

Национальная академия наук Украины
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского

На правах рукописи

ОСИПЕНКО ВЕРА ОЛЕГОВНА

УДК [628.161.2:546.175]544.725.7

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЛАГОПРИЯТНОЙ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ
НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ ВОД

21.06.01 – экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

*Групи членів
примірників засвідчую.*

*Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради № 26.183.01*



Научный руководитель
Кучерук Дмитрий Дмитриевич
доктор химических наук

Київ – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ.....	13
1.1 Источники нитрат-ионов в природных водах.....	13
1.2 Токсичность нитрат-ионов и их влияние на живые организмы.....	15
1.3 Нитратное загрязнение водных ресурсов в Украине.....	16
1.4 Основные методы очистки воды от нитрат-ионов.....	21
1.4.1 Ионный обмен.....	21
1.4.2 Адсорбционные методы.....	23
1.4.3 Биологическая денитрификация.....	26
1.4.4 Химическое восстановление.....	29
1.5 Мембранные методы обессоливания воды и возможности их применения для очистки нитратсодержащих вод.....	32
1.5.1 Обратный осмос.....	33
1.5.2 Мембраны для обратного осмоса.....	39
1.5.3 Опреснение воды и концентрирование солей электродиализом.....	41
Выводы к разделу 1.....	45
РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Объекты исследования.....	47
2.1.1 Исследуемые растворы солей.....	47
2.1.2 Мембраны и рулонные элементы.....	48
2.2 Методы исследования.....	52
2.2.1 Методика определения нитрат-ионов в воде.....	52
2.2.2 Методика определения хлорид-ионов.....	53
2.2.3 Методика определения сульфат-ионов.....	54
2.2.4 Методика определения железа.....	54
2.2.5 Методика определения щелочности и жесткости.....	54

	3
2.2.6 Методика определения мутности и сухого остатка.....	55
2.2.7 Определение марганца и цинка.....	55
2.2.8 Перманганатная окисляемость и рН.....	56
2.3 Методика изучения процессов обратного осмоса и электродиализа.....	56
2.3.1 Экспериментальная установка непроточного типа.....	56
2.3.2 Опытнo-промышленная обратноосмотическая установка рулонного типа производительностью до 15 дм ³ /час.....	57
2.3.3 Опытнo-промышленная обратноосмотическая установка рулонного типа производительностью до 40 дм ³ /час.....	59
2.3.4 Экспериментальная установка для изучения процесса электродиализа.....	60
2.4 Расчет рабочих характеристик мембран.....	62
2.4.1 Рабочие характеристики обратноосмотических и нанофильтрационных мембран.....	62
2.4.2 Рабочие параметры ионообменных мембран.....	63
РАЗДЕЛ 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ.....	64
3.1 Влияние рабочего давления, исходной концентрации нитрат-ионов и коэффициента отбора пермеата на очистку воды от нитрат- ионов.....	64
3.2 Влияние концентрации хлорид-ионов на очистку воды от нитрат- ионов обратным осмосом низкого давления.....	70
3.3 Влияние концентрации сульфат-ионов на очистку воды от нитрат- ионов обратным осмосом низкого давления.....	72
Выводы к разделу 3.....	76
РАЗДЕЛ 4 ОЧИСТКА СОЛОНОВАТЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ НИТРАТ-ИОНОВ ОБРАТНЫМ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ РУЛОННОГО ТИПА.....	78
4.1 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды	

с. Крюковщина Киево-Святошинского района Киевской области (установка производительностью до 15 дм ³ /ч).....	80
4.2 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды из источника на территории Свято-Вознесенского (Флоровского) женского монастыря (производительность установки до 15 дм ³ /ч).....	82
4.3 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды с. Крюковщина Киево-Святошинского района Киевской области (установка производительностью до 40 дм ³ /ч).....	84
Выводы к разделу 4.....	86
РАЗДЕЛ 5 ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ НИТРАТ-ИОНОВ В МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ.....	88
5.1 Очистка модельных растворов нитрат-ионов и их глубокое концентрирование в виде минерального удобрения нитрата калия.....	89
5.2 Очистка модельных растворов нитрат-ионов и их концентрирование в виде минерального удобрения нитрата аммония.....	96
5.3 Принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов мембранными методами.....	101
Выводы к разделу 5.....	104
ВЫВОДЫ.....	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	108

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Вода – ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Рост городов, развитие промышленности, сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше усложняет проблемы обеспечения человечества качественной питьевой водой. Человек для своих нужд широко использует как поверхностные воды (озера, реки), запасы в которых доступной пресной воды ограничены, так и подземные или грунтовые (колодцы, скважины), вода которых потребляется населением сел и поселков. И вместе с тем сегодня человечество обеспокоено недостатком качественной воды.

Проблема нитратного загрязнения становится все более важной при подготовке питьевой воды, прежде всего для потребителей колодезной воды в сельской местности. В водные объекты нитрат-ионы попадают с атмосферными осадками, из накопившихся твердых отходов (садовый и бытовой мусор), с бытовыми сточными водами и сточными водами предприятий пищевой промышленности, со сточными водами химических, химико-фармацевтических, резинотехнических изделий, лакокрасочных и текстильных производств, из отходов военной промышленности, а также при внесении минеральных азотных удобрений.

Содержание нитрат-ионов в воде источников централизованного питьевого водоснабжения регламентируется требованиями нормативных документов (Государственные санитарные нормы и правила "Гигиенические требования к воде питьевой, предназначенной для потребления человеком", ГСанПиН 2.2.4-171-10) и для Украины не должно превышать предельно-допустимой концентрации (ПДК) 50 мг/дм³. Нитрат-ионы, являясь сильными окислителями, всасываются в кровь и под воздействием фермента нитратредуктазы восстанавливаются до нитрит-ионов, которые

взаимодействуют с гемоглобином крови и окисляют в нем 2-х валентное железо до 3-х валентного. В результате образуется вещество метгемоглобин, который уже не способен переносить кислород. В зоне чрезмерного применения минеральных удобрений и пестицидов значительно чаще встречаются острые респираторные заболевания, пневмония, туберкулез легких, заболевания печени и сердечно-сосудистой системы, а также образуются раковые опухоли в желудочно-кишечном тракте.

Неуклонный рост водопотребления, связанный с увеличением численности населения и развитием промышленности, вызывает необходимость использования воды из источников, содержащей повышенное количество нитрат-ионов, что сопряжено с обязательной разработкой и применением наиболее приемлемых методов ее очистки. С точки зрения высокой токсичности нитрат-ионов проблема их удаления из воды является актуальной и острой для современного общества, в частности, для Украины.

Универсальных методов очистки воды от нитрат-ионов не существует, так как они являются стабильными и хорошо растворимыми соединениями с низкой способностью к соосаждению или адсорбции, и именно это свойство затрудняет их удаление из воды. Одними из наиболее перспективных для этих целей являются мембранные методы (обратный осмос и электродиализ), которые исключают использование химических реагентов, тем самым уменьшая затраты на очистку и исключает вторичное загрязнение. Подбор материалов и рабочих параметров мембранных процессов позволяет оптимизировать эффективность работы, удалить примеси и получить чистую воду. При этом неизбежно образуется концентрат, который, однако можно отправить на доконцентрирование другими методами для получения и переработки на более ценные компоненты. Таким образом, исследование эффективности и закономерностей мембранных процессов очистки природных вод от нитрат-

ионов является актуальной экологической задачей защиты водных объектов и окружающей среды.

Связь работы с научными программами, планами, темами

Работа выполнялась в отделе химии, физики и биологии воды Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины в соответствии с научно-исследовательскими тематиками отдела и календарных планов: по ведомственным темам НАН Украины: «Создание научных основ управления процессами извлечения и трансформации органических и неорганических веществ при обработке воды» (2007–2011 г.г., № госрегистрации 0107U000149); «Создание концепции управления биологической активностью и физико-химическими свойствами воды, в том числе ее изотопным составом, при очистке природных вод с учетом современных требований к качеству питьевой воды» (2012–2016 г.г., № госрегистрации 0112U000038); «Развитие новых подходов к оценке и кондиционированию качества воды» (2012–2016 г.г., № госрегистрации 0112U000040).

Цель и задачи исследований

Целью работы было определение основных физико-химических закономерностей процессов очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и их глубокого концентрирования электродиализом, а также создание на этой основе принципиальной блок-схемы.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

– определить основные физико-химические закономерности и технологические параметры процесса очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления для достижения их ПДК в воде, и переработки полученных концентратов электродиализом для установления концентрационных границ применения этих процессов;

– изучить влияние фоновых электролитов, в частности, хлорид и сульфат-ионов, на параметры обратноосмотического процесса очистки воды от нитрат-ионов;

– испытать технологические параметры процесса очистки нитратсодержащих подземных вод на промышленных обратноосмотических установках, разработанных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины;

– определить физико-химические закономерности процесса очистки и концентрирования ретентата после обратного осмоса с получением минеральных удобрений в виде растворов солей KNO_3 и NH_4NO_3 с помощью разработанного в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины электродиализатора-концентратора;

– исследовать влияние хлорид- и сульфат-ионов на эффективность концентрирования и очистки ретентата после обратного осмоса от нитрат-ионов с получением растворов солей KNO_3 и NH_4NO_3 , которые являются минеральными удобрениями в электродиализаторе-концентраторе;

– разработать принципиальную блок-схему экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов с получением растворов минеральных удобрений мембранными методами.

Объект исследования. Процессы очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и их глубокого концентрирования электродиализом для переработки нитратсодержащих вод.

Предмет исследования. Обратноосмотические мембраны низкого давления рулонных элементов марок TFC-75F, ESPA1-4040 и нанофльтрационная мембрана ОПМН-П, а также ионообменные мембраны МК-40 и МА-40. Модельные нитратсодержащие растворы, а также реальные подземные нитратсодержащие воды.

Методы исследования. Экспериментальные исследования закономерностей мембранных процессов проводились методом обратного осмоса и электродиализа. Концентрацию нитрат-ионов в воде определяли фотометрически и спектрофотометрически. Концентрацию хлорид-ионов

контролировали титрованием азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона. Концентрацию сульфат-ионов в воде анализировали методом титрования хлористым барием.

Научная новизна полученных результатов

Выполнен комплекс исследований, результаты которых позволили установить основные физико-химические закономерности и необходимые технологические условия процессов экологически благоприятной мембранной очистки подземных вод с повышенным содержанием от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и их глубокого концентрирования электродиализом с целью получения питьевой воды и ценных минеральных веществ в виде удобрений:

– впервые установлены максимальные значения концентраций нитрат-ионов в исходной воде и коэффициент отбора очищенной воды (пермеата), при которых достигается ПДК (50 мг/дм^3) этих ионов в воде в процессе обратного осмоса низкого давления;

– впервые показана возможность достижения обратным осмосом низкого давления концентраций нитрат-ионов в пермеате 5 мг/дм^3 при различных исходных концентрациях и коэффициентах его отбора, что соответствует нормативным значениям токсикологических показателей безвредности воды нецентрализованного питьевого водоснабжения;

– впервые показана высокая эффективность глубокого концентрирования нитрат-ионов в электродиализаторе-концентраторе, разработанном в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины;

– впервые изучены физико-химические закономерности электродиализного процесса очистки вод от нитрат-ионов и их глубокого концентрирования с получением ценных компонентов в виде минеральных удобрений;

– установлено негативное влияние хлорид- и сульфат-ионов на удаление нитрат-ионов из водных растворов обратным осмосом низкого давления и их глубокое концентрирование электродиализом;

– научно обосновано сочетание обратного осмоса низкого давления и электродиализа для повышения эффективности очистки подземных нитратсодержащих вод с получением питьевой воды и минеральных удобрений.

Практическая значимость полученных результатов

Определены рабочие параметры опытно-промышленных обратноосмотических установок различной производительности, разработанных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, в условиях очистки природных вод от нитрат-ионов.

Определены рабочие параметры электродиализатора-концентратора в условиях очистки воды от нитрат-ионов при глубоком их концентрировании с получением минеральных удобрений. При этом исключено образование осадков на ионообменных мембранах, что обеспечивало уменьшение затрат на предварительную очистку воды.

На основе полученных результатов разработана принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом и их утилизации с целью получения питьевой воды и ценных минеральных веществ в виде удобрений.

Разработан и запатентован новый способ переработки ретентата обратноосмотической денитрификации природных вод (патент Украины на изобретение № 105563)

Личный вклад соискателя

Личное участие автора заключается в выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, а именно: физико-химических исследований процессов обратного осмоса и электродиализа и связанных с ними математических расчетов, фотометрического определения концентраций нитрат-ионов, титриметрического определения концентраций хлорид- и сульфат-ионов, обработки и анализа полученных данных, анализ и оформление результатов в виде статей и других научных публикаций.

Постановку задач, интерпретацию результатов исследований и их обобщение выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультации по теоретическим и экспериментальным исследованиям проведены с к.х.н. Балакиной М.Н., к.х.н. Мельник Л.А. и к.х.н. Чеботаревой Р.Д. Определение химического состава природных вод проведено сотрудниками Научно-технического центра исследования воды ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины. Спектрофотометрическое определение концентраций нитрат-ионов выполнено совместно с к.х.н. Забневой О.В. Подбор, наладка и эксплуатация оборудования осуществлялись совместно с Швиденко В.З., Пищам И.Я. и Барановым А.И.

Апробация работы

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе, прошли апробацию на научных конференциях: 4-м Международном экологическом форуме «Чистый город, чистая река, чистая планета» (Херсон, Украина, 2012 г.); II Международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (Одесса, Украина, 2012 г.); Всеукраинской научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов Национального университета пищевой промышленности «Мембранные технологии и оборудование в инновационных технологиях пищевой промышленности» (Киев, Украина, 2012 г.); конференции молодых ученых Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины «Коллоидно-химические проблемы охраны окружающей среды и контроль качества воды» (Киев, Украина 2012 г.); VI Всеукраинской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников Одесской национальной академии пищевых технологий и кафедры технологии питьевой воды «Вода в пищевой промышленности» (Одесса, Украина, 2015 г.)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том

числе 5 статей – в научных профильных изданиях, опубликованы тезисы 5 докладов на научных конференциях, получен 1 патент Украины на изобретение.

Структура и объем работы

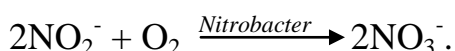
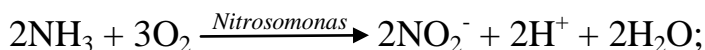
Диссертация состоит из вступления, 5 разделов, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 121 страницах печатного текста, содержит 11 таблиц и 45 рисунков. Список использованных источников содержит 143 наименования.

РАЗДЕЛ 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ

1.1 Источники нитрат-ионов в природных водах

В водные объекты нитрат-ионы могут быть внесены с атмосферными осадками, где их содержание достигает 0,9–1,0 мг/дм³, за счет поглощения оксидов азота, образующихся при электрических разрядах, в атмосфере как результат окисления азота кислородом воздуха или при растворении нитратных соединений грунтовыми водами и загрязнении промышленными сточными водами [1]. Пополняет содержание нитрат-ионов в природных водах и процесс разложения под действием микроорганизмов белковых соединений, которые попадают туда с бытовыми сточными водами и сточными водами предприятий пищевой промышленности. Конечным продуктом этого процесса является аммиак, который за счет нитрификации в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий превращается в нитрат-ионы [2]. Например, представители группы так называемых нитрозных бактерий – автотрофов *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosococcus* и др. окисляют аммиак до нитрит-ионов, тогда как бактерии *Nitrobacter*, *Winogradskyi*, *N. agilis*, *Nitrospira gracilis* и *Nitrococcus* способствуют конверсии нитрит-ионов в нитраты [3]:



Нитрат-ионы содержатся в сточных водах химических, химико-фармацевтических, лакокрасочных, текстильных производств и заводов резинотехнических изделий [2].

Важную роль играет тот факт, что азот – это один из первостепенных биогенных элементов, что обуславливает применение его соединений в качестве удобрений, которые считаются одним из основных источников нитратных загрязнений природных вод [4]. При этом нитрат-ионы не связываются компонентами почвы в малорастворимые соединения и легко вымываются из нее.

Источниками нитрат-ионов являются также недостаточно обработанные городские стоки и необработанные промышленные сточные воды, утечки из канализации, фильтраты полигонов захоронения твердых бытовых отходов и неорганизованные свалки, экскременты животных, а также оксиды азота в составе отходящих или отработанных газов [5, 6].

