

Національна академія наук України  
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

**ОСИПЕНКО ВІРА ОЛЕГІВНА**

УДК [628.161.2:546.175]544.725.7

**РОЗРОБКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ ПРОЦЕСІВ  
ЕКОЛОГІЧНО СПРИЯТЛИВОГО МЕМБРАННОГО ОЧИЩЕННЯ  
НІТРАТВМІСНИХ ВОД**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
Кучерук Дмитро Дмитрович,  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу хімії, фізики та  
біології води

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Максін Віктор Іванович,**  
Національний університет біоресурсів і  
природокористування України при Кабінеті Міністрів  
України,  
професор кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та  
якості води

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Дзязько Юлія Сергіївна,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
старший науковий співробітник  
відділу мембранних та сорбційних матеріалів і технологій

Захист відбудеться «14» січня 2016 р. о 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, МСП, бульв. Акад. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, МСП, бульв. Акад. Вернадського, 42.

Автореферат розіслано «\_\_» грудня 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

 М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В наш час проблема видалення нітрат-іонів стає все більш важливою при підготовці питної води, що обумовлено високою токсичністю нітрат-іонів та їх поширенням у природних водах. У водні об'єкти нітрат-іони потрапляють з атмосферними опадами, з накопиченими твердими відходами (садове і побутове сміття), з побутовими стічними водами та стічними водами підприємств харчової промисловості, зі стічними водами хімічних, хіміко-фармацевтичних, гумотехнічних, лакофарбових і текстильних виробництв, з відходів військової промисловості, а також у результаті використання мінеральних азотних добрив у сільському господарстві. У зоні надмірного застосування мінеральних добрив і пестицидів значно частіше зустрічаються гострі респіраторні захворювання, пневмонія, туберкульоз легенів, зростання числа захворювань печінки, серцево-судинної системи і виникнення ракових пухлин у шлунково-кишковому тракті.

Вміст нітрат-іонів у воді джерел централізованого питного водопостачання регламентується вимогами нормативних документів і для України не повинен перевищувати гранично-допустимої концентрації (ГДК)  $50 \text{ мг/дм}^3$  (ДСТУ 7525:2014, ДСанПіН 2.2.4-171-10).

Неухильне зростання водоспоживання, обумовлене збільшенням чисельності населення і розвитком промисловості, призводить до необхідності використання води з джерел, які містять підвищену кількість нітрат-іонів. З точки зору високої токсичності проблема їх видалення з води є актуальною і гострою для сучасного суспільства, зокрема, для України.

Універсальних та простих методів очищення води від нітратів не існує, оскільки вони є стабільними і добре розчинними у воді сполуками з низькою здатністю до осадження або адсорбції. Найперспективнішими для цих цілей є мембранні методи (зворотний осмос та електродіаліз), які не передбачають використання хімічних реагентів, тим самим зменшуючи витрати на очистку і виключають вторинне забруднення довкілля. Підбір мембран та робочих параметрів мембранної обробки води дозволяє оптимізувати ефективність процесу її очищення, що забезпечує практично повне видалення домішки і отримання чистої води. При цьому виникає можливість отримання в процесі зворотного осмосу концентрованого розчину (ретентату) нітрат-іонів, який можна відправити на доконцентрування іншими методами, зокрема, електродіалізом, з метою подальшої переробки на цінні компоненти. Таким чином, дослідження ефективності і закономірностей мембранних процесів очищення природних вод від нітрат-іонів з одночасною їх переробкою є актуальним екологічним завданням захисту водних об'єктів і навколишнього середовища.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідних тематик відділу та календарних планів за відомчими темами НАН

України: «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007–2011 р.р., № держреєстрації 0107U000149); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012–2016 р.р., № держреєстрації 0112U000038); «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 р.р., № держреєстрації 0112U000040).

**Мета та задачі роботи.** Метою роботи було визначення основних фізико-хімічних закономірностей процесу вилучення нітрат-іонів із води зворотним осмосом низького тиску і глибокого концентрування нітратвмісних розчинів методом електродіалізу, а також створення на цій основі принципової блок-схеми комплексного очищення води від вказаного поліюганта.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі завдання:

- визначити основні фізико-хімічні закономірності та технологічні параметри процесу очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску для досягнення їх ГДК у питній воді для встановлення концентраційних меж застосування вказаного процесу;

- вивчити вплив фонових електролітів, зокрема, хлорид- і сульфат-іонів на параметри зворотноосмотичного процесу очищення води від нітрат-іонів;

- визначити та випробувати технологічні параметри процесу очищення нітратвмісних підземних вод на дослідно-промислових зворотноосмотичних установках, розроблених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України;

- визначити фізико-хімічні закономірності процесу концентрування та очищення ретентату зворотноосмотичних установок з отриманням мінеральних добрив у вигляді розчинів солей  $KNO_3$  та  $NH_4NO_3$  за допомогою розробленого в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України електродіалізатора-концентратора;

- дослідити вплив хлорид- і сульфат-іонів на ефективність концентрування нітрат-іонів та очищення ретентату зворотноосмотичних установок в електродіалізаторі-концентраторі;

- розробити принципову блок-схему екологічно сприятливого очищення води від нітрат-іонів з отриманням розчинів мінеральних добрив мембранними методами.

*Об'єкт дослідження.* Процеси очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску і глибокого концентрування нітратвмісних розчинів методом електродіалізу.

*Предмет дослідження.* Зворотноосмотичні мембрани низького тиску рулонних елементів марок TFC-75F, ESPA1-4040 і нанофільтраційна мембрана ОПМН-П, а також іонообмінні мембрани МК-40 і МА-40. Модельні нітратвмісні розчини, а також реальні підземні нітратвмісні води.

*Методи дослідження.* Експериментальні дослідження фізико-хімічних закономірностей мембранних процесів проводилися методами зворотного осмосу й електродіалізу. Концентрацію нітрат-іонів у воді визначали

фотометрично і спектрофотометрично. Концентрацію хлорид-іонів аналізували титруванням азотнокислою ртуттю в присутності індикатора діфенілкарбазона. Концентрацію сульфат-іонів у воді аналізували методом титрування хлористим барієм.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Виконано комплекс досліджень, результати яких дозволили встановити основні фізико-хімічні закономірності і необхідні технологічні умови процесів екологічно сприятливого мембранного очищення природних вод з підвищеним солевмістом від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску і їх глибокого концентрування електродіалізом з метою отримання питної води та цінних речовин у вигляді мінеральних добрив:

- вперше встановлені максимальні значення концентрації нітрат-іонів у вихідній воді і коефіцієнти відбору очищеної води (пермеату), при яких досягається їх ГДК у питній воді ( $50 \text{ мг/дм}^3$ ) у процесі зворотного осмосу низького тиску;

- вперше показана можливість досягнення зворотноосмотичною мембраною низького тиску TFC-75F концентрації нітрат-іонів в очищеній воді  $5 \text{ мг/дм}^3$  при різних їх вихідних концентраціях і коефіцієнтах відбору пермеату, що відповідає нормативним значенням токсикологічних показників нешкідливості складу води нецентралізованого питного водопостачання;

- вперше показана висока ефективність і вивчені фізико-хімічні закономірності електродіалізного процесу глибокого концентрування з отриманням цінних компонентів у вигляді мінеральних добрив в електродіалізаторі-концентраторі, розробленому в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України;

- встановлено негативний вплив хлорид- і сульфат-іонів на видалення нітрат-іонів з водних розчинів зворотним осмосом низького тиску та їх глибоке концентрування електродіалізом;

- науково обґрунтовано доцільність поєднання зворотного осмосу низького тиску і електродіалізу для підвищення ефективності очищення природних нітратвмісних вод з отриманням питної води та мінеральних добрив.

**Практичне значення одержаних результатів.** Визначено робочі параметри дослідно-промислових зворотноосмотичних установок різної продуктивності, розроблених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України, за умов очищення природних вод від нітрат-іонів.

Визначено робочі параметри електродіалізатора-концентратора за умов переробки нітратвмісного ретентату зворотного осмосу і глибокого його концентрування з отриманням мінеральних добрив. При цьому виключено утворення осадів на іонообмінних мембранах, що забезпечує зменшення витрат на попереднє очищення води.

На основі отриманих результатів розроблена принципова блок-схема екологічно сприятливої комплексної переробки нітратвмісних природних вод

мембранними методами з метою отримання питної води та цінних речовин у вигляді мінеральних добрив.

Розроблено і запатентовано спосіб переробки ретентату зворотноосмотичної денітрифікації природних вод (патент України на винахід № 105563).

