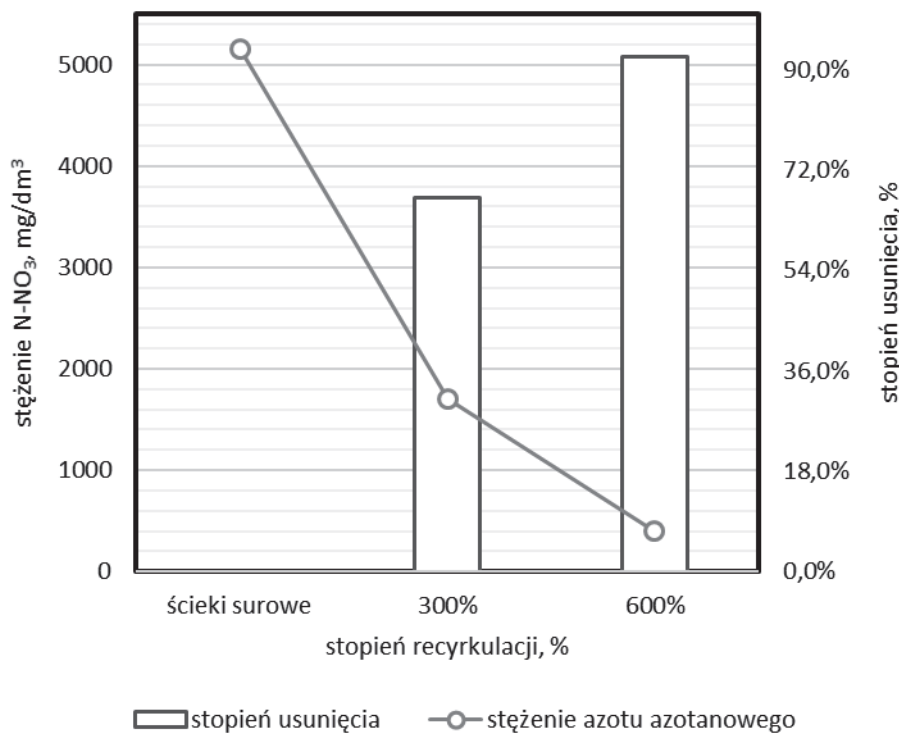
Stężenie azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych zmniejszało się proporcjonalnie do ilości stopni recyrkulacji ścieków w całym badanym zakresie (100–500%). Efektywność procesu po każdym cyklu ulegała zwiększeniu od wartości 13,7% (po pierwszym cyklu; stopień recyrkulacji 100%), aż do wartości maksymalnej 62,7% (po piątym cyklu; stopień recyrkulacji 500%). Największą szybkość przyrostu stopnia redukcji azotu azotanowego zaobserwowano pomiędzy pierwszym i trzecim stopniem recyrkulacji ścieków. Najmniejsze stężenie N-NO_3 (po piątym stopniu recyrkulacji) było równe 1925 mg/dm^3 , jednak różnica efektywności reakcji pomiędzy dwoma końcowymi cyklami była nieznaczna (około 1,5%) czego powodem było najprawdopodobniej powstanie tlenków żelaza na zewnętrznej powierzchni wiórek stalowych w reaktorze kolumnowym.



Rys. 1 Efektywność procesu w układzie przepływowym – jednostopniowym
 Pic 1. The efficiency of the process in the flow reactor – single-step

Układ dwustopniowy

W układzie dwustopniowym zastosowano stopień recykulacji ścieków równy 300% i 600%. Próby do analizy pobierano po trzecim i szóstym stopniu recykulacji. Przez cały czas utrzymywano temperaturę na poziomie 70-75°C, a wartość pH poniżej 1 (średnio 0,75-0,90). Wyniki badań dla układu przepływowego – dwustopniowego przedstawiono na rysunku 2. Po trzecim cyklu recykulacji w reaktorze kolumnowym wymieniono wiórki stalowe na nowe. Wymiana stalowych wiórków wpłynęła korzystnie na efektywność usunięcia azotanów(V). Po trzecim cyklu stężenie N-NO₃ w ściekach oczyszczonych wyniosło 1700 mg/dm³ (stopień usunięcia 67,0%), natomiast po szóstym cyklu stężenie N-NO₃ uległo zmniejszeniu do wartości 400 mg/dm³ (stopień usunięcia 92,2%).