Следует отметить, что неблагоприятное влияние нитрат-ионов на экосистемы наблюдается в широком диапазоне концентраций. Так, их содержание на уровне $0,3 \text{ мг/дм}^3$ в водоемах уже провоцирует начало эвтрофикации последних (неконтролируемого роста биомассы) [7]. Неконтролируемая эвтрофикация может приводить к взрывному развитию одноклеточных водорослей (так называемое «цветение воды»), дефициту кислорода и, как следствие, гибели высшей растительности, рыб и других животных. В результате, большая часть флоры и фауны водоема может быть полностью уничтожена, а его экосистема резко и катастрофически изменена [7–10].

Содержание нитрат-ионов в воде источников централизованного питьевого водоснабжения регламентируется требованиями нормативных документов и для Украины в соответствии с законодательством не должно превышать 50 мг/дм^3 [11]. ВОЗ регламентирует содержание нитрат-ионов в питьевой воде на уровне ниже 50 мг/дм^3 . В США концентрация нитрат-ионов в питьевой воде не должна быть выше 10 мг/дм^3 , в странах ЕС – 50 мг/дм^3 , в России – 45 мг/дм^3 [12], в Дании регламентируемый уровень нитрат-ионов составляет $5,6 \text{ мг/дм}^3$, в Германии и Южной Африке –

4,4 мг/дм³ [13]. Для воды, используемой в процессах приготовления напитков, содержание нитрат-ионов не должно превышать 10 мг/дм³.

1.2 Токсичность нитрат-ионов и их влияние на живые организмы

Все опасные последствия для человека вызывают не сами нитраты, а их метаболиты. При длительном потреблении питьевой воды и пищевых продуктов, которые содержат значительное количество нитрат-ионов (23,7–100 мг/кг), резко повышается вероятность заболевания на метгемоглобинемию (MtHb). Под влиянием некоторых видов желудочных микроорганизмов нитраты восстанавливаются до нитрит-ионов, которые блокируют образование гемоглобина тем, что, восстанавливаясь, переводят железо из двухвалентного в трехвалентное состояние [14].

Если до 60-х годов главной опасностью неумеренного использования нитратных удобрений считалась метгемоглобинемиия, то сейчас большинство исследователей выделяют в качестве главной опасности избытка нитрат-ионов раковые заболевания, в первую очередь рак желудочно-кишечного тракта. В присутствии нитрит-ионов канцерогенные нитрозамиды и нитрозамины могут синтезироваться практически из любых продуктов как в желудке, так и в кишечнике. В Колумбии обнаружена прямая взаимосвязь между частотой заболевания раком желудка, атрофическим гастритом и высоким содержанием нитрат-ионов в воде колодцев [15–19]. В различных областях Чили и Венгрии выявлена связь между количеством применяемых азотных удобрений и смертностью от рака желудка. Было выявлено, что у детей, пьющих воду с высоким содержанием нитрат-ионов, наблюдается тенденция к увеличению роста и массы при уменьшении окружности грудной клетки, мышечной силы кистей рук и жизненной емкости легких. То есть дети, как и растения, ускоренно набирали вес. Обнаруженные нарушения соотношений свидетельствуют о дисгармонии физического

развития детей. Причиной этих нарушений следует считать длительную интоксикацию нитрат-ионами [20].

Допустимая суточная доза нитрат-ионов, по данным экспертов ВОЗ, составляет 5 мг на 1 кг массы тела или 350 мг для человека с массой тела 70 кг. По концентрации нитрат-ионов в воде на уровне гигиенического норматива (50 мг/дм³) в течение суток с 3 дм³ воды в организм человека может поступить 135 мг нитрат-ионов. Острые отравления у взрослых наблюдались при поступлении 1–4 г нитрат-ионов. Доза 8 г нитрат-ионов может привести к гибели человека, а доза 13–14 г является абсолютно смертельной [21].

Нитрат-ионы часто являются причиной отравления у крупного и мелкого рогатого скота. Установлено также, что нитрат-ионы нарушают нормальные репродуктивные функции животных организмов, препятствуя имплантации яйцеклетки или нарушая гормональный баланс.

На растения нитрат-ионы не оказывают токсического действия [22, 23].

1.3 Нитратное загрязнение водных ресурсов в Украине

Проблема нитратного загрязнения водных ресурсов в целом и источников воды, используемых для питьевых нужд, является очень актуальной в Украине. С дождевыми и талыми водами в реку Днепр и его водохранилища попадает около 500 тыс. тонн соединений азота. Киевское, Каневское и Днепродзержинское водохранилища загрязнены нитрат-ионами в количестве, превышающем ПДК в 11–16 раз. В бассейне реки Дунай наблюдается загрязнение нитрат-ионами до 12–15 ПДК, Днестр и его притоки загрязнены минеральными соединениями азота со средней концентрацией около 13–19 ПДК [8–9, 24–26]. Загрязнение поверхностных вод в значительной степени влияет на качество подземных вод. Нитратные

загрязнения, превышающие ПДК, отмечаются практически на всей территории Украины за исключением ее западных областей. Так, например, вопрос нитратного загрязнения очень остро стоит в Полтавской области, где самые низкие превышения допустимой нормы нитрат-ионов (в 5 раз) наблюдаются только в пяти районах. В двух районах области зафиксированы случаи превышения нормы нитрат-ионов в 50 раз, в остальных районах выявлены случаи превышения ПДК в 10–40 раз [27]. За данными санэпидемслужбы в Полтавской области ежегодно регистрируются случаи острых отравлений метгемоглобинообразующим веществом детей первых месяцев жизни, находящихся на искусственном вскармливании: в 2001 году – 15 случаев, в 2002 году – 6, в 2003 году – 8, в 2004 году – 9, в 2005 – 8, в 2006 году – 7, в 2007 году – 5 случаев. В подавляющем большинстве случаев причиной отравления была высокая концентрация нитрат-ионов в воде шахтных колодцев, которую использовали для приготовления детских смесей [28].

Не слишком благоприятная ситуация с загрязнением вод нитрат-ионами сложилась также в Киеве. Например, зимой 2008–2009 года в Богородичном источнике Флоровского монастыря, к которому во время празднования Крещения люди отстаивают очередь по 2–3 часа, чтобы набрать святой воды, превышение концентрации нитрат-ионов в отношении ПДК составило более чем пять раз. В колодце на территории общежития НАУ, где проживают студенты во время прохождения производственной практики, зафиксированно содержание нитрат-ионов на уровне 142 мг/дм^3 , то есть втрое больше максимально допустимого содержания [29].

Из 10 тыс. колодцев общего пользования Харьковской области треть содержит до 500 мг/дм^3 (10 ПДК) нитрат-ионов. В Одесской области превышение нитрат-ионов зафиксировано в двух колодцах из пяти. Загрязнение колодцев нитрат-ионами наблюдается и в промышленно развитых регионах Украины, где загрязнение вод в значительной степени связано с крупными промышленными объектами – заводами, фабриками,

шахтами, рудниками и крупными населенными пунктами. Содержание нитрат-ионов в этих водах во многих случаях значительно превышает уровень ПДК (в 10–20 раз) [28, 30].

В г. Нежин (Черниговская область) было проведено обследование показателей качества воды в 100 колодцах общественного пользования путем экспресс-анализа на нитратные загрязнения. На этом этапе было установлено, что среди 100 обследованных общественных колодцев 29 % можно отнести к чистым (концентрация нитрат-ионов в воде не превышает ПДК), в остальных колодцах (71 %) концентрация нитрат-ионов в воде превышала установленную норму в 2–60 раз. По бактериологическим показателям до 43% колодцев имели воду, которая не соответствовала санитарно-гигиеническим нормам. Наиболее загрязненными колодцами оказались те, которые расположены недалеко от сельскохозяйственных угодий, ферм, птицефабрик, что свидетельствует о несоблюдении санитарно-гигиенических норм ведения частного хозяйства.

Исследования качества воды в 88 колодцах в течение двух лет в с. Ворохта (Ивано-Франковская область) показало, что 49 колодцев не содержали нитрат-ионов, 24 колодца имели содержание нитрат-ионов до 25 мг/дм³, 9 колодцев – от 25 до 50 мг/дм³, а в 6 колодцах содержание нитрат-ионов превышало норму и составляло около 100 мг/дм³. Было установлено, что нитратные загрязнения в чистых горных регионах обусловлены местоположением, а также техническим состоянием и уходом за колодцами [28].

В течение 2008 года (с марта по ноябрь) проводились исследования нитратного загрязнения источников питьевого водоснабжения в 9 регионах Украины. Экспресс-анализу подвергались источники воды: колодцы, ручьи, каптажи, открытые водоемы, расположенные в сельской местности, в пределах городов и на прилегающих к городам территориях. Преимущественно исследовались источники питьевой воды, среди которых 339 колодца, 28 каптажа и ручья, а также 10 рек и каналов.

Анализ полученных результатов (табл. 1.1) показал, что 86 (25 %) исследованных колодцев оказались чистыми (до 50 мг/дм³ нитрат-ионов), 161 (48 %) – имела загрязнения от 50 до 100 мг/дм³ и 92 (27 %) колодцев были очень сильно загрязнены нитрат-ионами (более 250 мг/дм³). Хотя анализы проводились с различной плотностью в разных населенных пунктах, является очевидным то, что нитратные загрязнения проявляются во всех регионах Украины.

Таблица 1.1 – Результаты экспресс-анализов нитратного загрязнения различных источников питьевой воды в 9 регионах Украины (2008 год).

Населенный пункт	К-во проанализированных источников воды		К-во колодцев, содержащих нитрат-ионы, мг/дм ³			К-во источников, содержащих нитрат-ионы, мг/дм ³		
	колодцев	источников	<50	50-100	>250	<50	50-100	>250
г. Артемовск	10	–	2	5	3	–	–	–
г. Севастополь	–	4	–	–	–	–	–	–
г. Феодосия	5	22	4	1	–	19	1	2
г. Новая Каховка	85	2	19	55	11	2	–	–
Полтавская обл.	151	–	20	84	47	–	–	–
Яремчанский р-он	31	–	28	3	–	–	–	–
г. Киев	10	–	8	2	–	–	–	–
Николаевская обл. с. Новополтавка	30	–	–	–	30	–	–	–
с. Почечин	17	–	5	11	1	–	–	–
Всего	339	28	86	161	92	21	5	2
% проб	–	–	25	48	27	–	–	–

В работе [31] приведены результаты мониторинговых наблюдений за качеством колодезной воды по комплексу органолептических, физико-химических, химических и бактериологических показателей в сельских населенных пунктах Попельнянского района Житомирской области

(табл. 1.2). Исследования проводили на территории 20 населенных пунктов в течение весеннего, летнего, зимнего и осеннего периодов 2009–2010 годов.

В среднем превышение нормативов по содержанию нитрат-ионов в колодезной воде составляло 1,1–1,6 раз. Естественно, что в теплое время года содержание нитрат-ионов в воде был значительно ниже, чем в холодный период [31].

Таблица 1.2 – Химические и физические показатели качества воды источников нецентрализованного водоснабжения сельских населенных пунктов Попельнянского района (Житомирская область), мг/дм³ (среднее за 2009–2010 гг.)

Кол-во колодцев	pH	Нитраты	Нитриты	Аммиак	Хлориды	Сульфаты
Весенний период						
20	6,27±0,05	56,9±0,72	0,0004±0,0001	0,015±0,0001	204,2±5,3	406,5±6,5
Летний период						
20	6,3±0,05	2,3±0,64	0,0006±0,0001	0,019±0,0001	285,6±6,2	448,3±7,2
Осенний период						
20	6,32±0,05	71,1±0,53	0,0003±0,0001	0,019±0,0001	268,7±4,4	412,4±7,3
Зимний период						
20	6,8±0,05	48,5±0,343	0,0002±0,0001	0,018±0,0001	263,7±6,1	417,7±5,8

Исследованиями [32] установлено, что до 25 % обследованных источников нецентрализованного водоснабжения Черкасской области загрязнены нитрат-ионами. В отдельных районах (Корсунь-Шевченковский, Каневский и др.) нитрат-ионами загрязнены до 50 % источников. В большинстве районов области в обследованных колодцах содержание нитрат-ионов превышает ПДК в 2–4 раза. В Маньковском, Катеринопольском, Уманском районе в 80 % избирательно-обследованных колодцев азотсодержащие соединения находятся в виде нитрат-ионов и нитрит-ионов, что свидетельствует об отдаленном во времени загрязнении

воды (нитрат-ионы) и недавнем загрязнении воды (нитрит-ионы) органическими веществами.

1.4 Основные методы очистки воды от нитрат-ионов

Нитрат-ионы по причине их хорошей растворимости и устойчивости к воздействию высокой температуры не удаляются из воды кипячением. Для очистки воды от нитрат-ионов применяют биологический, ионообменный, адсорбционный, электрохимический, мембранные методы, а также метод, который заключается в разбавлении воды, содержащей нитрат-ионы, чистой водой до безвредных концентраций [33–36].

1.4.1 Ионный обмен

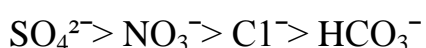
Наиболее распространенным методом очистки воды от нитрат-ионов является ионообменный [37]. Сущность этого метода заключается в пропускании воды через фильтры, заполненные синтетической анионообменной смолой, в результате чего происходит обмен нитрат-ионов, содержащихся в исходной воде, на эквивалентное количество анионов, содержащихся в смоле. Затем насыщенный нитрат-ионами анионит подвергается регенерации концентрированными растворами соответствующих солей.

Широкое применение на практике получил метод хлор-анионирования, при котором вместо поглощаемых нитрат-ионов в воду выделяются хлорид-ионы, а для регенерации ионита используется раствор хлорида натрия как самый дешевый и доступный реагент. Однако содержание хлорид-ионов в питьевой воде также лимитируется и не должно превышать 250 мг/дм^3 , поэтому, если суммарная концентрация анионов сильных кислот (нитрат-,

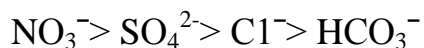
хлорид- и сульфат-ионов) в исходной воде превышает эту величину, метод хлор-анионирования не может быть использован. В таких случаях целесообразно применять анионообменные смолы в карбонатной, бикарбонатной и смешанной карбонатно-бикарбонатной форме [38].

При удалении нитрат-ионов чаще всего используют сильноосновные аниониты. В зависимости от степени селективности к нитрат-ионам сильноосновные смолы можно разделить на стандартные, в которых селективность к сульфатам выше, чем к нитрат-ионам, и нитратселективные, которые имеют большее сродство к нитрат-ионам. Последние содержат триэтиламмониевые и трибутиламмониевые функциональные ионогенные группы, в отличие от стандартных, содержащих триметиламмониевые группы [39]. При использовании стандартных анионитов существует опасность резкого увеличения концентрации нитрат-ионов в фильтрате до уровня, превышающего их начальную концентрацию, поскольку ранее поглощенные нитрат-ионы в определенный момент начинают вытесняться сульфат-ионами. При использовании нитрат-селективных анионитов такая опасность исключена.

В работе [39] рекомендуется применять стандартные аниониты, в случае когда концентрация сульфат-ионов в исходной воде не превышает концентрации нитрат-ионов. При использовании такого метода концентрация нитрат-ионов может быть снижена более, чем на 90%, однако при этом одновременно с нитрат-ионами из воды поглощаются также сульфат-ионы, а в растворе в результате десорбции увеличивается концентрация хлорид-ионов. Сродство стандартных высокоосновных анионитов к нитрат-ионам всегда ниже, чем к сульфатам, поэтому ряд селективности для названных анионитов можно записать в виде:



Нитратселективные аниониты, также поглощают не только нитрат-, но и сульфат- и хлорид-ионы, гидрокарбонаты, однако ряд селективности для этих анионитов выглядит следующим образом [19]:



Самыми распространенными нитрат-селективными смолами являются Purolite A520E, Amberlite PWA5, Amberlite PWA15, Pure PA202. Все вышеперечисленные загрузки поставляются производителями в Cl-форме.

При высокой общей жесткости воды и необходимости умягчения, целесообразно сначала производить умягчение воды, а затем очистку от нитрат-ионов. Недопустимо производить удаление нитрат-ионов и умягчение в одном фильтре, так как в процессе регенерации образуются нерастворимые соли, которые вызывают слипание смолы и выводят тем самым фильтр из строя.

Еще один фактор, который следует учитывать при применении ионообменного способа удаления нитрат-ионов – отработанный раствор регенеранта, который необходимо утилизировать или сбрасывать, содержит нитрат натрия в довольно высоких концентрациях.

Ионообменный метод позволяет удалять из воды 90% нитрат-ионов. Ограничение применения данного метода состоит в том, что нитрат-ионы замещаются хлорид-ионами, следовательно в очищенной воде при определенных концентрациях нитрат- и хлорид-ионов может возникнуть превышение концентрации последних. В таком случае данный метод неприменим и предпочтение следует отдать системам обратного осмоса.