**Особистий внесок здобувача.** Особиста участь автора полягає у виконанні основного обсягу теоретичних і експериментальних досліджень, які викладені у дисертаційній роботі, а саме: фізико-хімічні закономірності процесів зворотного осмосу й електродіалізу і пов'язані з ними математичні розрахунки, фотометричне визначення концентрацій нітрат-іонів, титриметричне визначення концентрацій хлорид- і сульфат-іонів, обробка та аналіз отриманих даних, аналіз й оформлення результатів у вигляді статей та інших наукових публікацій. Постановку задач, інтерпретацію результатів досліджень та їх узагальнення виконано спільно з науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультації з теоретичних та експериментальних досліджень проведено з к.х.н. Балакіною М.М., к.х.н. Мельник Л.О. і к.х.н. Чеботарьовою Р.Д. Визначення хімічного складу природних вод проведено співробітниками Науково-технічного центру дослідження води ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Спектрофотометричне визначення концентрацій нітрат-іонів виконано спільно з к.х.н. Забневою О.В. Підбір, наладку та експлуатацію обладнання проведено спільно з Швиденко В.З., Піщаєм І.Я. і Барановим О.І.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, пройшли апробацію на наукових конференціях: IV Міжнародному екологічному форумі «Чисте місто, чиста річка, чиста планета» (Херсон, Україна, 2012); II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи» (Одеса, Україна, 2012); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та аспірантів Національного університету харчової промисловості «Мембранні технології та обладнання в інноваційних технологіях харчової промисловості» (Київ, Україна, 2012); конференції молодих вчених Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна 2012); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених, аспірантів, студентів і школярів Одеської національної академії харчових технологій та кафедри технології питної води «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, тези 5 доповідей на наукових конференціях, отримано 1 патент України на винахід.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація включає вступ, 5 розділів, список використаних джерел. Робота викладена на 121 сторінці друкованого тексту, містить 11 таблиць та 45 рисунків, список використаних літературних джерел складається із 143 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та задачі роботи, показано її наукову новизну, теоретичне значення, практичну цінність, а також висвітлено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** розглянуто вплив нітрат-іонів на здоров'я людини, а також описано основні джерела надходження та поширення нітрат-іонів у воді. Наведено огляд основних методів очищення води від нітрат-іонів, із яких особливу увагу приділено мембранним. Проаналізовано доцільність використання методу зворотного осмосу для очищення нітратвмісних вод до ГДК нітрат-іонів у питній воді й отримання їх концентрованих розчинів, а також методу електродіалізу для глибокого концентрування цих розчинів з метою подальшої переробки на цінні компоненти. На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми очищення води від нітрат-іонів визначено наукові задачі, вирішення яких дає змогу досягти головної мети роботи.

У **другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження, методики проведення експериментів та опис експериментальних установок. Представлено стандарти якості питної води в різних країнах і світових організаціях щодо вісту нітрат-, хлорид- і сульфат-іонів. Описано методи їх визначення у водних розчинах: фотометричний, спектрофотометричний, а також методи титрування. Наведено характеристики зворотноосмотичних мембран рулонних елементів TFC-75F, ESPA1-4040 і нанофільтраційної мембрани ОПМН-П, а також іонообмінних мембран МК-40 та МА-40. Описано методики вивчення процесів зворотного осмосу та електродіалізу, схеми експериментальної зворотноосмотичної установки непроточного типу, дослідно-промислових установок рулонного типу та електродіалізатора-концентратора. Наведено методики розрахунку робочих характеристик зворотноосмотичних, нанофільтраційних та іонообмінних мембран.

**Третій розділ** роботи присвячено дослідженню фізико-хімічних закономірностей процесу очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску. Серед мембран, що випробовувались (зворотноосмотична мембрана TFC-75, нанофільтраційна ОПМН-П), для подальших досліджень була відібрана мембрана TFC-75F, оскільки вона проявляла більшу ефективність при очищенні нітратвмісних розчинів.

На рис. 1, крива 1 показано, що найбільше значення коефіцієнта затримування ( $R$ )  $\text{NO}_3^-$ -іонів (93–94 %) спостерігалось при тиску ( $P$ ) 1,5–2,0 МПа за умов очищення розчину з вихідною концентрацією ( $C_{\text{вих}}$ ) іонів  $\text{NO}_3^-$  350 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт відбору пермеату ( $K$ ) при цьому становив 70 %. При меншому та більшому тисках за аналогічних умов відбувалось зниження значення  $R$  ( $\text{NO}_3^-$ ), що пов'язано відповідно зі зменшенням рушійної сили процесу і зростанням впливу концентраційної поляризації мембрани на процес. Практично лінійне зростання питомої продуктивності мембрани ( $I_v$ ) від тиску (рис. 1, крива 2) можна також пояснити збільшенням рушійної сили

процесу. На основі отриманих результатів за робочий було прийнято тиск 1,5–2,0 МПа.

Встановлено (рис. 2, крива 1), що збільшення вихідної концентрації нітрат-іонів від 50 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> при значенні  $K=70\%$  і  $P=1,5$  МПа призводило до підвищення їх концентрації в пермеаті від 4,7 до 77,0 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому значення  $I_v$  мембрани знижувалося від 0,115 до 0,091 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год) (рис. 2, крива 2). Значення коефіцієнта затримування зі збільшенням вихідної концентрації нітрат-іонів зменшувалося від 94,5 до 92,3 % (рис. 2, крива 3). Зазначені залежності можна пояснити зростанням впливу концентраційної поляризації мембрани на процес.

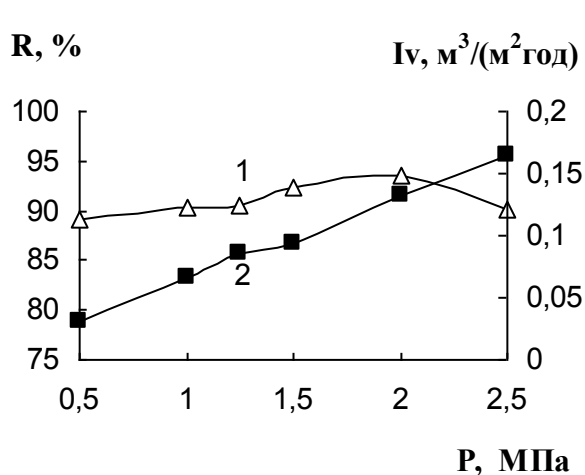


Рисунок 1 – Залежність коефіцієнта затримування NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів (1) і питомої продуктивності (2) мембрани TFC-75F від робочого тиску ( $C_{\text{вих}}\text{NO}_3^- = 350$  мг/дм<sup>3</sup>;  $K=70\%$ )

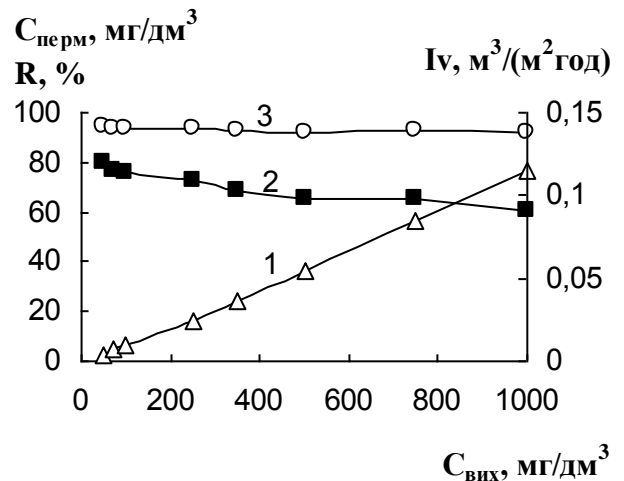


Рисунок 2 – Вплив вихідної концентрації NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів на їх концентрацію в пермеаті (1), питому продуктивність (2) мембрани TFC-75F і коефіцієнт затримування (3) ( $K=70\%$ ;  $P=1,5$  МПа)

На рис. 3а показано, що зі збільшенням коефіцієнта відбору пермеату від 20 до 90 % і вихідної концентрації нітрат-іонів від 50 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> вміст останніх у пермеаті збільшувався від 0,6 до 101,0 мг/дм<sup>3</sup>. Представлені дані свідчать про те, що методом зворотного осмосу низького тиску можна очистити воду від нітрат-іонів до питних кондицій в інтервалі їх вихідної концентрації 50–500 мг/дм<sup>3</sup> при відборі пермеату до 90 % і в інтервалі до 750 і 1000 мг/дм<sup>3</sup> – при відборі пермеату відповідно до 60 і 40 %. При вихідних концентраціях нітрат-іонів 50–70 мг/дм<sup>3</sup> досягали їх концентрації в очищеній воді 4,7 мг/дм<sup>3</sup> при відборі пермеату до 80 %, що відповідає токсикологічним показникам нешкідливості хімічного складу питної води (5 мг/дм<sup>3</sup>) нецентралізованого водопостачання (фасованої та нефасованої). За цих умов питома продуктивність мембрани знижувалася від 0,125 до 0,83 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год) (рис. 3б). Погіршення робочих характеристик мембрани при збільшенні значень  $C_{\text{вих}}\text{NO}_3^-$  і  $K$  пов'язане зі зростанням впливу концентраційної поляризації на процес.