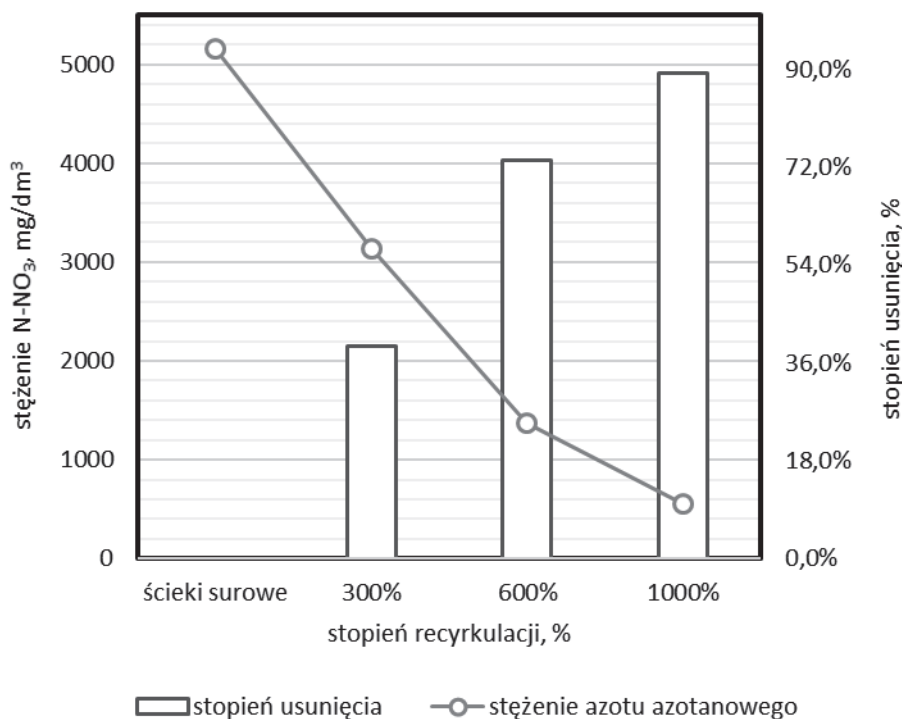


Rys. 2 Efektywność procesu w układzie przepływowym – dwustopniowym
Pic 2. The efficiency of the process in the flow reactor – two-step

Układ trójstopniowy

W układzie dwustopniowym uzyskano znaczną efektywność procesu wynoszącą powyżej 90%. Jednak w skali technicznej stałe utrzymywanie podwyższonej temperatury ścieków na poziomie 70-75°C wymagałoby znacznych nakładów finansowych, przez co sam proces stałby się nieopłacalny ekonomicznie. Dlatego wykonano próbę, w której podgrzano ścieki jedynie do 34°C. Była to temperatura, którą charakteryzują się ścieki w zakładzie, z którego pobrano je do badań.

Wpływ stopnia recyrkulacji ścieków w reaktorze kolumnowym na stopień usunięcia azotu azotanowego w układzie trójstopniowym przedstawiono na rysunku 3. Efektywność procesu wzrastała w miarę zwiększania ilości cykli recyrkulacji ścieków w całym badanym zakresie, jednakże ze względu na obniżoną temperaturę procesu (34°C) odnotowano gorsze wyniki niż dla analogicznych przypadków w poprzednich układach. Stopień usunięcia azotu azotanowego kształtował się w przedziale od 39,1% po trzecim stopniu recyrkulacji, aż do wartości maksymalnej 89,3% po dziesiątym stopniu recyrkulacji. Stężenie azotu azotanowego wynosiło odpowiednio 3138 mg/dm³ i 550 mg/dm³.