1.4.2 Адсорбционные методы

Адсорбционные методы очистки воды от нитрат-ионов обладают многими преимуществами, прежде всего доступностью и невысокой

стоимостью адсорбентов и простотой аппаратного оформления. Эффективность их применения во многом определяется правильным подбором адсорбента.

Активированный уголь относится к числу универсальных адсорбентов. Сообщается об исследовании адсорбции нитрат- и нитрит-ионов в нейтральной среде угольной тканью, предварительно обработанной 4М раствором H_2SO_4 . Кислотная обработка способствовала увеличению участков с положительным зарядом и повышению эффективности адсорбции анионов вследствие электростатического притяжения. Адсорбционная емкость предварительно обработанной ткани по нитрат- и нитрит-ионам составляла соответственно 2,03 и 1,01 ммоль/г (без обработки соответственно 0,38 и 0,05 ммоль/г) [40].

Провели адсорбцию нитрат-ионов из водных растворов порошкообразным активированным углем и углеродными нанотрубками. Процесс целесообразно проводить при pH не выше 5. Равновесие адсорбции достигали за 60 мин. Адсорбционная емкость для порошкообразного угля и углеродных нанотрубок составляла соответственно 10 и 25 ммоль/г.

Промышленный гранулированный активированный уголь из скорлупы кокосовых орехов использовали для адсорбции нитрат-ионов после химической активации раствором $ZnCl_2$. Установлено влияние температуры активации на адсорбционную емкость. Оптимальной признана температура $500^\circ C$. Обработка хлоридом цинка увеличивала микропористость гранулированного угля и приводила к образованию оксида цинка в микро- и мезопорах. Достижимая адсорбционная емкость по нитрат-ионам составляла 10,2 мг/г против 1,7 мг/г для необработанного адсорбента [41]. В сравнительных исследованиях адсорбции нитрат-ионов активированным углем из скорлупы кокосового ореха и бамбуковым древесным углем при pH 2–4 адсорбционная емкость составляла соответственно 0,266 и 0,104 ммоль/г. Сообщается о результатах адсорбции нитрат-ионов порошкообразным древесным бамбуковым углем, прокаленным в течение 1 часа при $900^\circ C$.

При концентрации нитрат-ионов до 10 мг/дм^3 и температуре $10\text{--}20^\circ\text{C}$ адсорбционная емкость составляла $1,25 \text{ мг/г}$. В этих же условиях адсорбционная емкость промышленного активного угля была ниже - $1,09 \text{ мг/г}$.

Для адсорбции нитрат-ионов использовали также волокна активированного угля, содержащие оксид железа. В целом отмечается, что модификация поверхности углеродных адсорбентов, как правило, ведет к увеличению адсорбционной емкости по нитрат-ионам [42].

Известно, что нитрат-ионы достаточно успешно удаляются из водных растворов адсорбцией на активном угле АГ-3 и БАУ [44].

Из числа глинистых минералов в качестве адсорбентов нитрат-ионов испытывали бентонит, монтмориллонит, каолинит и галлоизит. Бентонит в Са-форме модифицировали кислотной термоактивацией соляной и серной кислотой, а затем использовали для адсорбции нитрат-ионов из водного раствора. Лучшие результаты достигнуты при активации соляной и серной кислотами. Степень очистки от нитрат-ионов в этом случае составляла $22,3 \%$ [44].

Немодифицированные бентонит и каолинит обладают незначительными адсорбционными свойствами по отношению к нитрат-ионам. Адсорбционная емкость немодифицированного галлоизита составляла $0,54 \text{ мг/г}$. После модификации гексадецилтриметиламмонийбромидом адсорбционная емкость возросла многократно – до $14,76$, $1,78$ и $1,93 \text{ мг/г}$ соответственно у бентонита, каолинита и галлоизита. С увеличением концентрации гексадецилтриметиламмонийбромида адсорбционная емкость каолинита и галлоизита возросла еще более заметно (до $4,87 \text{ мг/г}$ у галлоизита) [45].

Исследовали адсорбцию нитрат-ионов шариками хитозана из воды при 30°C . Максимальная адсорбционная емкость составляла $92,1 \text{ мг/г}$ [46].

Сообщается об использовании цеолита с покрытием из хитозана после обработки соляной или серной кислотами для адсорбции нитрат-ионов из

воды при температурах 4 и 20°C. Более эффективной оказалась обработка соляной кислотой. В этом случае адсорбционная емкость по нитрат-ионам достигала 0,74 ммоль/г [47].

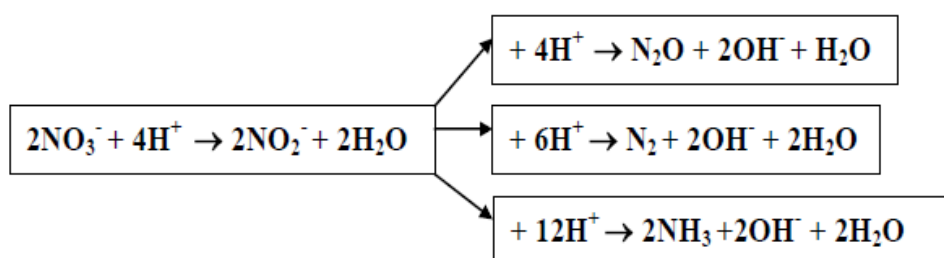
1.4.3 Биологическая денитрификация

Для удаления из воды окисленных форм азота – нитрит- и нитрат-ионов, образующихся в результате нитрификации, осуществляется процесс денитрификации, сущность которого заключается в том, что гетеротрофные бактерии-денитрификаторы (*Thiobacillus*, *Denitrificans*, *Pseudomonas*) в процессе своей жизнедеятельности для окисления органического вещества используют связанный кислород нитрат- и нитрит-ионов, восстанавливая их до молекулярного азота.

Процесс биологической денитрификации проводится в анаэробных условиях в присутствии органических веществ, необходимых для жизнедеятельности бактерий. При этом электроны передаются от окисляемого органического вещества через систему переноса кислорода нитрат-ионов и нитрит-ионов. Окисляются в основном легкоокисляемые вещества: углеводы, органические кислоты, спирты, поскольку денитрифицирующие бактерии не могут использовать высокомолекулярные полимерные соединения.

Максимальная интенсивность процесса достигается при pH 7,0–8,2. При pH ниже 6,1 и выше 9,6 процесс полностью затормаживается. Повышение температуры интенсифицирует процесс.

Денитрификация происходит согласно такой схеме:



Следует отметить, что в процессе денитрификации аммиак и оксиды азота образуются в небольших количествах.

Как уже отмечалось для эффективной денитрификации необходимо присутствие в воде в качестве источника углеродного питания легкоокисляемых органических веществ (спиртов, низкомолекулярных органических кислот). Для этой цели может быть использована неочищенная сточная вода, количество которой определяется из необходимого соотношения содержания органического вещества по БПК и нитратного азота, равного (3–6):1, сброженный осадок (отстой из метантенков фазы кислого брожения) или избыточный активный ил [48].

Авторами работы [49] была разработана биотехнология очистки подземных вод от нитрат-ионов, основанная на использовании денитрифицирующих бактерий *Paracoccus denitrificans*, которые закрепляются на поверхности носителя и осуществляют автотрофную и гетеротрофную денитрификацию. В питательном резервуаре в подземную воду добавляли глицерин (125 мг/дм³) в качестве источника углерода для нитрифицирующих бактерий и фосфаты (1,5 мг/дм³). Концентрация нитрат-ионов в подземной воде составляла 150 мг/дм³. Данные, полученные на стационарной пилотной установке по очистке подземных вод, показали, что максимальное извлечение нитрат-ионов из воды (94 %), наблюдается при скорости потока 0,00225 м³/ч, что соответствует 5 часам пребывания воды в биореакторе.

На заводе мощностью 180 м³/ч, запущенном в Австрии в 1997 году, в качестве источника углерода использовали этанол и разбавленную фосфорную кислоту в качестве источника фосфора. Концентрированный шлам сбрасывается на местную станцию очистки сточных вод. Восстановление воды превышает 99 % [50].

В Италии в 1997 и 2004 году запущены демонстрационные заводы мощностью 50 и 540 м³/ч соответственно. Эти два завода используют в качестве источника углерода уксусную кислоту. Второй завод состоит из

трех линий. На первой линии полная деградация нитрат-иона была достигнута примерно через 1 неделю после запуска. Концентрация нитрат-ионов в исходной воде составляла 80 мг/дм^3 , очистку воды доводили до содержания в ней нитрат-ионов в количестве 5 мг/дм^3 [50].

В работе [51] сообщается об использовании опилок в качестве альтернативного источника углерода. Эффективное удаление нитрат-ионов (100 %) из воды, содержащей их в количестве 200 мг/дм^3 , наблюдалось при гидравлическом времени удержания 1 сутки.

Работа [52] посвящена исследованию денитрификации грунтовых вод. Исследования проводили в резервуарах емкостью 200 и 4500 дм^3 с добавлением ацетата натрия для обеспечения соотношения C/N в 1,42–2,00. Время реакции для полного удаления нитрат-ионов варьировалась от 7 до 15 дней. Концентрация нитрат-ионов в исходной воде составляла 101,6 и $115,5 \text{ мг/дм}^3$, а очищенной – соответственно 1,1 и $<0,1 \text{ мг/дм}^3$.

В работе [53] была проведена денитрификация воды из 3-х источников с исходной концентрацией нитрат-ионов 1107,3, 259,9 и $412,9 \text{ мг/дм}^3$ на протяжении 11 дней при температуре 20°C . Очищенная вода содержала соответственно 1,87, 1,89 и $1,80 \text{ мг/дм}^3$ нитрат-ионов.

Авторы работы [54], проводившие исследования с апреля по ноябрь 2007 года, показали возможность удаления нитрат-ионов биоденитрификацией на неподвижном слое. Содержание нитрат-ионов в исходной воде составляло $44\text{--}89 \text{ мг/дм}^3$. В качестве донора электронов использовалась уксусная кислота. Анализ воды показал наличие разнообразных бактерий, по крайней мере были определены 10 различных типов денитрифицирующих бактерий, в том числе *Acidovorax*. Эффективность процесса была выше 90 %. Показано, что некоторые антропогенные загрязнения, например, перхлорат-ионы в количестве 6 мг/дм^3 тормозят процесс.

1.4.4 Химическое восстановление

Определенной альтернативой биологической денитрификации является химическое восстановление нитрат-ионов [55]. Показано, что последнее протекает с большей скоростью по сравнению с биологической денитрификацией и относительно более селективно по отношению к нитрат-ионам, чем обратный осмос и ионный обмен [56, 57].

В основу метода положена способность металлов восстанавливать некоторые анионы. Так, в [58] для перевода нитрат-ионов в аммоний, свободный азот и нитрит предложено использовать порошковый алюминий. При исходной концентрации нитрат-ионов 100 мг/дм^3 в диапазоне pH 9,0–10,5 наблюдается селективное удаление их из воды. Отмечено, что при pH 8 благодаря образованию защитного оксида на частицах алюминия восстановления не происходит. Основным продуктом предложенной реакции, выход которой составляет 60–95 %, является аммоний; остаточные количества его и нитрит-ионов могут быть нейтрализованы в конце процесса с помощью хлорирования. Количество алюминия, растворяющегося при восстановлении, не превышает $0,03 \text{ мг/дм}^3$, что существенно ниже ПДК.

В последние несколько лет многими исследователями изучалось химическое восстановление нитрат-ионов с помощью железа: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, которое является сильным восстановителем и экологически приемлемым реагентом [56, 57].

Восстановление нитрат-ионов с помощью железа Fe^0 было исследовано в небуферных растворах при 20°C [59]. Показано, что нитрат-ионы эффективно удаляются при низком начальном значении pH раствора. Реакция сопровождается образованием, а затем исчезновением небольшого количества нитрит-ионов. Это позволяет предположить, что нитрит-ионы являются промежуточным продуктом реакции. В ходе реакции также наблюдалось быстрое повышение pH раствора. При начальном pH 4 через 60 мин. наблюдалось снижение концентрации нитрат-иона на 90 % (от 60 до

7,0 мг/дм³). С увеличением рН от 3 до 6 степень удаления нитрат-ионов уменьшалась. С увеличением дозы Fe⁰ от 5 до 20 г/дм³ степень удаления нитрат-ионов увеличивалась.

Металлическое железо в виде порошка было использовано для удаления нитрат-ионов в реакторе [60]. Оказалось, что нитрат-ионы могут быть практически полностью (97 %) переведены в аммоний при комнатной температуре и нормальном давлении в присутствии металлического железа и соляной кислоты. Исследования проводились при дозе Fe⁰ 1–3 г/дм³, интенсивности УФ-облучения 64–128 Вт в присутствии пропанола с концентрацией 20 мг/дм³ (в пересчете на растворенный органический углерод) и 100–200 мг/дм³ H₂O₂. Степень удаления нитрат-ионов увеличивался при росте содержания Fe, достигая максимума при 2 г/дм³. УФ-облучение замедляло его растворение и удаление нитрат-ионов.

В работе [61] изучено влияние синтезированных биметаллических частиц Mg/Cu на удаление нитрат-ионов из водных растворов. Было показано, что в присутствии частиц Mg/Cu нитрат-ионы удаляются из большинства испытанных модельных растворов (50, 100, 150, 200 и 300 мг/дм³) в течение короткого периода времени. Также показано, что время, необходимое для удаления 90,6 % нитрат-ионов при их начальной концентрации 100 мг/дм³ с использованием 2 г/дм³ частиц Mg/Cu составляло ~20 мин при исходном рН 6. Результаты кинетического анализа показали, что скорость денитрификации повышается с увеличением дозы Mg/Cu.

В работе [62] для очистки от нитрат-ионов в воду вводили восстановитель, например сульфат железа, используемый в качестве коагулянта. Восстановитель в виде ионов или других форм Fe(II), например гидроксидов, может быть получен в процессе коррозии железосодержащих отходов. При этом воду подают на катализатор, где нитрат- и нитрит-ионы восстанавливаются до молекулярного азота, а ионы Fe(II) окисляются до ионов Fe(III) и прочно удерживаются за счет адсорбции материалом катализатора.

Одновременное селективное превращение ионов аммония и нитрат-ионов в свободный азот и воду в мягких условиях исследовали в работе [63]. Среди изученных катализаторов наиболее эффективной оказалась платина, напыленная на активный уголь. Степень преобразования аммония и нитрат-ионов в свободный азот при температуре 453 К и давлении 0,5 МПа составляла 99 %. Главным побочным продуктом реакции был N_2O , в зависимости от активности наблюдалось образование CO_2 , тогда как NO_2 , CO , NO образовывались в незначительном количестве.

Фотокаталитическая денитрификация воды с использованием синтезированного гидролизом изопропоксида $Ti(IV)$ диоксида титана и модифицированного фотоосажденными частицами серебра и муравьиной кислотой (для повышения селективности и активности фотокатализатора), позволяет в течение 30 мин достичь 96 %-ной конверсии нитрат-ионов за счет высокой дисперсности кластеров серебра, сформированных на поверхности носителя [64].

В работе [65] предложен способ обработки нитратсодержащих растворов, включающий несколько стадий, а именно:

- контакт раствора с металлическими формами Cd , Zn , Fe , Ag , Cu , Hg , Ni , Mg , Mn или их сплавами, в результате чего нитрат- превращаются в нитрит-ионы;
- взаимодействие раствора нитрит-ионов с амидом (мочевина, сульфаминовая кислота, формамид, ацетамид или их смеси) с преобразованием нитрит-ионов в газообразный азот.

В работе [66] проводили сравнительный анализ каталитических свойств полученных материалов при очистке воды от нитратов. Так, для вод с высоким содержанием хлорид- или сульфат-ионов рекомендовали использовать катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов, для денитрификации карбонатных водных сред рационально было использовать Ag - или Cu -содержащие фотокатализаторы, а для водных сред с высоким солесодержанием наиболее подходили катализаторы на основе

синтетических смектитов. Степень конверсии нитратов достигало почти 100%, при этом возникала необходимость использования веществ в качестве электронных доноров, катализаторы, которые содержали медь на поверхности снижали свою активность после 4-го цикла, а в случае серебряных фотокатализаторов – после 2-го. Также установили, что за один цикл с поверхности фотокатализатора вымывается около 0,3 % меди и 0,05 % серебра от общего количества нанесенного на поверхность.

1.5 Мембранные методы обессоливания воды и возможности их применения для очистки нитратсодержащих вод

Мембранные методы – современный инструмент реализации ряда приоритетных направлений развития науки, технологий и техники. Их практическое значение связано прежде всего с решением глобальных проблем, стоящих перед человечеством в XXI в.: создание высоких технологий, обеспечение безопасности проживания, производство экологически чистых продуктов питания, высококачественной питьевой воды, а также формирование должного баланса между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей среды [67].