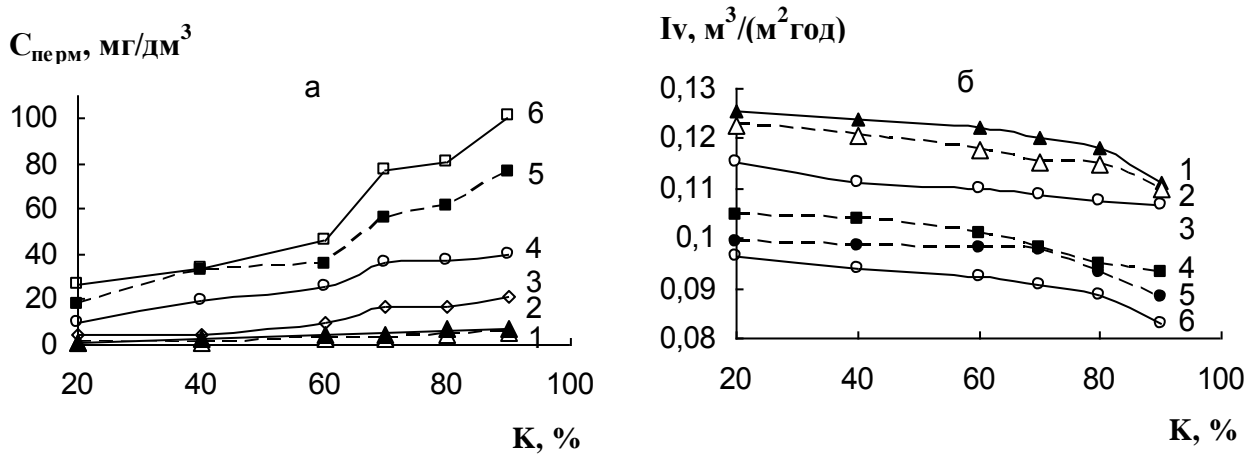


Рисунок 3 – Залежність концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів у пермеаті (а) і питомої продуктивності (б) мембрани TFC-75F від коефіцієнта відбору пермеату ( $C_{\text{вих}}\text{NO}_3^-$ –50 (1), 70 (2), 250 (3), 500 (4), 750 (5), 1000 (6)  $\text{мг/дм}^3$ ;  $P$ –1,5 МПа)

Оскільки в природній воді присутні й інші іони, зокрема, хлориди і сульфати, то доцільно було вивчити їх вплив на фізико-хімічні закономірності процесу очищення нітратвмісних вод зворотним осмосом.

Встановлено (рис. 4), що зі збільшенням концентрації хлорид-іонів у вихідному розчині від 100 до 1000  $\text{мг/дм}^3$  коефіцієнт затримування нітрат-іонів при їх вихідній концентрації 50 та 250  $\text{мг/дм}^3$  зменшувався відповідно від 96,4 до 89,4 % (крива 1) і від 93,6 до 89,4 % (крива 1'), питома продуктивність мембрани при цьому також зменшувалась відповідно від 0,125 до 0,110 і від 0,099 до 0,086  $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ год}$ , значення  $R$  ( $\text{Cl}^-$ ) за таких умов практично не змінювалось. Очевидно, зменшення коефіцієнта затримування нітрат-іонів мембраною TFC-75F у присутності хлорид-іонів може бути обумовлено збільшенням вкладу дифузійного масопереносу через мембрану.

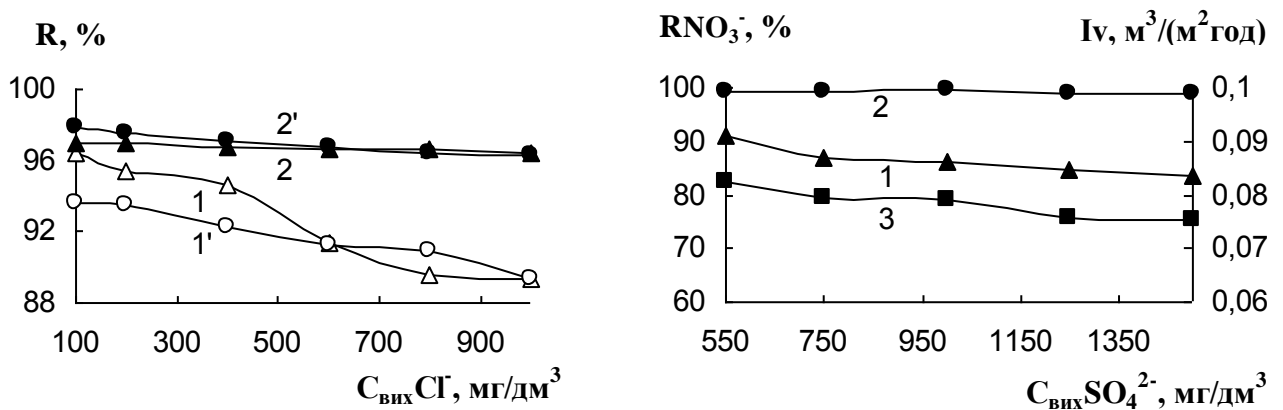


Рисунок 4 – Залежність коефіцієнтів затримування  $\text{NO}_3^-$ - (1, 1') і  $\text{Cl}^-$ -іонів (2, 2') мембраною TFC-75F від вихідної концентрації  $\text{Cl}^-$ -іонів ( $C_{\text{вих}}\text{NO}_3^-$ –50 (1, 2) і 250 (1', 2')  $\text{мг/дм}^3$ ;  $K$ –70 %;  $P$ –2,0 МПа)

Рисунок 5 – Вплив вихідної концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів на коефіцієнти затримування  $\text{NO}_3^-$ - (1) і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів (2) та питому продуктивність (3) мембрани ( $C_{\text{вих}}\text{NO}_3^-$ –250  $\text{мг/дм}^3$ ;  $K$ –70 %;  $P$ –2,0 МПа)

При концентрації сульфат-іонів у вихідному розчині від 550 до 1500 мг/дм<sup>3</sup> коефіцієнт затримування NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів зменшувався від 91,2 до 83,7 % (рис. 5, крива 1), при цьому значення R (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) було стабільно високим і становило 98,8–99,5 % (крива 2). Більш високе значення R у випадку SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-іонів обумовлено їх більшим електричним зарядом і радіусом гідратної оболонки. При цьому питома продуктивність мембрани знижувалась від 0,082 до 0,075 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год) (крива 3), що обумовлена збільшенням впливу концентраційної поляризації на процес.

**Четвертий розділ** включає результати апробації процесу очищення реальних вод від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску на установках рулонного типу, розроблених в ІКХВ ім. А.В. Думанського НАН України.

На рис. 6 представлено результати очищення підземної води з вихідною концентрацією нітрат-іонів 255 мг/дм<sup>3</sup> і загальним солевмістом 1578 мг/дм<sup>3</sup> (с. Крюковщина Києво-Святошинського району Київської області) на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу продуктивністю до 40 дм<sup>3</sup>/год. В установці використано рулонний елемент ESPA1-4040. Як було встановлено (рис. 6, крива 1), з підвищенням тиску від 0,3 до 0,7 МПа значення R (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) зменшувалося від 91,4 до 87,3 %, що пов'язано з впливом концентраційної поляризації мембрани. При цьому концентрація NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів у пермеаті практично лінійно зростала від 22 до 32,5 мг/дм<sup>3</sup> (крива 2), однак це не перевищувало їх ГДК для питної води. За цих умов загальний солевміст пермеату також відповідав ГДК для питної води.

Зі збільшенням робочого тиску від 0,3 до 0,7 МПа продуктивність установки за пермеатом зростала від 10,3 до 39,4 дм<sup>3</sup>/год і зменшувалася за ретентатом від 51,5 до 16,8 дм<sup>3</sup>/год, що пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу.