Rys. 3 Efektywność procesu w układzie przepływowym – trójstopniowym
 Pic 3. The efficiency of the process in the flow reactor – three-step

5. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że proces chemicznej redukcji, z zastosowaniem żelaza w postaci stałowych wiórków oraz mocznika, jest efektywną metodą, pozwalającą na obniżenie stężenia azotu azotanowego w ściekach przemysłowych. Warunkiem koniecznym dla efektywnego przebiegu chemicznej redukcji azotu azotanowego jest ciągle utrzymywanie bardzo kwaśnego odczynu ścieków. Maksymalny stopień usunięcia N-NO₃ równy 92,2% (stężenie 400 mg/dm³) uzyskano dla reakcji dwustopniowej z sześciokrotną recyrkulacją ścieków oraz stałą wartością pH < 1 i temperaturą w zakresie 70-75°C. Niemniej jednak w warunkach rzeczywistych utrzymywanie temperatury ścieków na takim poziomie wiązałoby się z dużym nakładem energetycznym, co jest niekorzystne pod względem ekonomicznym. Dlatego też, za najlepszą modyfikację uznano układ trójstopniowy z dziesięciokrotną recyrkulacją, lecz bez ciągłej kontroli temperatury – ścieki zostały jedynie podgrzane do temperatury 34°C, czyli wartości która występuje w czasie rzeczywistej eksploatacji w zakładzie.

Cztery dodatkowe cykle recyrkulacji oraz jedno dodatkowe napełnienie reaktora kolumnowego wiórkami stalowymi (w porównaniu do układu dwustopniowego) pozwoliły na zminimalizowanie różnicy efektywności wynikającej z braku stałego dostarczania ciepła do układu – osiągnięte stężenie N-NO₃ wyniosło 550 mg/dm³, a stopień usunięcia 89,3%. Użytkano także usunięcie obecnego w ściekach surowych azotu azotynowego, którego stopień redukcji wyniósł aż 98% (stężenie w ściekach oczyszczonych 0,03 mg/dm³).

Pomimo znacznej efektywności procesu chemicznej redukcji azotanów(V) ze ścieków z produkcji 2-EHN wynoszącej 92,2%, stężenie N-NO₃ w ściekach oczyszczonych jest większe niż dopuszczalne, które zawarto w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [8]. Dlatego konieczne są dalsze badania, które pozwolą zoptymalizować warunki prowadzenia procesu oraz zwiększyć stopień usunięcia N-NO₃. Należy także sprawdzić, czy po chemicznej redukcji azotanów możliwe i opłacalne byłoby dalsze doczyszczanie takich ścieków w procesie biologicznej denitryfikacji.

Bibliografia

- 1) Fan X., Guan X., Ma J., Ai H.: Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control, *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21, 1028-1035
- 2) Pawełczyk A.: Badania nad usuwaniem azotanów ze ścieków przemysłowych metodą redukcji do wolnego azotu, *Ochrona Środowiska*, 2008, 30 (4) 45-48
- 3) Salwiczek Sz., Barbusiński K.: Zastosowanie odczynnika Fentona i metody UV/H₂O₂ do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków z produkcji azotanu 2-etyloheksylowego, *Przemysł Chemiczny*, 2013, 92 (4) 464-468
- 4) Seunghye C., Yoon-Young C., Kyung-Yub H., Jeehyeong K.: Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere*, 2000, 41, 1307-1311
- 5) Wenliang G., Najjia G., Jixin Titania C.: Supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46, 341-351
- 6) High Production Volume (HPV) Challenge Program – Final Submission For Nitric Acid, 2-Ethylhexyl Ester. The American Chemistry Council, 2006
- 7) PN-ISO 15705:2005. Jakość wody. Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT). *Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek*.
- 8) Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. z 2014 r. Poz. 1800, Warszawa 2014