С помощью мембранных процессов удастся охватить практически весь диапазон возникающих разделительных задач: от самых тонких – концентрирования изотопов урана методом газовой диффузии – до относительно грубых – микрофильтрационной очистки жидкостей от взвешенных частиц субмикронных размеров. В настоящее время указанные процессы используют в химической, нефтехимической, газовой, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, медицине, водоподготовке с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении, в устройствах для преобразования и хранения информации и в других областях.

Среди мембранных методов наиболее востребованными являются баромембранные процессы, в которых перенос вещества через мембрану происходит под действием разности давлений [68–70].

Задачи, решаемые с помощью баромембранных процессов, могут преследовать разные цели. В одном случае это может быть глубокая очистка загрязненных вод. В другом не меньшее значение, чем степень очистки воды, имеет степень концентрирования примесей, когда многоступенчатый процесс с применением мембран различного типа позволяет максимально увеличить содержание выделяемого вещества при относительно низких рабочих давлениях [71]. В третьем – появляется возможность объединения в одном процессе очистки, концентрирования и фракционирования веществ [72]. Отсюда следует, что потребности в разнообразных по свойствам мембранных материалах, сочетающих высокую разделяющую способность и удельную производительность с устойчивостью в растворах с широким диапазоном рН и агрессивных средах, будут постоянно расти, а ассортимент мембран должен постоянно расширяться.

1.5.1 Обратный осмос

Обратный осмос – баромембранное разделение истинных растворов (размер частиц 0,0001–0,001 мкм; давление 3,0–10 МПа). Широко используется для обессоливания растворов и получения особо чистой воды. В промышленности стал применяться после 1962 г., когда С. Лоэб и С. Соурираджан получили асимметричные ацетилцеллюлозные мембраны, состоящие из тонкого и плотного активного слоя с узкими порами, и толстого слоя с широкими порами [73, 74]. Поскольку фактической толщиной такой мембраны является толщина активного слоя, поток через такую анизотропную мембрану значительно больше, чем через однородную изотропную мембрану.

Процесс селективной проницаемости мембран по отношению в кодным растворам электролитов можно рассматривать следующим образом. На поверхности и внутри пор (капилляров) лиофильной мембраны, погруженной в раствор электролита, возникает слой связанной воды. Этот слой как бы образует отдельную особую фазу со своей границей раздела толщиной t_c (рис. 1.1). Вода на границе раздела фаз мембрана-раствор, по своим свойствам отличается от вод в свободном состоянии. Например, связанная вода в значительной мере теряет растворяющую способность. Поэтому наличие связанной воды в порах мембраны – одна из основных причин непроходимости для тех молекул растворенных веществ, для которых связанная вода практически не является растворителем. Если диаметр d пор мембраны $d \leq 2t_c + d_{г.и.}$ (где $d_{г.и.}$ – диаметр гидратированного иона), то через такую пору будут проходить только или преимущественно вода, что и обуславливает селективность таких мембран. Поскольку реальные мембраны имеют поры различного размера, в том числе и крупные, превышающие величину $(2t_c + d_{г.и.})$, а связанная вода хотя и в очень малых количествах, но все же растворяет неорганические соли, то их селективность обычно не достигает 100 %, но должна быть тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона [67].

Задерживающая способность для мембран в водных растворах соответствует следующим лиотропным рядам:

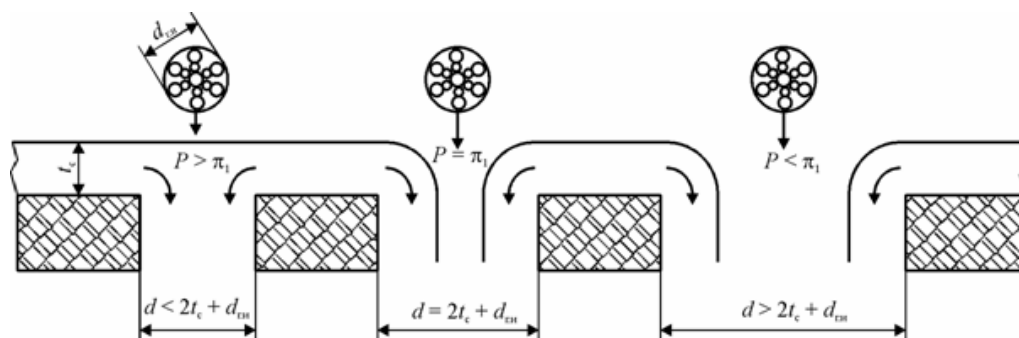
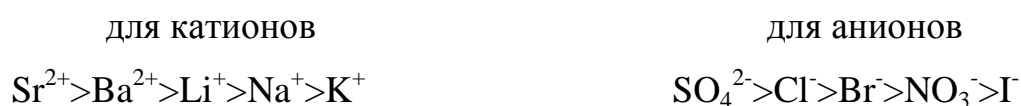


Рисунок 1.1 – К объяснению механизма полупроницаемости мембран

Обратный осмос может быть реальным вариантом для удаления нитрат-ионов как в муниципальных службах, так и в бытовых условиях [75–77].

Обратный осмос используется для очистки воды от нескольких загрязняющих веществ одновременно, в том числе ионов (например, нитрат, мышьяк, натрий, хлорид и фторид), твердых частиц (например, асбест), и органических компонентов (например, некоторые пестициды) [78].

Метод обратного осмоса – это процесс прохождения растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, которые пропускают растворитель, полностью или частично задерживают молекулы либо ионы растворенных веществ.

Движущей силой процесса обратного осмоса является перепад давления $\Delta P = P - \pi$, где P – избыточное давление под раствором; π – осмотическое давление раствора [79–84] (рис.1.2).

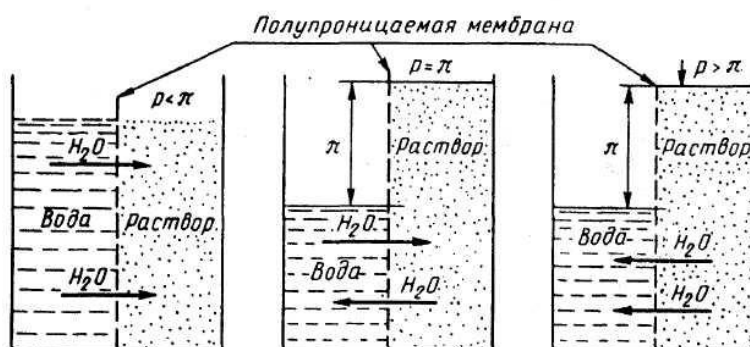


Рис. 1.2 – Схема разделения раствора обратным осмосом

К преимуществам обратного осмоса относятся: получение высококачественной воды, комплексное удаление загрязнений, опреснение, возможность автоматизации процесса, сравнительно небольшие энергозатраты. В работе [85] приведено сравнение обратного осмоса и электродиализа "... лучшим экономическим выбором для малых систем производительностью $< 25 \text{ м}^3/\text{час}$ является использование простых обратноосмотических установок, которые имеют меньшие энергетические затраты и гидравлически более просты, чем электродиализ и другие

технологии" (ст.7). В водах, где высокая минерализация является проблемой, обратный осмос может быть более подходящим, чем применение ионного обмена [75].

К недостаткам обратноосмотического метода можно отнести необходимость поддержания высоких давлений, которые при очистке воды или опреснении концентрированных растворов могут достигать 10–25 МПа. Это ограничивает возможность использования обратного осмоса в области опреснения, несмотря на низкие затраты энергии. Также иногда необходимо создавать установки обратного осмоса каскадного типа, когда опреснение осуществляется в несколько стадий, поток пермеата первой ступени поступает на последующую ступень как входящий и подвергается обессоливанию на второй ступени.

Водные растворы, подаваемые на мембрану, не должны содержать коллоидных и взвешенных веществ, солей кальция и магния, способных к осадкообразованию [75, 85, 86]. Также из раствора, подаваемого на обработку, должны быть удалены микроорганизмы ввиду того, что продукты их жизнедеятельности разрушают и загрязняют мембраны [79, 84].

Таким образом к недостаткам метода обратного осмоса относятся высокие капитальные, эксплуатационные и технические затраты, восприимчивость мембран к загрязнениям, высокие требования к предварительной обработке воды, большой объем отходов, требующих утилизации.

Несмотря на все приведенные выше недостатки, мембранные технологии получают все большее распространение для подготовки, опреснения питьевой воды и обработки стоков. Это связано, прежде всего с тем, что мембранные технологии обеспечивают получение воды стабильного и прогнозируемого качества.

Обратный осмос позволяет снижать концентрацию нитрат-ионов до очень низких значений [87]. Так, было показано, что пилотная установка с композитной мембраной FT-30 способна задерживать до 90% нитрат-ионов

[88]. Однако отмечается, что не все обратноосмотические мембраны пригодны для удаления нитрат-ионов – отдельные типы мембран могут иметь удовлетворительную задерживающую способность по отношению к другим ионам и при этом - очень низкий коэффициент задержания нитрат-ионов [87].

Результаты работы установок обратного осмоса по удалению нитрат-ионов из артезианских вод приведены в работах [88–91]. По данным работы [92], метод обратного осмоса позволяет очищать воду от нитрат-ионов с затратами электроэнергии 0,95–1,8 кВт-ч/м³ воды.

Сведения о более, чем 20 тыс. часовой эксплуатации обратноосмотической установки в г. Аахене (Германия) приведены в [91]. Установка производительностью 2 м³/ч работала под давлением 1,4 МПа. Предварительную очистку воды осуществляли фильтрацией через патронный фильтр с последующим дозированием кислоты для предупреждения гипсования. В мембранном модуле использовали композитные мембраны. Степень очистки воды по нитрат-ионам составляла 93–95%, коэффициент использования воды – 75–80 %. При невозможности сброса рассола со стадии обратного осмоса рекомендуется концентрировать его реверсивным электродиализом и выпаркой. Такой вариант обеспечивает повышение общего коэффициента использования воды до 98 %.

Сравнительный анализ и оценка возможности использования обратного осмоса и электродиализа (в том числе с реверсивной поляризацией) проведены в работе [88]. В опытах использовали полупромышленные установки производительностью 2 и 7 м³/ч. Выходные и конечные значения концентрации нитрат-ионов в воде составляли 100 и 50 мг/дм³. Было показано, что при возможности бесконтрольного сброса концентрата обратный осмос и электродиализ имеют идентичные экономические показатели. При этом обратный осмос имеет преимущества в случае малой производительности благодаря простоте эксплуатации. Преимущества электродиализа (возможность довести коэффициент использования воды до

99 %) проявляется при необходимости создания бессточных систем и концентрирования рассола кристаллизацией – выпаркой.

Следует отметить, что за рубежом в настоящее время создана основательная база для использования мембранных технологий в практике водоочистки. В США, Японии, странах Ближнего Востока получили широкое распространение обратноосмотические аппараты производительностью от единиц до 1000 м³/ч [92].

В Калифорнии система очистки воды снабжается тремя подземными источниками [93], в воде одного из них содержание нитрат-ионов превышает ПДК и составляет 75–84 мг/дм³. Обратный осмос с использованием мембран фирмы Osmonics и последующего разбавления пермеата надежно снижают содержание нитрат-ионов до концентрации < 35,4 мг/дм³.

В работе [93] очистка воды производится при ее поступлении из семи подземных источников, в которых содержание нитрат-ионов колеблется от 20,02 до 112,9 мг/дм³. Общее солесодержание исходной воды составляет 580–1000 мг/дм³, на выходе – не более 280 мг/дм³. Степень очистки от нитрат-ионов 95–98 %, эффективность использования воды 80 %. Максимальная концентрация нитрат-ионов после очистки – 35 мг/дм³ (обычно меньше и составляет около 4,4 мг/дм³). Производитель – Hydranautics and Hydrocode, тип мембраны CPA2.

При подготовке питьевой воды в работе [93] использовали 14 скважин, 11 из которых имели завышенные уровни нитрат-ионов от 114 до 351 мг/дм³. Общее солесодержание составляло 1100 мг/дм³. Очистка состояла из комбинирования обратного осмоса (мембрана Dow 400 BW-30), ионного обмена и разбавления. 60 % общего потока воды из скважин обрабатывалось обратным осмосом, 27 % – ионным обменом, 13 % – проходило через вакуумно-воздушную очистку перед разбавлением. Максимальная концентрация нитрат-ионов в воде на выходе из системы очистки составляла не более 36 мг/дм³ (но обычно не превышала 10 мг/дм³).

Для получения питьевой воды из 8 скважин, уровень нитрат-ионов в которых составлял 53–260 мг/дм³ в работе [93] предусмотрено 3 стадии обработки: обратный осмос, ионный обмен, разбавление. Содержание нитрат-ионов после обратного осмоса (мембрана Dow/Filmtec Model BW30-400 компании PROTEC Bekaert) составляло 25–35 мг/дм³, после ионного обмена перед разбавлением – 4 мг/дм³.

Работа [94] посвящена исследованиям особенностей извлечения нитратов методом нанофильтрации с использованием органических веществ катионного типа с высокой молекулярной массой (полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)). В данной работе показали, что при добавлении в исходную пробу с содержанием нитратов 100 мг/дм³ ПГМГ до образования массового соотношения нитрат-ион: ПГМГ = 5:1 обеспечивало их задерживание на уровне до 88 %. Концентрат, полученный после нанофильтрации содержал значительное количество ПГМГ и нитрат-ионов. Предложено разделение данных компонентов микрофильтрацией в результате чего получили концентрат и пермеат содержащий нитрат-ионы соответственно 750 и 520 мг/дм³, что не решает проблему утилизации или переработки данных ионов.

1.5.2 Мембраны для обратного осмоса

Развитие исследований по получению обратноосмотических мембран началось с исследований Рейда и Бреттона в 1959 г. Промышленное значение обратный осмос приобрел в 60-х годах XX века, когда Лоеб и Соурираджан создали анизотропную ацетилцеллюлозную мембрану, пригодную для промышленного применения с производительностью в 500 раз выше, чем ранее найденные аналоги [67, 82, 83].

Ацетилцеллюлозные мембраны ассиметричны по своей структуре и состоят из активного слоя с размерами пор 15–20 Å толщиной в десятые доли микрона, крупнопористого подслоя толщиной ~ 100 мкм [79, 80, 83].

Слои химически сшиты в единое целое. Активный слой контактирует с разделяемым раствором и обеспечивает селективные свойства мембраны, а подслой придает мембране прочность, практически не оказывая гидравлического сопротивления потоку пермеата. Благодаря этому данные мембраны характеризуются высокими значениями селективности и удельной производительности.

Лучшим и наиболее приемлемым способом удаления нитрат-ионов из природных вод считается использование мембран низкого давления [95].

Исследования в области мембранных технологий привели к разработке обратноосмотических мембран ультранизкого давления (ULRPO). Благодаря специфике их строения была повышена скорость потока через мембрану. В отличие от обычных обратноосмотических мембран, для которых необходимо давление выше 1,5 МПа, мембраны ULRPO работают в диапазоне давлений 0,3–1,0 МПа, что позволяет снизить энергетические затраты. Предварительная обработка исходной воды для предотвращения осадкообразования и обрастания таких мембран аналогичны тем, что необходимы для обычных мембран. Мембраны ULRPO выпускают несколько производителей [96–96].

Авторы работы [96] сравнили производительность мембран низкого давления и обычных обратноосмотических мембран. Предварительная обработка для обоих вариантов включала нанофильтрацию. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные мембраны низкого давления были эффективны для успешного удаления нитрат-ионов и некоторых других загрязняющих веществ до уровня стандартов на питьевую воду.

1.5.3 Опреснение воды и концентрирование солей электродиализом

Электродиализ, как способ опреснения воды, получил широкое распространение благодаря использованию селективных ионообменных мембран. Особенность таких мембран заключается в том, что они способны пропускать под действием электрического тока только ионы одного знака. Катионообменные мембраны пропускают только положительно заряженные ионы (катионы), а анионообменные мембраны – только отрицательно заряженные ионы (анионы). Это свойство называется селективностью ионообменных мембран.

В основе метода электродиализа лежат несколько явлений физической химии: электролитическая диссоциация, т.е. растворение солей в воде с образованием ионных пар, направленное движение ионов в электрическом поле, а также селективность ионообменных мембран по отношению к ионам, имеющим заряды разных знаков.