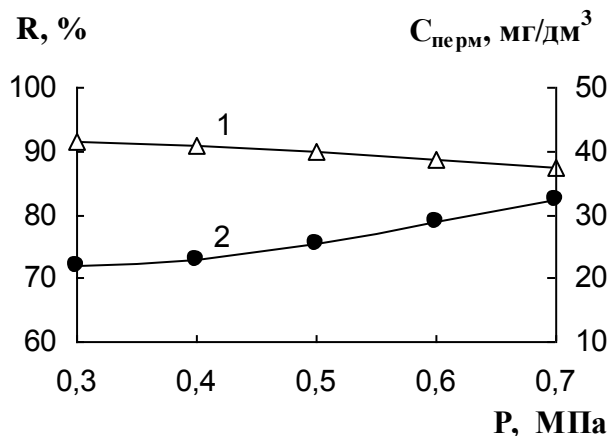


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнта затримування NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів (1) і їх концентрації в пермеаті (2) від робочого тиску (рулонний елемент ESPA1-4040)

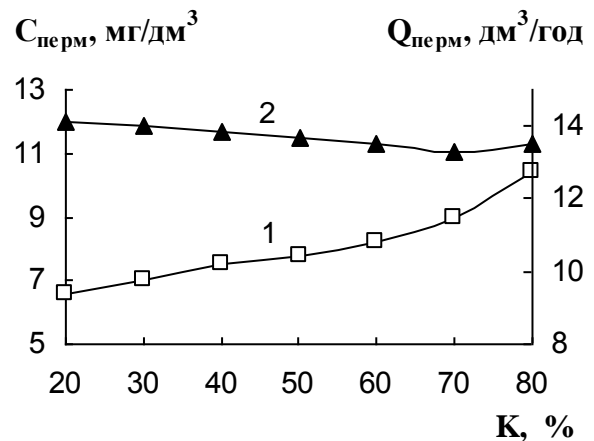


Рисунок 7 – Зміна концентрації NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів у пермеаті (1) та продуктивності (2) установки від коефіцієнта відбору пермеату (P=1,0 МПа; рулонний елемент ESPA1-4040)

У випадку очищення підземної води іншого джерела (територія Свято-Вознесенського (Флорівського) жіночого монастиря м. Києва) з вихідною концентрацією нітрат-іонів  $75 \text{ мг/дм}^3$  і загальним солевмістом  $1613 \text{ мг/дм}^3$  на дослідно-промисловій установці продуктивністю до  $15 \text{ дм}^3/\text{год}$  (рулонний елемент TFC-75F) показано, що концентрація нітрат-іонів у пермеаті складала  $6,6\text{--}10,4 \text{ мг/дм}^3$  при ступенях відбору пермеату  $20\text{--}80 \%$  (рис. 7, крива 1). Це відповідає вимогам ГДК щодо вмісту нітрат-іонів у питній воді, загальний солевміст пермеату також відповідав цим вимогам.

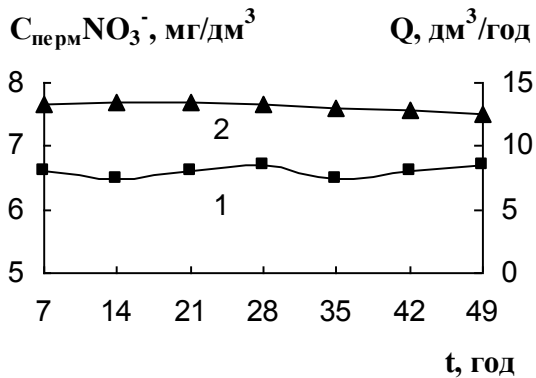


Рисунок 8 – Залежність концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів у пермеаті (1) і продуктивності (2) установки з рулонним елементом TFC-75F від тривалості її експлуатації в процесі обробки реальної підземної води

На дослідно-промисловій установці також проводилися ресурсні випробування, які показали стабільне очищення води від нітрат-іонів протягом 49 годин (рис. 8).

У п'ятому розділі досліджено закономірності процесу глибокого концентрування і очищення розчинів нітрат-іонів з отриманням нітрату калію та нітрату амонію методом електродіалізу. Такі дослідження необхідні для визначення умов переробки концентрованих розчинів нітрат-іонів, які утворювалися після очищення води зворотним осмосом. Для проведення досліджень були використані іонообмінні мембрани МК-40 і МА-40 та модельні розчини нітрат-іонів, які за вмістом відповідали б вказаним концентратам.

Експерименти проведено на спеціальному електродіалізаторі-концентраторі, розробленому в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України і призначеному для знесолення та глибокого концентрування розчинів за відсутності утворення осадів на іонообмінних мембранах. Для реалізації цього процесу в один ряд камер знесолення (ділюатні камери) електродіалізатора-концентратора подавали вихідний розчин нітрат-іонів, а в інший ряд – допоміжний розчин солі  $\text{KCl}$  (або  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). У результаті дії поля постійного електричного струму в одних розсольних камерах концентрувався розчин солі  $\text{KNO}_3$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), що є мінеральним добривом, а в інших – розчин солі  $\text{NaCl}$ . За такої технологічної схеми при очищенні природних нітратвмісних вод у розсольних камерах не утворювались сполуки, зокрема,  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{CaCO}_3$ , які могли б осідати на іонообмінних мембранах. Глибоке концентрування солей у розсольних камерах електродіалізатора-концентратора відбувалося завдяки відсутності подачі в них вихідного розчину, що виключало розведення розсолу.

У ході експериментів спочатку була визначена робоча густина струму ( $i$ ), оптимальна для здійснення процесу електродіалізу. Результати цих експериментів, проведених на модельних розчинах солей  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{KCl}$  з

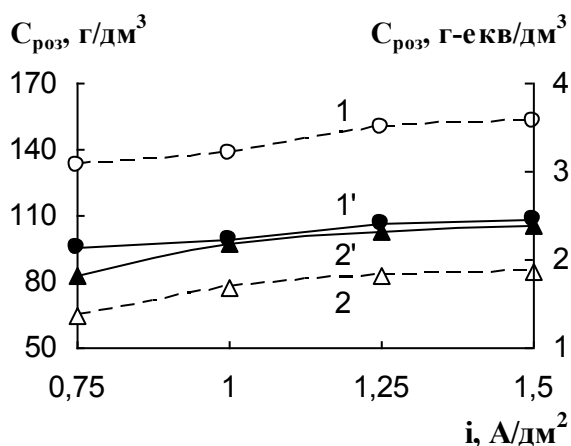


Рисунок 9 – Параметри процесу електродіалізу в залежності від густини струму (1, 1' та 2, 2' – концентрація відповідно  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$ -іонів у розсолах; 1, 2 та 1', 2' – концентрація відповідно масова та еквівалентна)

концентрацією  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ NO}_3^-$  ( $0,032 \text{ г-екв/дм}^3$ ) і  $2,0 \text{ г/дм}^3 \text{ Cl}^-$ -іонів ( $0,056 \text{ г-екв/дм}^3$ ) протягом 50 хв в інтервалі густини струму  $0,75\text{--}1,5 \text{ A/dm}^2$ , представлені на рис. 9.

Як видно з цього рисунка, зі збільшенням значення  $i$  концентрація  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$ -іонів у розсолах спочатку зростала у зв'язку зі збільшенням рушійної сили процесу, а потім досягала практично постійних значень (відповідно криві 1 і 2), що можна пояснити підвищенням осмотичного перенесення води крізь іонітові мембрани з ділюатних камер у розсольні і дифузією іонів у зворотному напрямку.

Масова концентрація  $\text{NO}_3^-$ -іонів ( $132,5\text{--}153 \text{ г/дм}^3$ ) у розсолах була більшою в порівнянні з концентрацією  $\text{Cl}^-$ -іонів ( $64,3\text{--}84,8 \text{ г/дм}^3$ ) (криві 1, 2). Еквівалентні концентрації  $\text{NO}_3^-$  та  $\text{Cl}^-$ -іонів у розсолах склали відповідно  $2,1\text{--}2,5$  та  $1,8\text{--}2,4 \text{ г-екв/дм}^3$  (криві 1', 2'). Це обумовлено, очевидно, меншим електроосмотичним перенесенням крізь мембрану у випадку нітратних розчинів. Дійсно, як видно з табл. 1, для хлоридних розчинів спостерігалась більша продуктивність ( $Q$ ) з розсолу, ніж для нітратних. Очевидно, хлорид-іон переносив більший об'єм води у своїй гідратній оболонці і тим самим сприяв розведенню розсолу. Більш високе значення виходу за струмом ( $\eta$ )  $\text{Cl}^-$ -іонів пов'язано з вищою їх вихідною концентрацією ( $0,056 \text{ г-екв/дм}^3$ ) у порівнянні з вихідною концентрацією  $\text{NO}_3^-$ -іонів ( $0,032 \text{ г-екв/дм}^3$ ). Зі збільшенням густини струму концентрація  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$ -іонів у знесоленних розчинах зменшувалася і становила відповідно  $0,76\text{--}0,13$  та  $1,27\text{--}0,78 \text{ г/дм}^3$ , що викликано збільшенням рушійної сили процесу. При густині струму  $1,0 \text{ A/dm}^2$  концентрація нітрат-іонів у розсолі становила  $138,6 \text{ г/дм}^3$ , при  $1,25 \text{ A/dm}^2$  –  $150,0 \text{ г/дм}^3$ , а при  $1,5 \text{ A/dm}^2$  –  $153,0 \text{ г/дм}^3$  (рис. 9). На підставі отриманих результатів для очищення розчинів від  $\text{NO}_3^-$ -іонів і їх концентрування методом електродіалізу була обрана робоча густина струму  $1,25 \text{ A/dm}^2$ .

Таблиця 1 – Залежність значень  $\eta$ ,  $Q$  і  $U$  від  $i$  при електродіалізі розчинів з вихідною концентрацією  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$ -іонів  $2,0 \text{ г/дм}^3$  протягом 50 хв

$i, \text{A/dm}^2$	$\eta_{\text{NO}_3^-}, \%$	$\eta_{\text{Cl}^-}, \%$	$Q, \text{см}^3/(\text{дм}^2 \cdot \text{год})$		$U, \text{В}$
			розсіл $\text{KNO}_3$	розсіл $\text{NaCl}$	
0,75	68,7	77,4	9,0	12,0	6–14
1,0	61,1	77,2	10,2	13,2	9–30
1,25	56,1	67,0	10,8	13,8	15–51
1,5	56,0	61,4	12,0	14,4	23–70

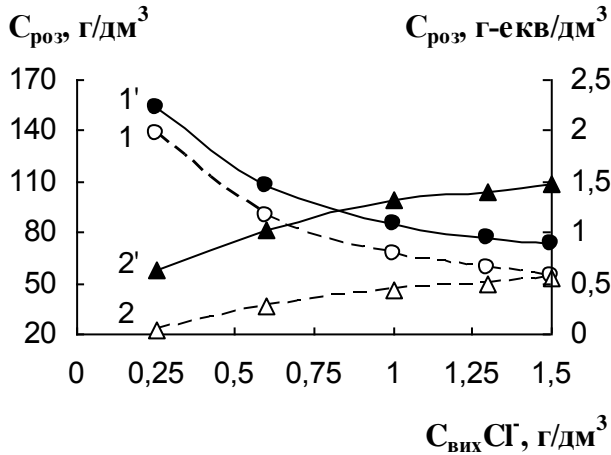


Рисунок 10 – Вплив вихідної концентрації Cl<sup>-</sup>-іонів на концентрування NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1, 1') і Cl<sup>-</sup>-іонів (2, 2') у процесі електродіалізу обробки (1, 2 та 1', 2' – концентрація відповідно масова та еквівалентна)

(криві 1, 1'), при цьому концентрація Cl<sup>-</sup>-іонів у розсолі зростала (рис. 10, криві 2, 2'). Ці залежності можна пояснити конкуруючим впливом іонів Cl<sup>-</sup> на перенесення NO<sub>3</sub><sup>-</sup> крізь аніонітову мембрану, що негативно впливало на очищення та глибоке концентрування нітрат-іонів. Концентрація Cl<sup>-</sup> і NO<sub>3</sub><sup>-</sup> іонів у ділюаті збільшувалася і становила відповідно 0,15–0,72 та 0,03–0,76 г/дм<sup>3</sup>.

При вивченні впливу тривалості процесу електродіалізу на його параметри, як видно з рис. 11, концентрація NO<sub>3</sub><sup>-</sup> і Cl<sup>-</sup> іонів у розсолі підвищувалася. Так, при однаковій концентрації NO<sub>3</sub><sup>-</sup> і Cl<sup>-</sup> іонів (1,5 г/дм<sup>3</sup>) у вихідному розчині і збільшенні тривалості експерименту від 20 до 110 хв вміст цих іонів у розсолі зростав відповідно від 50,5 до 53,5 і від 48,6 до 56,7 г/дм<sup>3</sup> (рис. 11, криві 5 і 5').

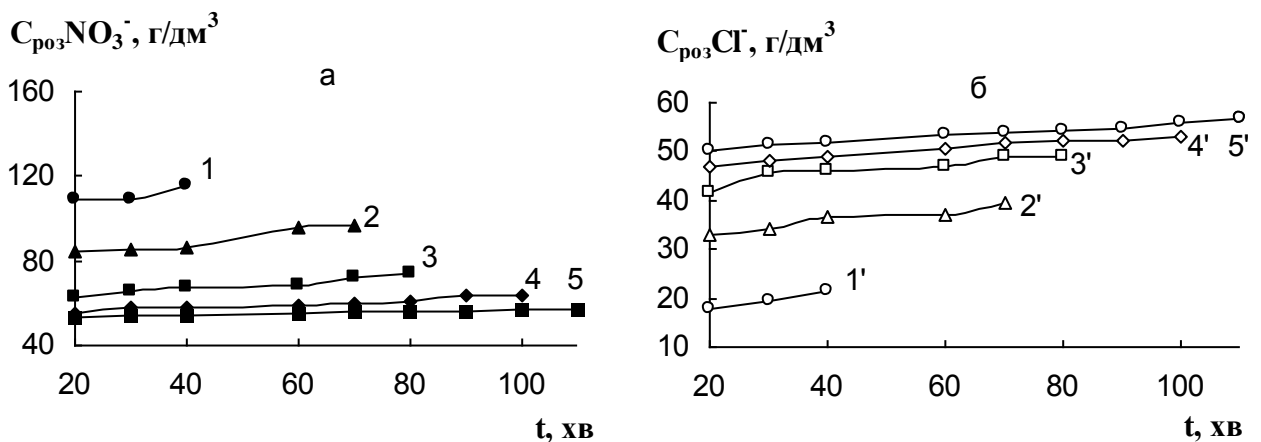


Рисунок 11 – Залежність концентрації NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (а) і Cl<sup>-</sup>-іонів (б) у розсолі від тривалості експерименту (Cвих NO<sub>3</sub><sup>-</sup>–1,5 г/дм<sup>3</sup> і Cl<sup>-</sup>–0,25 (1, 1'); 0,6 (2, 2'); 1,0 (3, 3'); 1,3 (4, 4'); 1,5 (5, 5') г/дм<sup>3</sup>; і–1,25 А/дм<sup>2</sup>)

Оскільки в природних водах поряд з нітрат-іонами присутні інші компоненти, було доцільно вивчити їх вплив на процес очищення води від нітрат-іонів і їх концентрування методом електродіалізу. В якості таких компонентів нами використовувались у модельних розчинах поширені у воді Cl<sup>-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-іони.

Як видно із рис. 10, збільшення концентрації Cl<sup>-</sup>-іонів від 0,25 до 1,5 г/дм<sup>3</sup> у вихідному нітратвмісному розчині з постійною концентрацією NO<sub>3</sub><sup>-</sup> іонів (1,5 г/дм<sup>3</sup>), при щільності струму 1,25 А/дм<sup>2</sup> і тривалості експериментів 50 хв зменшувало концентрацію останніх у розсолі

Аналогічні залежності отримані і для менших концентрацій  $\text{Cl}^-$ -іонів у вихідному розчині. Звідси випливає, що глибоке концентрування розсолу методом електродіалізу відбувалося вже на початковому етапі експерименту. Це пов'язано з тим, що в камери концентрування не подавали вихідний розчин і тим самим уникали розведення розсолів.

Вплив сульфат-іонів на очищення води від нітрат-іонів та їх концентрування методом електродіалізу показано на рис. 12. Збільшення концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів (від 0,25 до 1,5 г/дм<sup>3</sup>) у вихідному розчині з постійним вмістом  $\text{NO}_3^-$ -іонів (1,5 г/дм<sup>3</sup>) зменшувало вихід за струмом і концентрацію останніх у розсолі відповідно від 46,0 до 27,9 % і від 117,4 до 68 г/дм<sup>3</sup>, при цьому вихід за струмом і концентрація  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів у розсолі збільшувалися відповідно від 19,1 до 41,6 % і від 29 до 70 г/дм<sup>3</sup>, що свідчить про конкуруюче перенесення цих іонів крізь мембрану. Концентрація  $\text{NO}_3^-$ - і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів у ділюаті при цьому також збільшувалася і складала відповідно 0,16–0,89 та 0,05–0,92 г/дм<sup>3</sup>. Наявність у вихідній воді значної кількості іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  дозволяє отримати більш цінне мінеральне добриво у вигляді суміші солей  $\text{KNO}_3$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ніж суміш  $\text{KNO}_3$  і  $\text{KCl}$ .