Электродиализ справляется с удалением солей, однако молекулы, не имеющие заряда, коллоидные частицы, органические вещества и микроорганизмы этот процесс не затрагивает, из чего следует вывод, что электродиализ можно использовать только на финишных стадиях очистки воды. Добиваться глубокого обессоливания воды в электродиализных установках экономически неэффективно в силу того, что с уменьшением концентрации солевого раствора возрастает электрическое сопротивление и, соответственно, увеличиваются затраты электроэнергии.

К достоинствам электродиализа относится его экологичность – он не требует применения дополнительных реагентов. Общий объем воды на выходе из установки содержит те же химические элементы, что и на входе с разницей лишь в их распределении. Метод прост в эксплуатации и техническом обслуживании установок, не требует больших затрат электроэнергии при соблюдении нормативов солесодержания в воде.

Метод электродиализа целесообразно применять для опреснения воды с содержанием солей от 2,5 до 10,0 г/дм³, получая воду с содержанием солей не ниже 500 мг/дм³ [99]. В аппарат может подаваться вода с такими качественными показателями: содержание взвешенных веществ – не более 2 мг/дм³; цветность – до 20 град; окисляемость – до 5 мг О₂/дм³; содержание железа – до 0,1 мг/дм³ [100].

Важнейшим достоинством электромембранной технологии и ее преимуществом по сравнению с другими методами опреснения является возможность получения высококонцентрированных рассолов, что обеспечивает минимизацию их объема и облегчает дальнейшую переработку. Это особенно актуально при опреснении минерализованных вод в континентальных условиях, где проблема переработки природных вод должна решаться комплексно, поскольку необходимо заботиться об утилизации получаемого рассола. Компания “Membrane Technologies” решает эту проблему, используя электродиализное концентрирование. Концентратор EDAC, выпускаемый этой компанией, имеет производительность до 40 м³/сутки и позволяет концентрировать рассол до 150–180 г/дм³. В дальнейшем рассол можно упаривать на открытых испарительных площадках и получать твердую соль, затем отправлять ее на заводы по производству поваренной соли, извлекая попутно более ценные компоненты (Br⁻, I⁻, Li⁺), либо использовать рассол в качестве тампонажного раствора при ремонте нефтяных скважин.

Процесс электродиализа был выбран для очистки природных вод в регионе Гандия (Испания), содержащих нитрат-ионы в количестве до 80 мг/дм³. Очищенная вода содержала 16,6 мг/дм³ NO₃⁻-ионов, а общее солесодержание снизилось на 66 % [101].

В 2007 году в Израиле ПДК на питьевую воду по нитрат-ионам изменилась с 90 мг/дм³ до 70 мг/дм³, что вызвало необходимость очистки воды из скважин, являющихся источниками водоснабжения. Для решения этой проблемы был использован метод электродиализа [102]. Путем

обессоливания воды с исходной концентрацией нитрат-ионов 92 мг/дм^3 получают воду с концентрацией нитрат-ионов 44 мг/дм^3 , при этом общее солесодержание снижалось с 869 до 574 мг/дм^3 .

В работе [103] сообщается об использовании метода электродиализа для очистки подземной воды с общим солесодержанием 800 мг/дм^3 и концентрацией нитрат-ионов 90 мг/дм^3 . Применяемые мембраны имели селективность по отношению к нитрат-ионам $82,6 \%$. Для предотвращения отложения на мембранах солей жесткости периодически проводился реверс полярности на электродах.

Селективного удаления нитрат-ионов из питьевой воды с использованием электродиализа можно достичь путем применения мембран особого вида, через которые при фильтровании осуществляется транспорт воды, сульфат- хлорид-ионов и бикарбонатов, а нитрат-ионы мембраной задерживаются [104]. Концентрированный раствор, содержащий нитрат-ионы, периодически выводится из системы; степень удаления нитрат-ионов составляет 90% .

Результаты испытания двух полупромышленных электродиализных установок показали, что при снижении концентрации нитрат-ионов вдвое и общего солесодержания на $15\text{--}20 \%$ выход очищенной воды составляет $90\text{--}95 \%$ [105, 106]. Концентрат с высоким содержанием нитрат-ионов, образовавшийся при работе электродиализных установок, рекомендуется подвергать биологической денитрификации.

Путем сочетания метода электродиализа и биологической обработки в реакторе была осуществлена очистка подземных вод с общин солесодержанием $850\text{--}1100 \text{ мг/дм}^3$ от нитрат-ионов, концентрация которых в исходной воде составляла 80 мг/дм^3 [107].

В работе [108] на установке производительностью $144 \text{ м}^3/\text{ч}$ с начальной концентрацией нитрат-ионов 160 мг/дм^3 гарантировано производили удаление нитрат-ионов до 50 мг/дм^3 .

При использовании обратного осмоса возникает проблема обезвреживания ретентата с высоким их содержанием. В работе [109] рекомендуется концентрировать ретентат реверсивным электродиализом и выпаркой. Такой вариант обеспечивает повышение общего коэффициента использования воды до 98 %.

Очистка промышленных сточных вод от соединений связанного азота методом электродиализа осуществлялась в циркуляционном режиме. Установка работала при общей минерализации $6,068 \text{ г/дм}^3$: HNO_3 – $3,574 \text{ г/дм}^3$, NH_4NO_3 – $3,370 \text{ г/дм}^3$, Ca^{2+} , Fe^{2+} – $0,0308 \text{ г/дм}^3$. Достигнута степень удаления азотной кислоты на 83 % и нитрат аммония – 93,2 %. Выход по току составил 82,7 % при получении NH_4NO_3 – 97 г/дм^3 [110].

В работе [111] ретентат, полученный при обратноосмотической обработке подземной воды для ее умягчения поступал на стадию ионного обмена, а затем в камеру обессоливания электродиализным аппаратом. Получали дилуат (очищенная вода) и концентрат. Последний разделяли на два потока. Один поток непосредственно подавали на дальнейшую переработку (выпаривание). Второй поток с добавлением раствора хлорида натрия направляли на регенерацию ионообменной смолы, после чего регенерационный раствор подавали также на выпаривание. На заключительной стадии (выпаривания) образовывались кристаллы солей и дистиллят, который смешивали с дилуатом и направляли потребителю.

По мнению многих специалистов всего мира, кардинальное решение экологических проблем по борьбе со сточными водами и загрязнением водоемов может быть достигнуто путем создания систем замкнутого водоснабжения [112]. Основным направлением может быть применение электродиализного концентрирования в гибридных схемах, например, в сочетании с обратным осмосом или ионным обменом, поскольку серьезным недостатком обоих указанных методов является образование концентрированных растворов, требующих дальнейшей переработки.

Выводы к разделу 1

Нитрат-ионы являются типичными загрязнителями водных объектов и несут угрозу здоровью людей и животных. С каждым годом угроза нитратного загрязнения повышается с развитием промышленности. Во избежание катастрофы необходима разработка и усовершенствование методов и аппаратов для удаления нитрат-ионов из водных источников.

Современные методы очистки воды от нитрат-ионов позволяют очистить воду до требуемых норм при условии тщательно подобранных условий и целесообразной их комбинации, а также обоснованной экономичности и экологичности технологий.

Таким образом, проведенный обзор литературы показал, что обратный осмос низкого давления является наиболее перспективным мембранным методом удаления нитрат-ионов из солоноватых вод, а его практическое значение связано прежде всего с решением экологических проблем. Эффективность удаления нитрат-ионов зависит от природы мембран и технологических параметров обратноосмотического процесса.

По причине отсутствия данных об удалении нитрат-ионов мембранами, присутствующими на рынке Украины, было целесообразно изучить этот процесс на мембранах рулонных элементов марок TFC-75F, ESPA1-4040 и ОПМН-П. Кроме того, мало сведений о зависимости коэффициента задерживания (R) от коэффициента отбора пермеата (K). Поскольку для создания экологических технологий желательна максимально сконцентрировать рассолы, но при этом получить питьевую воду отвечающую требованиям ПДК, имеет важное практическое значение.

Метод электродиализа применяется для концентрирования ретентатов обратноосмотических установок, однако при этом мало информации относительно их утилизации и переработки.

С каждым годом требования к питьевой воде и нормативы на сброс в канализацию ужесточаются, то есть необходимо кардинальное решение

экологических проблем по эффективной очистке воды и борьбе со сточными водами и загрязнением водоемов. Это может быть достигнуто путем комбинирования наиболее эффективных технологий, например, обратного осмоса и электродиализа.

РАЗДЕЛ 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследований являлись водные растворы нитратов натрия (NaNO_3), калия (KNO_3), аммония (NH_4NO_3), хлоридов натрия (NaCl), калия (KCl), аммония (NH_4Cl) и сульфата натрия (Na_2SO_4), а также подземные нитратсодержащие воды. Используемые соли характеризовались марками «ч.д.а» и «х.ч.» Физико-химические характеристики этих солей описаны в [113].

2.1.1 Исследуемые растворы солей

В качестве основного объекта исследования был выбран нитрат натрия как один из загрязнителей природной воды. Соединения азота присутствуют, в основном в воде подземных источников и относятся к санитарно-токсикологическим показателям качества воды. Также были выбраны типичные компоненты природных вод – хлорид- и сульфат-ионы.

Таблица 2.1 – Стандарты качества питьевой воды в разных странах и мировых организациях

Компоне- нты	Стандарты						
	ГСанПиН 2.2.4-171-10			ДСТУ 7525:2014	ВОЗ	USEPA (США)	ЕС
	Водопрово- дной	из колодцев и каптажей источников	фасуемой из пунктов разлива и бюветов				
Нормативы для питьевой воды, мг/дм ³ Санитарно токсикологические показатели							
нитраты	≤ 50,0	≤ 50,0	≤ 10	≤ 50,0	≤ 50	≤ 44	≤ 50
Физико-химические показатели							
хлориды	≤ 250	≤ 350	≤ 250	≤ 250	≤ 250	≤ 250	≤ 250
сульфаты	≤ 250	≤ 500	≤ 250	≤ 250	≤ 250	≤ 250	≤ 250
минера- лизация	≤1000	≤1500	≤1000	≤1000	≤1000	≤500	≤1500

2.1.2. Мембраны и рулонные элементы

В качестве объектов исследований были выбраны обратноосмотические мембраны низкого давления, которые применяются в рулонных элементах марок TFC-75F и ESPA1-4040, нанофильтрационная мембрана ОПМН-П, а также ионообменные мембраны МК-40 и МА-40.

Мембрана TFC-75F применяется для ультратонкой очистки воды от ионов растворенных солей, органических и микробиологических загрязнений обратным осмосом низкого давления.

Таблица 2.2 – Технические характеристики рулонного элемента Filmtec TFC-75F

Параметры	Значения
Производительность, $\text{дм}^3/\text{ч}$	до 12
Рабочая температура воды, $^{\circ}\text{C}$	от +4 до +35
Средний диаметр пор, нм	0,1
Эффективность очистки, %	не менее 98
Рабочее давление, МПа	0,3–0,8

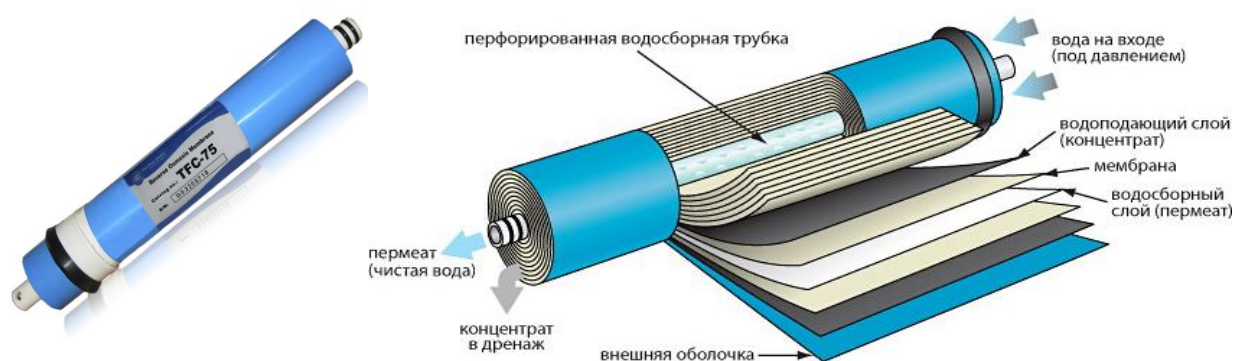


Рис. 2.1 – Общий вид и строение обратноосмотического рулонного элемента

Мембрана произведена на основе высококачественных материалов американской фирмы Filmtec. Мембранный модуль состоит из множества слоев (рис. 2.1), намотанных на перфорированный стержень. Задерживает до

96–99 % растворенных в воде органических и неорганических соединений, бактерий и вирусов размером более 0,001 мкм [114].

Обратноосмотические мембраны ESPA1-4040 производства компании Hydranautics a Nitto Group Company (США) обеспечивают эффективную очистку воды от широкого спектра растворенных веществ как органического, так и неорганического происхождения (до 99,8 %). Мембраны Hydranautics ESPA1-4040 предназначены для обессоливания воды с содержанием солей до 2000 мг/дм³ [115].

При определенных условиях наличие свободного хлора и других окислителей вызывает разрушение мембраны. Так как повреждение в результате окисления не покрывается гарантией, производитель рекомендует удалять остаточный хлор на стадии предочистки, до попадания на мембраны.



Рис. 2.2 – Общий вид обратноосмотического рулонного элемента ESPA1-4040

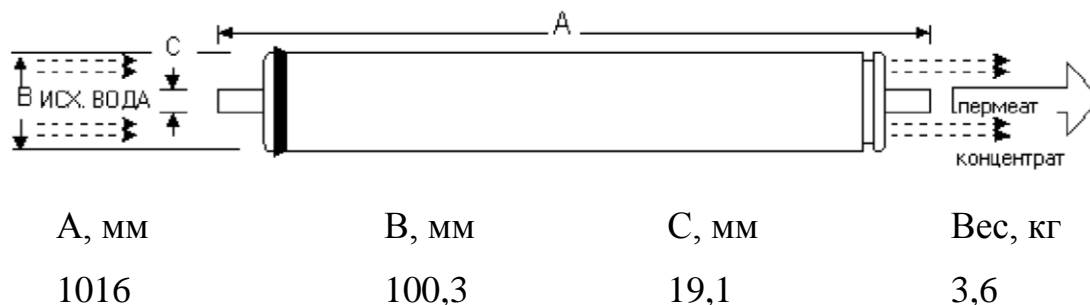


Рисунок 2.3 – Технические размеры обратноосмотического рулонного элемента ESPA1-4040

Таблица 2.3 – Технические характеристики рулонного элемента ESPA1 4040

Параметры	Значения
Производительность, $\text{дм}^3/\text{ч}$	до 350
Рабочая температура воды, $^{\circ}\text{C}$	до +45
Номинальная площадь поверхности, м^2	7,9
Эффективность очистки, %	не менее 99,3
Макс. рабочее давление, МПа	4,16
Диапазон рН	3,0–10,0
Допустимое количество свободного хлора, $\text{мг}/\text{дм}^3$	< 0,1

Мембраны типа ОПМН-П представляют собой пористые полимерные пленки на полиамидной основе.

Применяются:

- для разделения в водных растворах органических веществ и солей с поливалентными анионами от моновалентных;
- для умягчения воды и очистки поверхностных вод от низкомолекулярных веществ, для концентрирования и очистки солевых растворов;
- для очистки и концентрирования пищевого и биологического сырья;
- для комплектации бытовых мембранных опреснителей [116].

Таблица 2.4 – Технические характеристики мембраны ОПМН-П

Параметры	Значение
Рабочее давление, МПа	1,6
Минимальная производительность по фильтрату, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (при 25°C)	100
Эффективность очистки, %	
по 0,2%, MgSO_4 , не менее	98,5
по 0,15%, NaCl , не менее	55,0
Максимальная температура, $^{\circ}\text{C}$	45
Рабочий диапазон рН	от 2 до 12

Ионообменные мембраны МК-40 изготавливают на основе катионита КУ-2-8 или КУ-2-8 ЧС, а мембраны МА-40 – на основе анионита ЭДЭ-10П. В качестве связующего используют полиэтилен низкого давления. Армируются капроновой тканью.

Мембраны МК-40 и МА-40 предназначены для использования в электродиализных процессах. Мембраны МК-40, МА-40 представляют собой трудносгораемый материал, нетоксичны, не выделяют токсичных летучих продуктов при температуре до 50°C, не оказывают вредного воздействия на организм человека [117].