З вищенаведених даних випливає, що за умов проведення експериментів практично за всіма іонами не вдавалося отримати ділюат, який відповідав би нормативам якості для питної води. В зв'язку з цим, для запобігання подальшого збільшення витрат електроенергії, доцільно отриманий ділюат направляти на доочищення зворотним осмосом низького тиску.

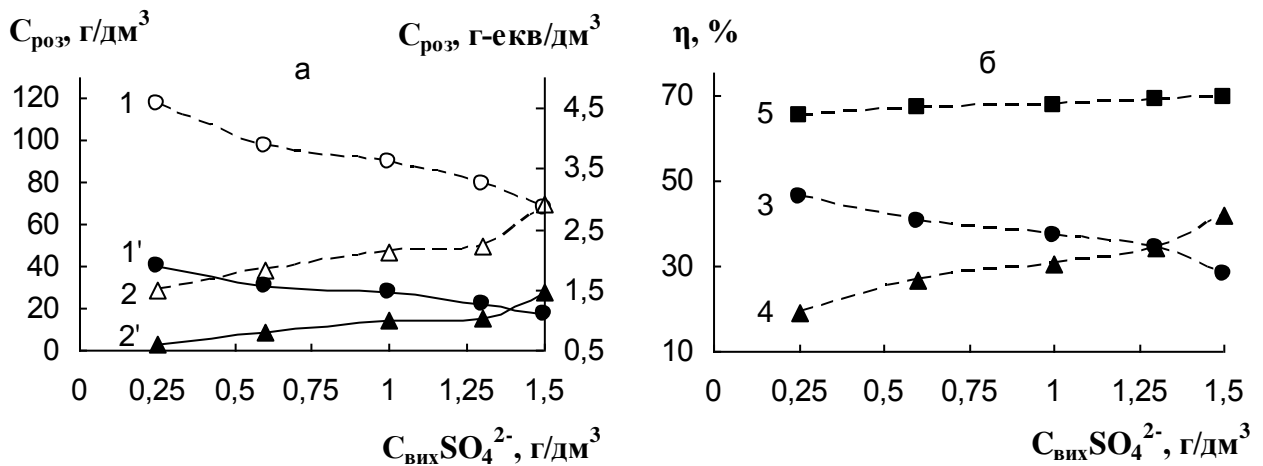


Рисунок 12 – Вплив вихідної концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів на концентрування (а) та вихід за струмом (б) іонів  $\text{NO}_3^-$  (1, 1', 3) і  $\text{SO}_4^{2-}$  (2, 2', 4), а також на загальний вихід за струмом (5) у процесі електродіалізої обробки модельних розчинів (1, 2 та 1', 2' – концентрація відповідно масова та еквівалентна;  $i$ –1,25 А/дм<sup>2</sup>;  $t$ –50 хв)

Іншим варіантом утилізації нітратвмісних ретентатів, отриманих у процесі зворотного осмосу, може бути їх переробка методом електродіалізу з одержанням розчину солі  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , який може бути використаний як мінеральне добриво. Для цього при електродіалізі як допоміжний використовували розчин солі  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Як видно з рис. 13 та табл. 2, підвищення концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів у вихідному розчині від 0,1 до 0,5 г/дм<sup>3</sup> збільшувало вихід за струмом цього компонента, а також його вміст у розсолі і ділюаті та одночасно зменшувало концентрації  $\text{Cl}^-$ - і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів у розсолі. При концентрації нітрат-іонів у вихідному розчині понад 0,2 г/дм<sup>3</sup> за умов експерименту не вдалося отримати ділюат, який би задовольняв вимоги до питної води за вмістом даного компонента. Ступінь видалення нітрат-іонів у процесі електродіалізного очищення досягав 70–80 %, тому даний ділюат доцільно направляти на доочищення зворотним осмосом.

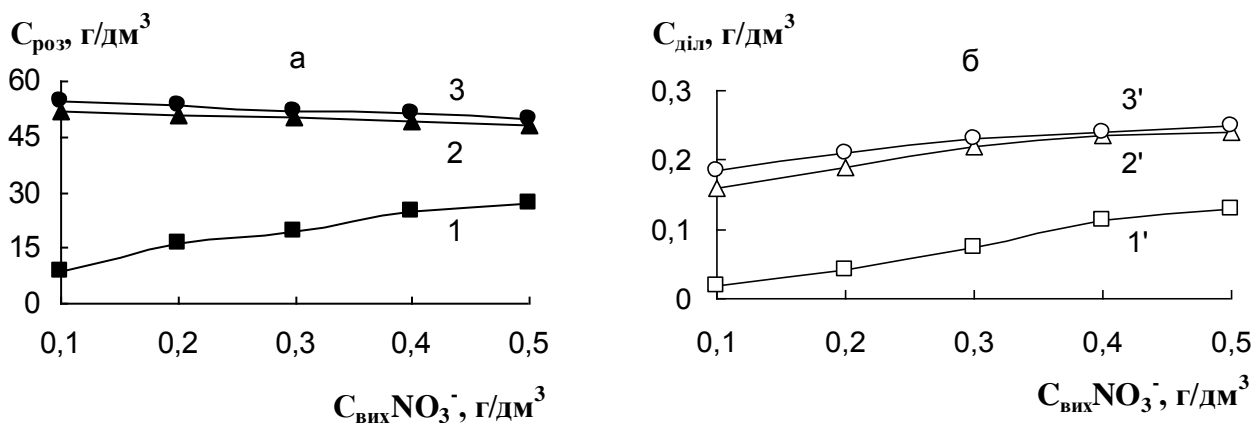


Рисунок 13 – Вплив концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів у вихідному розчині на концентрацію іонів  $\text{NO}_3^-$  (1, 1'),  $\text{Cl}^-$  (2, 2') та  $\text{SO}_4^{2-}$  (3, 3') у розсолі (а) та ділюаті (б) в процесі електродіалізної обробки модельних розчинів ( $C_{\text{вих}}\text{Cl}^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ –0,75 г/дм<sup>3</sup>;  $i$ –1,25 А/дм<sup>2</sup>;  $t$ –60 хв)

При підвищенні концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів у вихідному розчині збільшувався їх конкуруючий вплив на електроміграцію  $\text{Cl}^-$ - і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів, що призводило до зниження виходу за струмом даних компонентів у процесі електродіалізу (табл. 2) і зростання залишкового вмісту в ділюаті (рис. 13б, криві 2', 3'). Однак, для всіх досліджуваних вихідних розчинів вміст  $\text{Cl}^-$ - і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів в отриманих ділюатах був нижчим за 250 мг/дм<sup>3</sup> і задовольняв вимоги до питної води.

Таблиця 2 – Вплив концентрації іонів  $\text{NO}_3^-$  у вихідному розчині на індивідуальний ( $\eta$ ) і загальний ( $\Sigma$ ) виходи за струмом компонентів суміші (розраховані за зміною концентрації цих іонів у ділюаті) ( $C_{\text{вих}}\text{Cl}^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ –0,75 г/дм<sup>3</sup>;  $i$ –1,25 А/дм<sup>2</sup>;  $t$ –60 хв)

$C_{\text{вих}}\text{NO}_3^-$ , г/дм <sup>3</sup>	$\eta$ , %			
	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\Sigma$
0,1	2,8	35,6	25,4	63,8
0,2	5,5	33,8	24,1	63,4
0,3	8,7	32,0	23,2	63,9
0,4	9,9	31,1	21,0	62,0
0,5	9,0	30,8	22,3	62,1

На основі результатів проведених досліджень розроблено принципову блок-схему екологічно сприятливого комплексного очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску, що включає переробку ретентату електродіалізом з метою отримання питної води та цінних мінеральних добрив (рис. 14). Згідно з цією схемою нітратвмісну воду послідовно подають на вугільний фільтр (1), в ультрафіолетовий апарат (2) та у мікрофільтр (3) для попереднього очищення відповідно від органічних, біологічних, механічних та колоїдних домішок. В залежності від якості вихідної води можна використовувати для її попереднього очищення мікро-, ультра- і нанофільтраційні установки. Після попереднього очищення вода подається у зворотноосмотичний апарат низького тиску (4). У зворотноосмотичному апараті потік води розділяється на очищений від нітрат-іонів пермеат, який надходить до споживача, і збагачений ними ретентат. З метою подальшого концентрування і виділення нітрату калію (нітрату амонію) у суміші з хлоридом і сульфатом калію (амонію) ретентат з ємкості (5) надходить у електродіалізатор-концентратор (6), куди одночасно окремим потоком подається з ємкості (7) допоміжний розчин хлориду калію (хлориду амонію). Отриманий концентрований розчин нітрату калію (нітрату амонію) у суміші з хлоридом і сульфатом калію (амонію) може бути використаний як добриво.