Таблица 2.5 – Свойства гетерогенных ионообменных мембран

Показатель	МК-40	МА-40
Функциональные группы	—SO ₃ H	—NR ₃ ⁺ , =NH, =N
Содержание ионита, %	65	55
Прочность при разрыве в набухшем состоянии, Па, не менее	1300	1300
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	20	20
Изменение размеров при набухании, %:		
по длине	8+2	8 ± 2
по толщине	30 ± 5	30 ± 5
Содержание влаги, %, не более	40 + 5	40 + 5
Полная обменная емкость, мг-экв/г, по 0,1н HCl (или NaOH)	2,6 ± 0,3	3,8 ± 0,4
Электрическое сопротивление в 0,6н NaCl, не более:		
поверхностное, Ом	12	12
удельное, Ом × см	220	240
Число переноса в 0,01-0,2н NaCl, доли, не менее	0,98	0,94
Армирующая ткань	капрон	капрон

Ионообменные мембраны широко применяются в электродиализных установках для опреснения и очистки природных и сточных вод с содержанием 3–10 г/дм³.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика определения нитрат-ионов в воде

Метод определения [118] основан на реакции нитрат-ионов с салициловокислым натрием в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет. Чувствительность метода – 0,1 мг/дм³.

10 см³ исследуемой воды помещали в фарфоровую чашку. Прибавляли 1 см³ раствора салициловокислого натрия (0,5%-ый) и выпаривали на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняли 1 см³ концентрированной серной кислоты, тщательно растирали его стеклянной палочкой и оставляли на 10 мин. Затем добавляли 5–10 см³ дистиллированной воды и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляли 7 см³ 10 Н раствора едкого натра, доводили объем дистиллированной водой до метки и перемешивали. В течение 10 мин после прибавления едкого натра окраска не изменялась. Раствор сравнения готовили по этой же методике на дистиллированной воде. Сравнение интенсивности окраски исследуемой пробы производили фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора с фиолетовым светофильтром ($\lambda=430$ нм) в кюветах с толщиной рабочего слоя 3 см. Из найденных значений оптической плотности вычитали оптическую плотность нулевой пробы и по калибровочному графику находили содержание нитрат-ионов.

Содержание нитрат-ионов (X), мг/дм³ вычисляли по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V},$$

где C – содержание нитрат-ионов, найденное по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мг/дм³; V_1 – объем окрашенной пробы, см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Также нитрат-ионы определяли на спектрофотометре [119].

2.2.2 Методика определения хлорид-ионов

Согласно методике [120] хлорид-ионы титровали в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образовывалась растворимая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образовывали окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражалось четко, в связи с этим конец титрования определяли с большой точностью. Точность метода составлял 0,5 мг/дм³.

Отбирали 100 см³ испытуемой воды, прибавляли 10 капель смешанного индикатора и по каплям 0,2Н раствор HNO₃ до появления желтой окраски (рН 3,6), после чего прибавляли еще пять капель 0,2Н раствора HNO₃ и титровали из микробюретки раствором азотнокислой ртути. К концу титрования окраска раствора приобретала оранжевый оттенок. Титрование продолжали медленно, по каплям добавляя раствор азотнокислой ртути, сильно взбалтывая пробу до появления слабо-фиолетового оттенка.

Метод может быть использован для определения и более высоких концентраций хлорид-ионов в воде (более 10 мг/дм³). В этом случае отбирали меньший объем воды (содержание Cl⁻ в отобранном объеме должно быть не менее 10 мг) и разбавляли дистиллированной водой до 100 см³ прибавляли те же реактивы и в том же количестве и титровали из бюретки раствором азотнокислой ртути, как описано выше. Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl⁻ в воде до 10 мг/дм³ – 0,5 мг/дм³.

Содержание хлорид-ионов (X) в мг/дм³ вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot 35,5 \cdot K \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 – количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути; V_2 – объем воды, взятый для определения, см³.

2.2.3 Методика определения сульфат-ионов

Согласно методике [121] от 10 до 50 см³ анализируемой пробы воды помещали в коническую колбу вместимостью 100 см³. Приливали аналогичный объем этилового спирта, 2 капли 0,2 %-ного раствора нитхромазо и титровали 0,02Н раствором хлористого бария до изменения цвета раствора из фиолетового в голубой.

Титрование вначале проводили медленно, тщательно перемешивая, от первых капель титранта образовывалась синяя окраска раствора, сохраняющаяся в течение 30–40 с.

Массовую концентрацию сульфат-ионов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot H \cdot 48 \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 – объем раствора BaCl₂, израсходованный на титрование, см³; H – нормальность раствора BaCl₂, 0,02Н; 48 – грамм-эквивалент сульфат-иона; V_2 – объем воды, взятый на анализ, см³.

2.2.4 Методика определения железа

Для определения железа использовали стандартную методику [122] основанную на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски измеряли при длине волны 400 нм. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10–2,00 мг/дм³.

2.2.5 Методика определения щелочности и жесткости

Для определения щелочности по методике [118] в коническую колбу

вместимостью 250 см^3 пипеткой отмеряли 100 см^3 исследуемой воды, добавляли 3–4 капли метилового оранжевого и титровали $0,1 \text{ М}$ рабочим раствором HCl до перехода окраски от желтого до оранжевого ($\text{pH} = 4$).

Определение жесткости проводили соответственно стандартной методике [123]. В коническую колбу вносили 100 см^3 испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой. Затем прибавляли 5 см^3 буферного раствора, 5–7 капель индикатора хромогена черного с натрием и титровали при сильном взбалтывании $0,05\text{Н}$ раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

2.2.6 Методика определения мутности и сухого остатка

По стандартной методике [124] для определения мутности в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5 см вносили хорошо взболтанную испытуемую пробу, измеряли оптическую плотность в зеленой части спектра ($\lambda=530 \text{ нм}$). Контрольной жидкостью служила испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрования через мембранные фильтры № 4. Содержание мутности в мг/дм^3 определяли по градуировочному графику.

Согласно методике [125] 250 см^3 профильтрованной воды выпаривали в предварительно высушенной до постоянной массы фарфоровой чашке. Выпаривание проводили на водяной бане с дистиллированной водой. Затем чашку с сухим остатком помещали в термостат при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и высушивали до постоянной массы.

2.2.7 Определение марганца и цинка

Определение марганца и цинка проводили по методике [126] атомно-

абсорбционного электротермического определения элементов в поверхностных и очищенных сточных водах.

2.2.8 Перманганатная окисляемость и рН

Метод для определения перманганатной окисляемости основан на окислении органических веществ раствором марганцовокислого калия в кислой или щелочной средах при кипячении. Метод позволяет определять количество органических веществ, на окисление которых расходуется до 10 мг/дм³ кислорода.

Для определения рН потенциометрическим методом использовали прибор рН-метр, метод основан на измерении ЭДС электродной системы. Эти методы описаны в работе [127].

2.3 Методика изучения процессов обратного осмоса и электродиализа

2.3.1 Экспериментальная установка непроточного типа

Экспериментальная установка непроточного типа для изучения закономерностей процессов обратного осмоса низкого давления состояла из магнитной мешалки 1, обратноосмотической ячейки 2, заполненной исследуемым раствором. В ячейке обеспечивался выход пермеата через трубку 3 в сборник 4. Давление в ячейке создавали сжатым азотом, который поступал по трубе 5 из баллона 8. Давление в системе регулировали и контролировали соответственно вентилем 7 и манометром 6 (рис. 2.4).

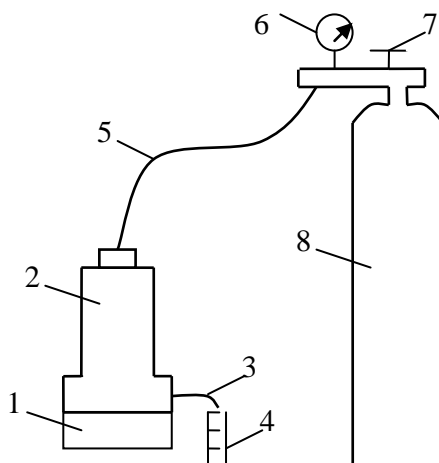


Рисунок 2.4 – Схема экспериментальной обратноосмотической установки непроточного типа

1 – магнитная мешалка; 2 – обратноосмотическая ячейка; 3 – выход пермеата; 4 – сборник пермеата; 5 – газоподводящая трубка; 6 – манометр; 7 – вентиль для регулирования давления; 8 – баллон со сжатым азотом



Рисунок 2.5 – Общий вид экспериментальной обратноосмотической установки непроточного типа

2.3.2 Опытно-промышленная обратноосмотическая установка рулонного типа производительностью до 15 дм³/час

Схема и общий вид этой установки представлены на рис. 2.6 и 2.7. Установка предназначена для испытания промышленных

обратноосмотических рулонных элементов марки TFC-75F и ESPA1-4040. Она состоит из емкости 1, заполненной исследуемым раствором или природной водой, вентиля 2, насосов 3, обратноосмотического блока 4, манометра 5. На выходе пермеат и ретентат возвращают в емкость 1 для рециркуляции.

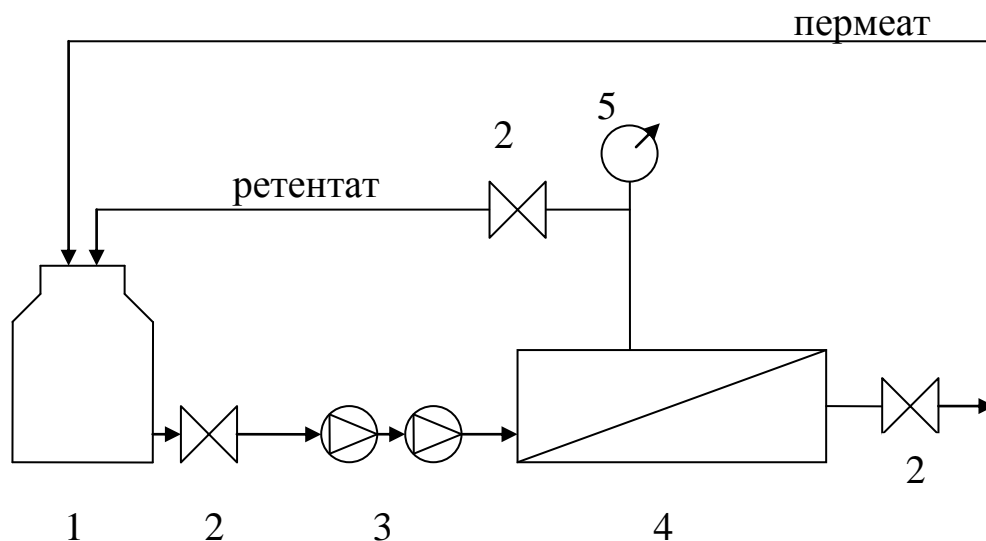


Рисунок 2.6 – Схема опытно-промышленной обратноосмотической установки рулонного типа с рециркуляцией

1 – емкость для исходного раствора; 2 – вентили; 3 – насосы; 4 – обратноосмотический узел; 5 – манометр

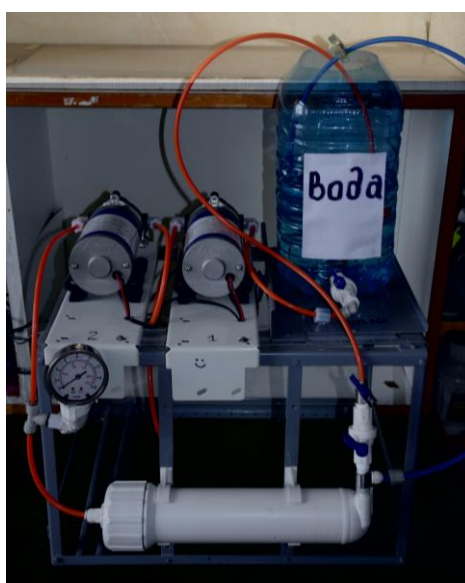


Рисунок 2.7 – Общий вид опытно-промышленной обратноосмотической установки рулонного типа с рециркуляцией

2.3.3 Опытнo-промышленная обратноосмотическая установка рулонного типа производительностью до 40 дм³/час

Схема и общий вид этой установки представлены соответственно на рис. 2.8 и 2.9. Исходную воду из емкости 1 подавали насосом 3 на механический картриджный фильтр 4, затем на угольный фильтр 5. С помощью следующего насоса 3 воду направляли в обратноосмотический блок 6, а затем концентрат с этого блока – в обратноосмотический блок 7; давление в системе контролировали манометрами 8. Вода после очистки и концентрат поступали в емкость 1 для рециркуляции.

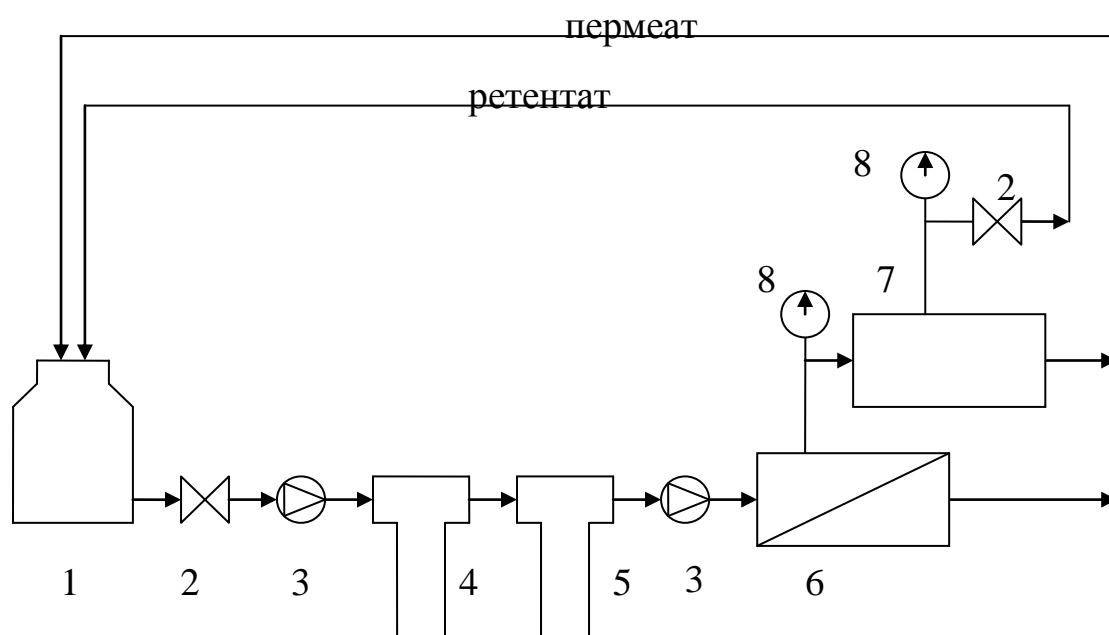


Рисунок 2.8 – Схема промышленной обратноосмотической установки рулонного типа с рециркуляцией производительностью до 40 дм³/ч

1 – емкость для исходного раствора; 2 – вентили; 3 – насосы; 4 – микрофильтр; 5 – угольный фильтр; 6, 7 – обратноосмотические блоки; 8 – манометры



Рисунок 2.9 – Общий вид промышленной обратноосмотической установки рулонного типа с рециркуляцией производительностью до $40 \text{ дм}^3/\text{ч}$

2.3.4 Экспериментальная установка для изучения процесса электродиализа

Исследования проведены на электродиализном концентраторе-разделителе, разработанном в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, на который получены патенты Украины [128, 129]. Схема и общий вид этого электродиализатора представлены соответственно на рис. 2.10 и 2.11. В качестве ионообменных использовали мембраны марок МК-40 (катионообменная) и МА-40 (анионообменная). Площадь каждой мембраны составляла 1 дм^2 , расстояние между мембранами – 1 мм.

Через электродные камеры 1 концентратора-разделителя последовательно пропускали в режиме рециркуляции раствор KCl (NH_4Cl). В камеры обессоливания 2 также в рециркуляционном режиме подавали исходный раствор NaNO_3 , а в камеру 4 – раствор KCl (NH_4Cl). Концентрация электролитов в камерах 2 и 4 были одинаковы в $\text{г}/\text{дм}^3$. В рассольные камеры

3 и 5 исходные растворы не подавали, что исключало разбавление рассолов. В эти камеры через мембраны проходила вместе с ионами только вода гидратных оболочек, что обеспечивало высокую концентрацию рассолов.

В процессе электродиализа в камере 3 концентрировался раствор соли NaCl , а в камере 5 – раствор соли KNO_3 (NH_4NO_3). Для устранения утечки тока через рассольные камеры первый рассол (камера 3) самотеком вытекал из полимерной трубки 7, а второй (камера 5) – из трубки 8.

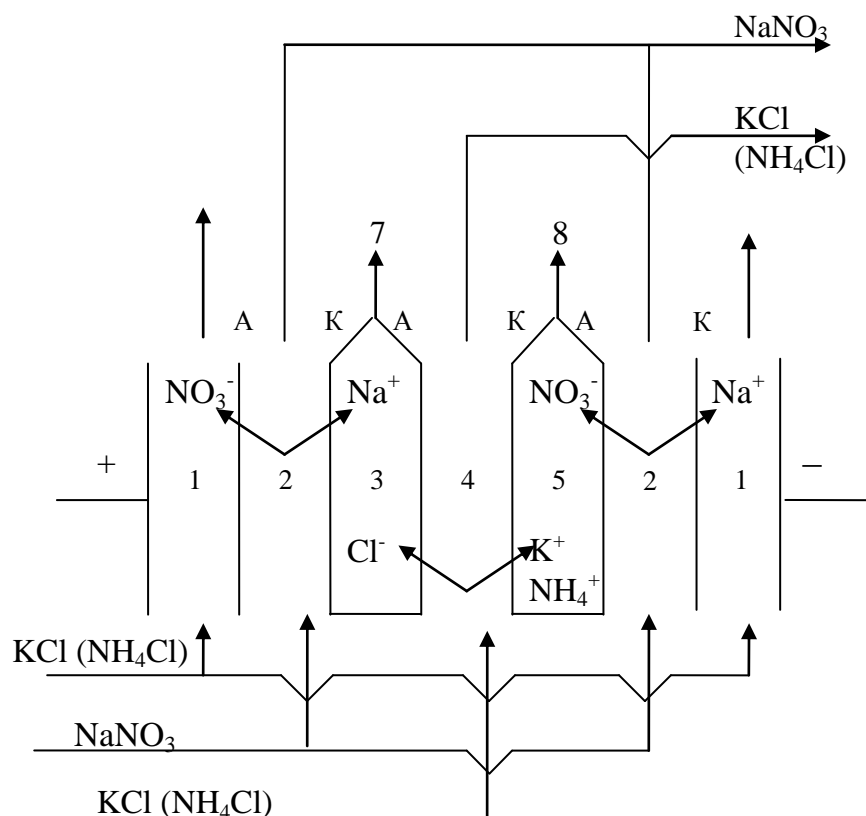


Рисунок 2.10 – Схема экспериментального электродиализного концентратора-разделителя

1 – электродные камеры; 2 – камера обессоливания NaNO_3 ; 3 – камеры концентрирования NaCl ; 4 – камера обессоливания KCl (NH_4Cl); 5 – камера концентрирования KNO_3 (NH_4NO_3); 7 и 8 – выходы соответственно рассолов NaCl и KNO_3 (NH_4NO_3); А и К – соответственно анионитовая и катионитовая мембраны



Рисунок 2.11 – Общий вид экспериментального электродиализного концентратора-разделителя

2.4 Расчет рабочих характеристик мембран

2.4.1 Рабочие характеристики обратноосмотических и нанофильтрационных мембран

Рабочие характеристики этих мембран [130] – коэффициент задерживания (R) и удельную производительность (J_v) определяли на экспериментальной установке непроточного типа с мешалкой, схема которой представлена на рис. 2.4.

Коэффициент задерживания ионов рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_{исх} - C_{пер}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $C_{исх}$ и $C_{перм}$ – концентрация примеси соответственно в исходном растворе и пермеате.

Удельную производительность рассчитывали по формуле:

$$I_v = \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

где V – объем пермеата, м³; S – площадь рабочей поверхности мембраны, м²;
 τ – время фильтрования, час.

Степень отбора пермеата рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{очищ}}}{V_{\text{вход}}} \times 100\%,$$

где $V_{\text{очищ}}$ – объем очищенной воды, дм³; $V_{\text{вход}}$ – объем входящей воды, дм³.

2.4.2 Рабочие параметры ионообменных мембран

Выход по току B_m рассчитывали согласно 1-му закону Фарадея как отношение фактического массопереноса m_f к теоретическому массопереносу m_t согласно 1-му закону Фарадея [131]:

$$B_m = \frac{m_f}{m_t} \cdot 100\% = \frac{m_f}{\mu \cdot \frac{I \cdot t}{n \cdot F}} \cdot 100\% = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{\mu \cdot I \cdot t} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

где n – заряд иона; μ – молярная масса (г/моль); F – число Фарадея (~ 96500 Кл·моль⁻¹); t – время (сек); I – сила тока (А).

РАЗДЕЛ 3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НИТРАТ-ИОНОВ ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Как показано в гл. 1, для очистки воды от нитрат-ионов применяют метод обратного осмоса низкого давления, что связано с его высокой эффективностью и экономичностью. Близким по функциональным возможностям к этому методу является другой баромембранный метод – нанофильтрация. Однако в условиях обессоливания воды обратноосмотические мембраны проявляют более высокую задерживающую способность, в то время как нанофильтрационные – имеют большую удельную производительность. В связи с этим необходимо обосновать границы концентрации нитрат-ионов в воде, при которых наиболее целесообразно использовать указанные методы для очистки. Кроме того, важным условием применения этих методов для очистки воды от нитрат-ионов является возможность глубокого концентрирования последних, что позволило бы эффективно утилизировать отходы.

Поэтому цель данного раздела работы заключалась в определении основных физико-химических закономерностей процессов очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и нанофильтрацией с получением питьевой воды и одновременным их концентрированием для осуществления комплексной переработки загрязненной нитратсодержащей воды

3.1 Влияние рабочего давления, исходной концентрации нитрат-ионов и коэффициента отбора пермеата на очистку воды от нитрат-ионов

Опыты по обратноосмотической и нанофильтрационной очистке модельных растворов [132], содержащих нитрат-ионы, проводили в

непроточной (“тупиковой”) цилиндрической ячейке (рис. 2.4) емкостью 300 см³, рабочая площадь мембраны TFC-75F и ОПМН-П в которых составляла 16,6 см². Перемешивание раствора в ячейке осуществляли при помощи магнитной мешалки, рабочее давление создавали сжатым азотом и контролировали манометром с точностью ±0,05 МПа.

При концентрации NO₃⁻-ионов в исходном растворе ($C_{исх}$) 350 мг/дм³ и коэффициенте отбора пермеата (K) 70 % коэффициент задерживания (R) NO₃⁻-ионов обратноосмотической мембраной низкого давления TFC-75F увеличивался от 89,2 до 93,7 % с повышением рабочего давления (P) от 0,5 до 2,0 МПа (рис.3.1, крив.1). Дальнейшее увеличение давления несколько уменьшало значение R , что можно объяснить влиянием концентрационной поляризации мембраны. При этом удельная производительность мембраны (I_v) практически линейно возрастала (рис.3.1, крив.2), что связано с увеличением движущей силы процесса. На основании полученных результатов в качестве рабочего было принято давление 1,5 – 2,0 МПа.

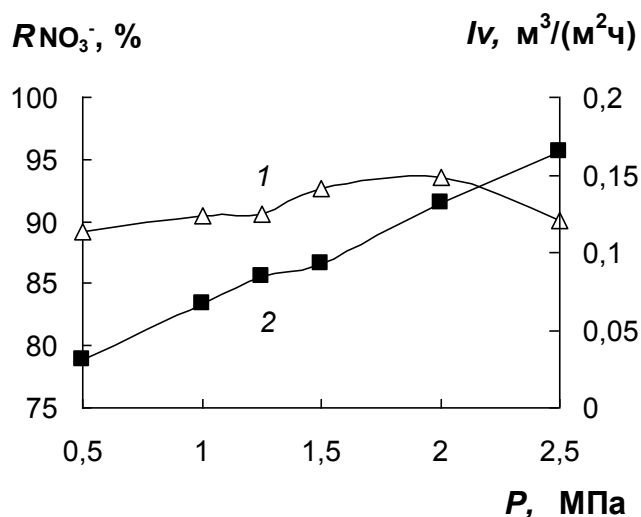


Рисунок 3.1 – Зависимость коэффициента задерживания NO₃⁻-ионов (1) и удельной производительности мембраны TFC-75F (2) от рабочего давления

Увеличение исходной концентрации нитрат-ионов от 50 до 1000 мг/дм³ приводило к повышению их концентрации в пермеате от 4,7 до 77,0 мг/дм³ при коэффициенте отбора пермеата 70 % и рабочем давлении 1,5 МПа

(рис.3.2а, крив. 1). При этом значение I_v мембраны плавно снижалось от 0,115 до 0,091 $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ (рис.3.2а, крив. 2). Значение коэффициента задерживания с увеличением исходной концентрации нитрат-ионов, снижалось от 94,5 до 92,3 % (рис. 3.2б, крив. 3), что вызвано усилением влияния концентрационной поляризации.

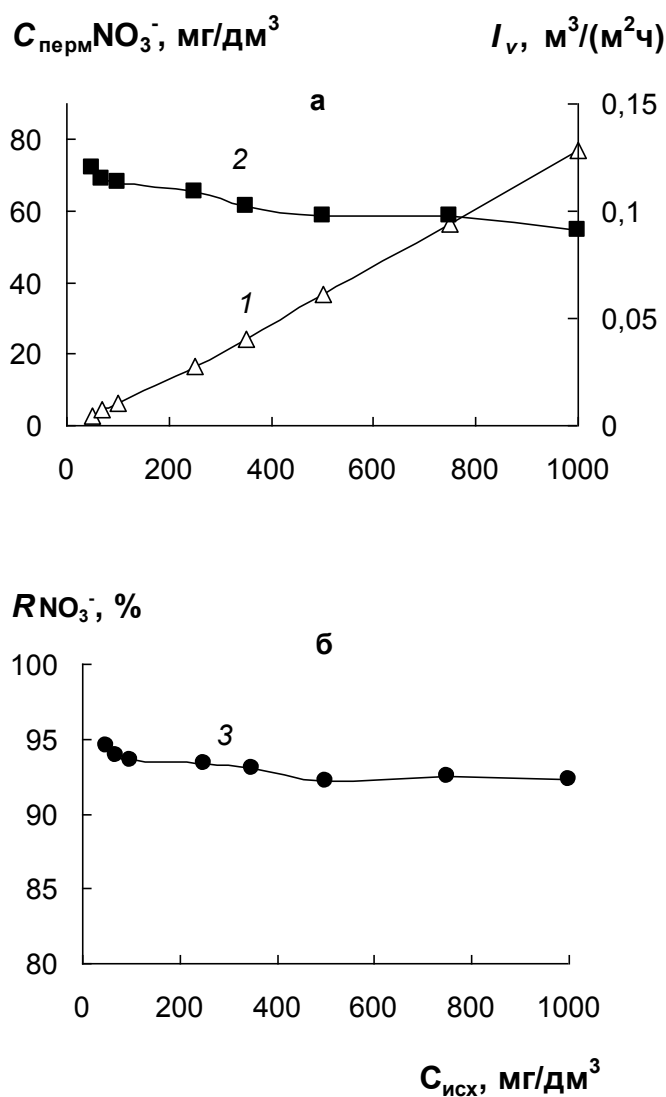


Рисунок 3.2 – Влияние исходной концентрации NO_3^- -ионов на их концентрацию в пермеате (1), удельную производительность мембраны TFC-75F (2) (а) и коэффициент задерживания (3) (б) ($K=70\%$; $P=1,5$ МПа)

На рис. 3.3а представлена зависимость коэффициента задерживания NO_3^- -ионов от коэффициента отбора пермеата при исходных концентрациях от 50 до 1000 мг/дм^3 . Интервал исследованных значений $C_{исх}\text{NO}_3^-$ был выбран

в соответствии с возможным содержанием поллютанта в природных источниках.

Из рисунка 3.3а видно, что с увеличением коэффициента отбора пермеата от 20 до 90% значение $R_{NO_3^-}$ -ионов уменьшалось от 98,9 до 89,9 %. Такое значение $R_{NO_3^-}$ -ионов свидетельствует о целесообразности использования обратноосмотической мембраны рулонного элемента TFC-75F для очистки воды от нитрат-ионов.

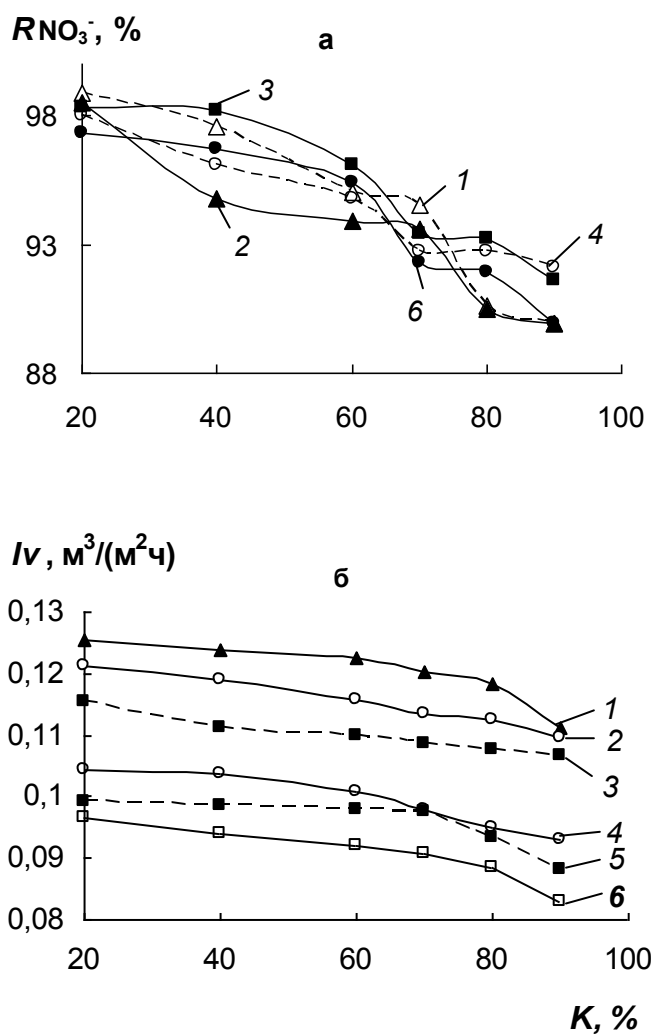


Рисунок 3.3 – Влияние коэффициента отбора пермеата на коэффициент задерживания NO_3^- -ионов (а) и удельную производительность мембраны TFC-75F (б) ($C_{исх}NO_3^-$ – 50 (1), 100 (2), 250 (3), 500 (4), 750 (5), 1000 (6) мг/дм³; $P=1,5$ МПа)

Установлено (рис. 3.3б), что при увеличении исходной концентрации NO_3^- -ионов от 50 до 1000 мг/дм^3 и коэффициента отбора пермеата от 20 до 90 % удельная производительность мембраны снижалась от 0,125 до $0,83 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Наибольшее снижение значения I_v наблюдалось при $C_{\text{исх}}\text{NO}_3^-$ 1000 мг/дм^3 , что связано с влиянием концентрационной поляризации.

На рис. 3.4 показано, что с увеличением коэффициента отбора пермеата от 20 до 90 % и исходной концентрации нитрат-ионов от 50 до 1000 мг/дм^3 содержание последних в пермеате увеличивалось от 0,6 до $101,0 \text{ мг/дм}^3$.

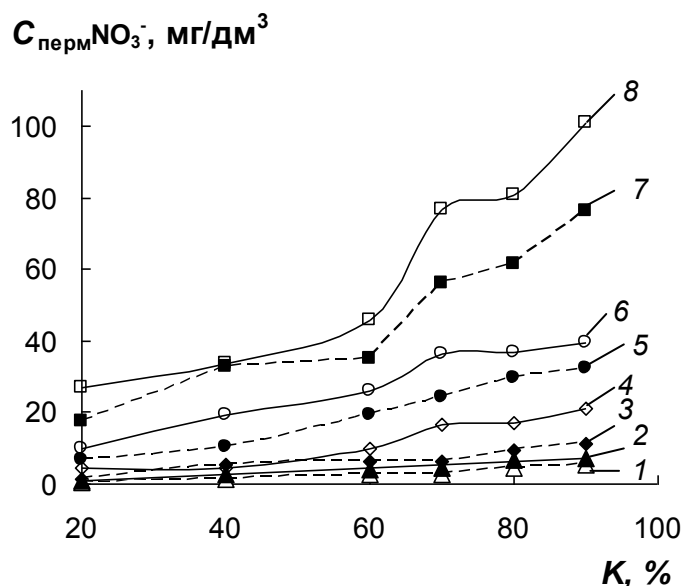


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации NO_3^- -ионов в пермеате от коэффициента его отбора ($C_{\text{исх}}\text{NO}_3^-$ – 50 (1), 70 (2), 100 (3), 250 (4), 350 (5), 500 (6), 750 (7), 1000 (8) мг/дм^3 ; P –1,5 МПа, мембрана TFC-75F)

Представленные данные свидетельствуют о том, что методом обратного осмоса низкого давления с использованием мембраны TFC-75F можно очистить воду от нитрат-ионов до питьевых кондиций при их исходной концентрации $50\text{--}500 \text{ мг/дм}^3$ и коэффициенте отбора пермеата до 90%, и исходной концентрации до 750 и 1000 мг/дм^3 - при значении K соответственно до 60 и 40 %. При исходных концентрациях нитрат-ионов $50\text{--}70 \text{ мг/дм}^3$ и значении K до 80 % их концентрация в очищенной воде снижалась до $4,7 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует токсикологическим показателям

безвредности воды нецентрализованного водоснабжения по нитрат-ионам (5 мг/дм^3) [132].