Одержані солі  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$  є калійними добривами. З літературних джерел відомо, що вони крім збільшення врожайності, покращують якісні характеристики вирощуваної продукції: сприяють підвищенню опірності рослин до захворювань, стійкості при транспортуванні, а також поліпшенню їх смакових і естетичних якостей. Солі  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  є азотними добривами, які широко використовуються в сільському господарстві, оскільки відчутно впливають на врожайність.

Інший концентрований розчин, який містить іони  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  і  $Cl^-$  надходить спочатку в реактор (8) для очищення від  $Ca^{2+}$  за допомогою  $Na_2CO_3$ , а потім в реактор (9) – для осадження  $Mg(OH)_2$  за допомогою  $NaOH$ . Очищений розчин  $NaCl$  застосовується для електрохімічного одержання гіпохлориту натрію (10).

Ділюат електродіалізоної установки направляють у зворотноосмотичний апарат для доочищення до норми якості питної води у випадку, якщо це необхідно. При цьому солевміст ділюату повинен бути близьким до вихідної води, щоб не ускладнювати умови роботи зворотноосмотичного апарату.

На базі виконаних досліджень закономірностей процесів очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску та їх глибокого концентрування електродіалізом розроблено спосіб переробки ретентату зворотноосмотичної денітрифікації природних вод, який запатентовано в Україні (патент України на винахід № 105563).



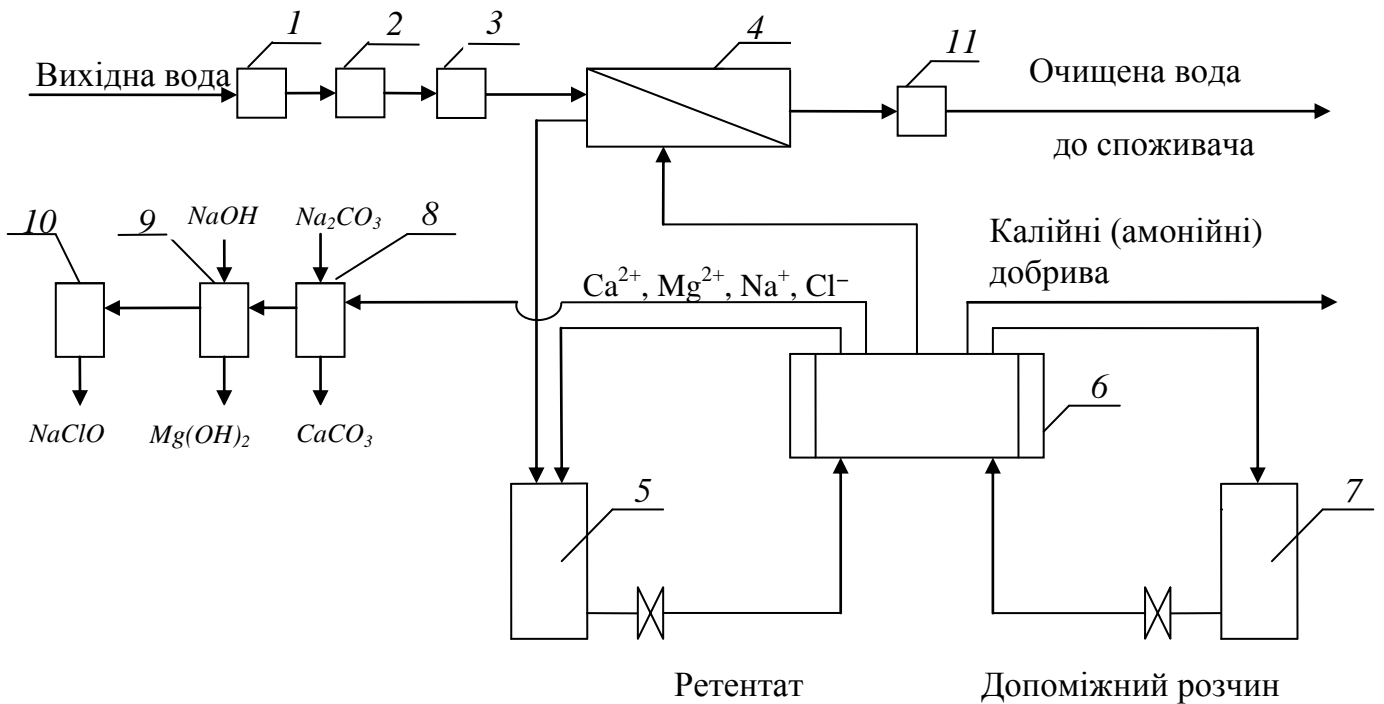


Рисунок 14 – Принципова блок-схема екологічно сприятливого комплексного очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом та їх концентрування електродіалізом

1 – вугільний фільтр; 2 – ультрафіолетовий апарат; 3 – мікрофільтр; 4 – зворотноосмотичний апарат низького тиску; 5 – ємкість для ретентату; 6 – електродіалізатор-концентратор; 7 – ємкість для допоміжного розчину; 8, 9 – реактор; 10 – електролізер; 11 – вузол кондиціонування води

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень, спрямованих на розробку нових фізико-хімічних підходів до створення екологічно сприятливого комплексного очищення води від нітратів із застосуванням зворотного осмосу і переробки одержаних відходів на цінні компоненти електродіалізом.

В результаті проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. На основі встановлених фізико-хімічних закономірностей процесів очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску і переробки отриманих концентратів на цінні компоненти електродіалізом визначені концентраційні межі ефективного застосування цих процесів.

2. Вперше показано, що зворотноосмотична мембрана рулонного елемента TFC-75F проявляє високу ефективність видалення нітрат-іонів з води, завдяки чому нітратвмісну воду можна очистити до питних кондицій при тиску 1,5 МПа в інтервалі вихідних концентрацій нітрат-іонів 50–500 мг/дм<sup>3</sup> і ступені відбору пермеату до 90 %, а також в інтервалі до 750 та 1000 мг/дм<sup>3</sup> при ступені відбору пермеату відповідно до 60 та 40 %. Визначено умови, за яких зазначена мембрана може очищати воду від нітрат-іонів до 5 мг/дм<sup>3</sup>, що

відповідає нормативним значенням токсикологічних показників нешкідливості складу води нецентралізованого питного водопостачання.

3. Встановлено, що при збільшенні концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  (від 100 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>) і  $\text{SO}_4^{2-}$  (від 550 до 1500 мг/дм<sup>3</sup>) у вихідному розчині коефіцієнт затримання нітрат-іонів мембраною TFC-75F зменшується відповідно від 93,6 до 89,4 і від 91,2 до 83,7 %. При цьому концентрація іонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  у пермеаті відповідає вимогам до питної води, а також токсикологічним показникам нешкідливості її хімічного складу нецентралізованого питного водопостачання.

4. Вперше показана висока ефективність очищення реальних підземних вод від нітрат-іонів з використанням дослідно-промислових зворотноосмотичних установок з мембранами рулонних елементів TFC-75F та ESPA1-4040 продуктивністю до 15 та 40 дм<sup>3</sup>/год. При очищенні підземних вод з вмістом нітрат-іонів 75 та 255 мг/дм<sup>3</sup> були досягнуті ГДК нітрат-іонів та загального вмісту солей у питній воді.

5. Вперше встановлено основні фізико-хімічні закономірності і показана висока ефективність процесу очищення води від іонів  $\text{NO}_3^-$  методом електродіалізу з використанням розробленого в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України електродіалізатора-концентратора. В процесі обробки досягається одночасно глибоке концентрування розчинів солей  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ , і  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , які є цінними мінеральними добривами. Визначено робочі параметри електродіалізного процесу очищення нітратвмісних розчинів та встановлено негативний вплив  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів на глибоке концентрування нітрат-іонів.

6. Розроблено принципову блок-схему екологічно сприятливого очищення природних вод від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску, що включає попередню підготовку вихідної води і переробку ретентату електродіалізом, з метою отримання питної води та цінних мінеральних добрив. Розроблено і запатентовано спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного очищення нітратвмісних природних вод (патент України на винахід № 105563).

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, **В.О. Осипенко**, Д.Д. Кучерук, В.З. Швиденко // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – № 3. – С. 194–199.

*Участь у проведенні експериментів з очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску та визначення їх концентрацій.*

2. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления / В.В. Гончарук, **В.О. Осипенко**, М.Н. Балакіна, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2013. – 35. – № 2. – С. 125–131.

*Планування та проведення основного обсягу експериментальних робіт з очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску та визначення їх концентрацій. Обробка отриманих даних та написання статті.*

3. Очистка сточных вод от биогенных элементов / М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, Ю.С. Билык, **В.О. Осипенко**, З.Н. Шкавро, М.В. Александров, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2013. – 35. – № 5. – С. 386–397.

*Часткове проведення експериментів з очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом та визначення їх концентрацій.*

4. Очистка воды от нитратов с глубоким их концентрированием методом электродиализа / **В.О. Осипенко**, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – 36. – № 2. – С. 138–144.

*Планування та проведення експериментів з дослідження процесу електродіалізу при очищенні та концентруванні нітратвмісних вод, а також впливу на нього полютантів. Обговорення результатів та написання статті.*

5. **Осипенко В.О.** Электродиализная очистка соленоватых вод от нитратов с получением аммонийных удобрений / В.О. Осипенко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2015. – 37. – № 1. – С. 75–84.

*Планування та проведення експериментів з дослідження процесу електродіалізу при очищенні води від нітрат-іонів та визначення їх концентрацій. Обговорення результатів та написання статті.*

6. Патент України № 105563, МПК (2006) С 02 F 1/44, С 02 F 1/469, В 01 D 61/42. Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичної денітрифікації природних вод. / В.В. Гончарук, **В.О. Осипенко**, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук; заявник та патентовласник Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – заяв. 26.09.2012; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10.

*Планування та проведення експериментів з переробки ретентату зворотноосмотичної денітрифікації, аналіз очищеної води на вміст нітрат-іонів. Обговорення результатів, написання та оформлення патенту.*

7. Очищення нітратвмісних вод зворотним осмосом низького тиску / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук, З.М. Шкавро, **В.О. Осипенко** // Збірник тез доповідей 4 Міжнародного Екологічного форуму «Чисте місто, Чиста річка, Чиста планета», 13–14 вересня 2012, Херсон. – Херсон, 2012. – С. 19–24.

8. Балакіна М.М. Очищення води від біогенних сполук і фторидів зворотним осмосом низького тиску / М.М. Балакіна, Л.А. Деремешко, **В.О. Осипенко** // Збірник тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми та перспективи», 1–5 жовтня 2012, Одеса. – Одеса, 2012. – С. 334–339.

9. **Осипенко В.О.** Видалення та глибоке концентрування нітрат-іонів з розчинів методом електродіалізу / В.О. Осипенко // Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і аспірантів

«Мембранні технології та обладнання в інноваційних технологіях харчових виробництв», 27–28 листопада 2012, Київ. – Київ, НУХТ, 2012. – С. 41–42.

10. **Осипенко В.О.** Очищення води від нітрат-іонів з отриманням мінерального добрива методом електродіалізу / В.О. Осипенко // Збірник праць наукової конференції «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 29–30 листопада 2012, Київ. – Київ, ІКХХВ НАН України, 2012. – С. 66–67.

11. **Осипенко В.О.** Очищення природних нітратвмісних вод зворотним осмосом низького тиску / В.О. Осипенко // Збірник тез доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів та студентів «Вода в харчовій промисловості», 9 квітня 2015, Одеса. – Одеса, ОНАХТ, 2015. – С. 50.

## АНОТАЦІЯ

**Осипенко В.О. Розробка фізико-хімічних основ процесів екологічно сприятливого мембранного очищення нітратвмісних вод.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2015.

Дисертація містить комплекс досліджень, результати яких дозволили вперше визначити основні фізико-хімічні закономірності процесів очищення води від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску та їх глибокого концентрування електродіалізом.

Встановлено, що зворотноосмотична мембрана низького тиску рулонного елемента TFC-75F виявляє високу ефективність видалення нітрат-іонів з води. Вперше визначено умови, за яких ця мембрана може очищати воду від нітрат-іонів до  $5 \text{ мг/дм}^3$ , що відповідає токсикологічним показникам нешкідливості складу води нецентралізованого питного водопостачання.

Експериментальні дослідження показали, що на зворотноосмотичних установках рулонного типу різної продуктивності при очищенні природних вод з вмістом нітрат-іонів 75 та  $255 \text{ мг/дм}^3$  досягається ГДК цих іонів і загального вмісту солей у питній воді.

Показано доцільність використання методу електродіалізу для очищення води від  $\text{NO}_3^-$ -іонів з глибоким їх концентруванням у вигляді солей  $\text{KNO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , які є мінеральними добривами. Показано негативний вплив хлорид- і сульфат-іонів, які містяться у вихідній нітратвмісній воді, на ефективність її очищення від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску та їх глибокого концентрування електродіалізом. Розроблено спосіб і принципову блок-схему переробки нітратвмісних природних вод зворотним осмосом низького тиску й електродіалізом з метою отримання питної води і цінних мінеральних добрив.

*Ключові слова:* очищення, нітрата, зворотний осмос, електродіаліз, глибоке концентрування.

## АННОТАЦИЯ

**Осипенко В.О. Разработка физико-химических основ процессов экологически благоприятной мембранной очистки нитратсодержащих вод.** - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2015.

Диссертация содержит комплекс исследований, результаты которых позволили впервые определить основные физико-химические закономерности процессов очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и их глубокого концентрирования электродиализом.

Установлено, что обратноосмотическая мембрана низкого давления рулонного элемента TFC-75F проявляет высокую эффективность удаления нитрат-ионов из воды. Впервые определены максимальные значения концентраций нитрат-ионов в исходном растворе и коэффициент отбора пермеата, при которых достигается ПДК этих ионов в питьевой воде. Также впервые определены условия, при которых эта мембрана может очищать воду от нитрат-ионов до  $5 \text{ мг/дм}^3$ , что отвечает токсикологическим показателям безвредности состава воды нецентрализованного питьевого водоснабжения. Экспериментальные исследования показали, что на обратноосмотических установках рулонного типа различной производительности, разработанных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, при очистке природных вод с содержанием нитрат-ионов 75 и  $255 \text{ мг/дм}^3$  достигается ПДК этих ионов и общего содержания солей в воде.

Показана целесообразность использования метода электродиализа для очистки воды от  $\text{NO}_3^-$ -ионов с глубоким их концентрированием в виде солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , являющихся минеральными удобрениями. Изучено отрицательное влияние хлорид- и сульфат-ионов, содержащихся в исходной нитратсодержащей воде, на эффективность ее очистки обратным осмосом низкого давления и их глубокого концентрирования электродиализом. Разработан способ и принципиальная блок-схема экологически благоприятной комплексной очистки нитратсодержащих природных вод обратным осмосом низкого давления и переработки полученных концентратов электродиализом с целью получения питьевой воды и ценных минеральных удобрений.

*Ключевые слова:* очистка, нитраты, обратный осмос, электродиализ, глубокое концентрирование.

## ANNOTATION

**Osypenko V.O. Development of physical and chemical bases of environmentally supportive processes of membrane purification of nitrate containing water.** – Manuscript.

Thesis for obtaining of scientific degree of Candidate of Chemical Sciences. Specialty 21.06.01 – environment protection. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2015.

The dissertation contains a complex of studies that have established the main regularities of processes of water treating from nitrates by low pressure reverse osmosis and deep concentrating by electro dialysis.

It was established that the low-pressure reverse osmosis membrane TFC-75F shows high efficiency of removal of nitrate from water. For the first time the conditions were defined under which this membrane can purify water from nitrates to  $5 \text{ mg/dm}^3$ , which is significantly less than MCL of these ions in drinking water.

The experimental data showed that at industrial reverse osmosis plants of various productivity the treatment of natural waters from nitrates containing 75 and  $255 \text{ mg/dm}^3$  has been achieved MCL of these ions and of the total content of salts in drinking water.

The expediency of using electro dialysis for water treatment from  $\text{NO}_3^-$  with their deep concentration as the salts  $\text{KNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  was shown. Was shown the negative impact of hloryd- and sulfate-ions in initial nitrate containing water on the effectiveness of purification from nitrate-ions by low pressure reverse osmosis and their deep concentrating by electro dialysis. Was elaborated the method and block diagram of the processing nitrate containing natural water by low pressure reverse osmosis and electro dialysis to obtain drinking water and valuable fertilizers.

*Key words:* treatment, reverse osmosis, nitrates, electro dialysis, deep concentrating.