Результаты исследования нанофильтрационной мембраны ОПМН-П показали (рис. 3.5а, крив. 1), что увеличение нитрат-ионов в исходном растворе от 50 до 350 мг/дм^3 приводило к повышению их концентрации в пермеате от 34 до 245 мг/дм^3 при коэффициенте отбора пермеата 70% и рабочем давлении $1,5 \text{ МПа}$. При этом удельная производительность мембраны изменялась незначительно, что объясняется концентрационной поляризацией (рис. 3.5а, крив. 2).

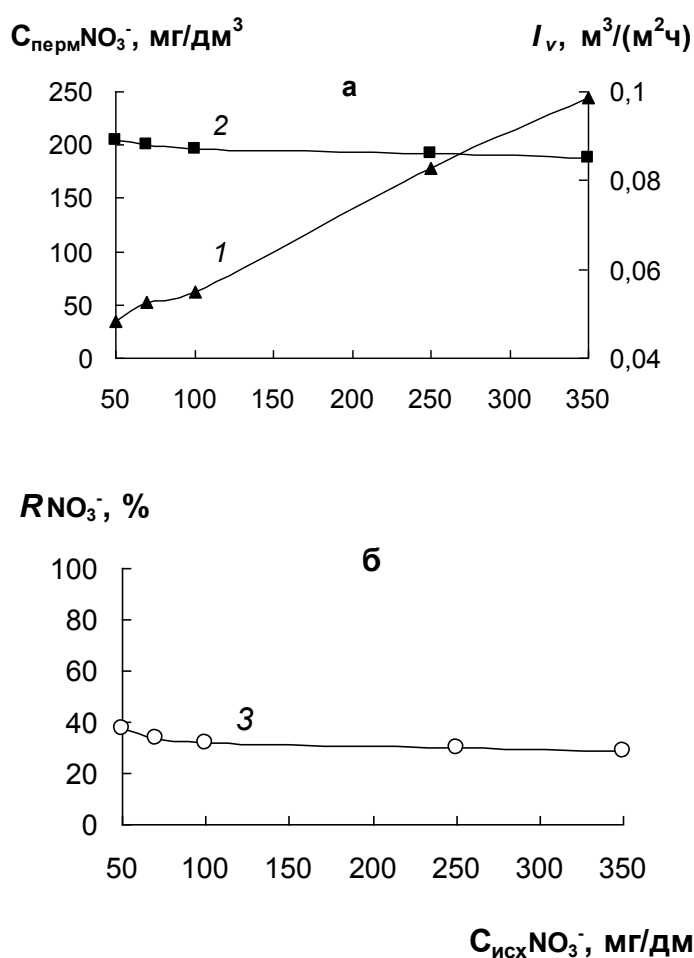


Рисунок 3.5 – Влияние исходной концентрации NO_3^- -ионов на их концентрацию в пермеате (1), удельную производительность мембраны ОПМН-П (2) (а) и коэффициент задерживания (3) (б) ($K=70\%$; $P=1,5 \text{ МПа}$)

Значение коэффициента задерживания нитрат-ионов мембраной ОПМН-П при увеличении их исходной концентрации в растворе снижалось от 37,5 до 28,5 % (рис. 3.5б, крив. 3). Указанные зависимости можно также объяснить влиянием концентрационной поляризации.

Как видно, ПДК по нитрат-ионам в питьевой воде достигалось лишь при их исходной концентрации в воде ≤ 50 мг/дм³, что свидетельствовало о малой эффективности данной мембраны в плане очистки воды от нитрат-ионов и нецелесообразности ее использования в дальнейших исследованиях.

3.2 Влияние концентрации хлорид-ионов на очистку воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления

Так как в природной воде наряду с нитрат-ионами могут содержаться другие компоненты, в частности, хлорид-ионы, то целесообразно было изучить влияние последних на очистку воды от нитрат-ионов.

Показано (рис. 3.7), что при концентрации хлорид-ионов в исходном растворе от 100 до 1000 мг/дм³ коэффициент задерживания нитрат-ионов при различной их исходной концентрации (50 и 250 мг/дм³) уменьшался соответственно от 96,4 до 89,4 % (крив. 1) и от 93,6 до 89,4 % (крив. 1'). Коэффициент задерживания хлорид-ионов изменялся в пределах 97,0–96,4 % (крив. 2) и 97,9–93,3 % (крив. 2'). Близкие значения $R_{NO_3^-}$ и R_{Cl^-} обусловлены их одинаковым электрическим зарядом.

Данные рис. 3.8 показывают, что с увеличением концентрации хлорид-ионов в исходном растворе от 100 до 1000 мг/дм³ коэффициент задерживания нитрат-ионов при их исходной концентрации 50 и 250 мг/дм³ уменьшался соответственно от 96,4 до 89,4 % (крив. 1) и от 93,6 до 89,4 % (крив. 1'), производительность мембраны при этом также уменьшалась соответственно от 0,125 до 0,110 и от 0,099 до 0,086 м³/м²ч. Значение R_{Cl^-} при этом практически не менялось. Очевидно, уменьшение коэффициента

задерживаания нитрат-ионов мембраной TFC-75F в присутствии хлорид-ионов может быть обусловлено увеличением вклада диффузионного массопереноса через мембрану.

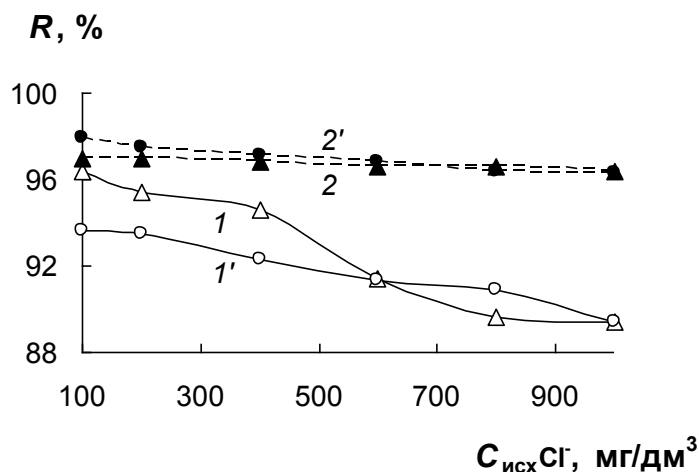


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента задерживания NO_3^- (1, 1') и Cl^- -ионов (2, 2') от $C_{исх} Cl^-$ ($C_{исх} NO_3^-$ – 50 (1, 2) и 250 (1', 2') мг/дм³; $K=70\%$; $P=2,0$ МПа, мембрана TFC-75F)

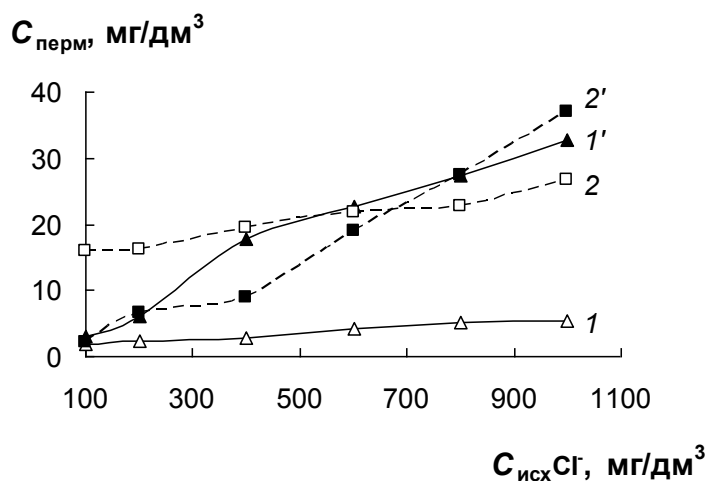


Рисунок 3.8 – Влияние $C_{исх} Cl^-$ на концентрацию в пермеате NO_3^- (1, 2) и Cl^- -ионов (1', 2') ($C_{исх} NO_3^-$ – 50 (1, 1') и 250 (2, 2') мг/дм³; $K=70\%$; $P=2,0$ МПа, мембрана TFC-75F)

При исходной концентрации нитрат-ионов 50 и 250 мг/дм³ увеличение исходной концентрации хлорид-ионов от 100 до 1000 мг/дм³ снижало значение I_v мембраны соответственно от 0,125 до 0,110 м³/м²ч (рис. 3.9, крив. 1) и от 0,099 до 0,086 м³/м²ч (крив. 2).

Представленные на рис. 3.7–3.9 зависимости можно объяснить влиянием концентрационной поляризации мембраны.

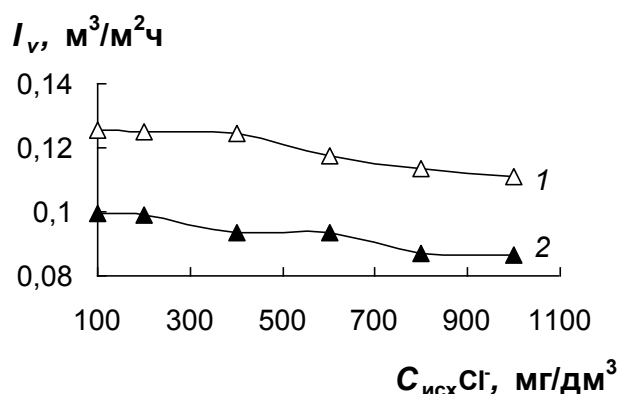


Рисунок 3.9 – Зависимость удельной производительности мембраны TFC-75F от исходной концентрации Cl⁻-ионов ($C_{исх} NO_3^-$ – 50 (1) и 250 (2) мг/дм³; K –70 %; P –2,0 МПа)

3.3 Влияние концентрации сульфат-ионов на очистку воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления

Известно, что селективность обратноосмотических мембран к SO_4^{2-} -более высокая чем к Cl^- -ионам, поэтому целесообразно было изучить возможности мембраны TFC-75F по отношению к сульфат-ионам для достижения ПДК по этим ионам.

При введении в исходный раствор сульфат-ионов в количестве от 550 до 1500 мг/дм³, коэффициент задерживания $R NO_3^-$ уменьшался от 91,2 до 83,7 % (крив. 1), а значение $R SO_4^{2-}$ практически не изменялось и составляло 98,8–99,5 % (крив. 2), при этом удельная производительность мембраны

снижалась от 0,082 до 0,075 м³/(м²·ч) (рис. 3.10, крив. 3). Более высокое значение $R_{SO_4^{2-}}$ по сравнению с NO_3^- -ионами связано с большим электрическим зарядом SO_4^{2-} -ионов. Как показывает сравнение рис. 3.7 и 3.10, SO_4^{2-} -ионы в значительной мере, чем Cl^- -ионы снижали значение $R_{NO_3^-}$. Это может быть вызвано конкурирующим переносом ионов через обратноосмотическую мембрану, поскольку известно, например, что добавление в раствор соли, менее проницаемой через обратноосмотическую мембрану, способствует усилению проникновения через нее более проницаемой соли [67].

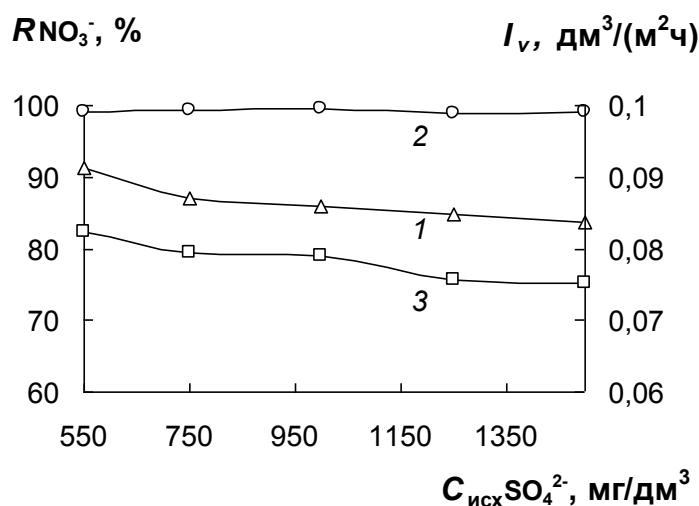


Рисунок 3.10 – Влияние $C_{исх} SO_4^{2-}$ на коэффициент задерживания NO_3^- (1) и SO_4^{2-} -ионов (2), а также удельную производительность (3) мембраны TFC-75F ($C_{исх} NO_3^- = 250$ мг/дм³; $K=70$ %; $P=2,0$ МПа)

На рис. 3.11 показано, что при увеличении концентрации сульфат-ионов в исходном растворе от 550 до 1500 мг/дм³ содержание NO_3^- -ионов в пермеате увеличивалось от 22,0 до 40,8 мг/дм³ (крив. 1), а количество SO_4^{2-} -ионов в пермеате изменялось в диапазоне от 5,0 до 14,5 мг/дм³ (крив. 2), что не превышало ПДК для питьевой воды [11].

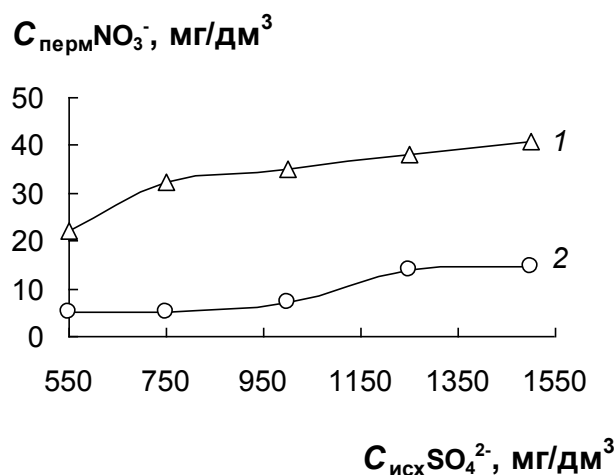


Рисунок 3.11 – Влияние $C_{исх} SO_4^{2-}$ на концентрацию в пермеате NO_3^- (1) и SO_4^{2-} -ионов (2) (мембрана TFC-75F; $C_{исх} NO_3^-$ –250 мг/дм³; K –70 %; P –2,0 МПа)

При очистке модельного раствора смеси NO_3^- -, Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в соотношении, близком к природной солоноватой воде, исследуемая мембрана проявляла примерно те же значения R этих ионов (табл. 3.1), что и в предыдущих экспериментах (рис. 3.7 и 3.10). Как видно из табл. 3.1, содержание NO_3^- -, Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в пермеате в обоих экспериментах соответствовало ПДК для питьевой воды, за исключением нитрат-ионов во втором случае.

Таблица 3.1 – Параметры, полученные при очистке имитата природной солоноватой воды, содержащей нитрат-, хлорид- и сульфат-ионы, мембраной TFC-75F (P –2 МПа, K –70 %)

№ п/п	Наименование иона	$C_{исх}$ мг/дм ³	$C_{перм}$ мг/дм ³	R , %	I_v , м ³ /(м ² ч)
1	NO_3^-	250	33,7	86,5	0,062
	Cl^-	750	20,6	97,3	
	SO_4^{2-}	1250	≤5	99,6	
2	NO_3^-	250	60	76	0,058
	Cl^-	1000	30,1	96,9	
	SO_4^{2-}	1500	≤5	99,7	

Также проводили исследования процесса удаления нитрат-ионов из имитата №1 природной воды (табл. 1) на экспериментальной установке рулонного типа производительностью до 15 $\text{дм}^3/\text{час}$, в которой использовали мембрану TFC-75F; рабочее давление в установке создавали насосом и контролировали манометром с точностью $\pm 0,5$ МПа.

На рис. 3.12а (крив. 1, 2) показано, что концентрация нитрат-ионов и хлорид-ионов в пермеате увеличивалась соответственно от 35,3 до 61 и от 23,1 до 39,9 $\text{мг}/\text{дм}^3$ с повышением рабочего давления до 1,3 МПа. При этом концентрация сульфат-ионов (рис. 3.12а, крив. 3) изменялась в интервале от 5 до 9 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Увеличение давления свыше 1,3 МПа уменьшало значение R NO_3^- -ионов (рис. 3.12б). Очевидно, в этих условиях повышалось влияние концентрационной поляризации мембраны. В связи с полученными результатами рекомендовано использовать в установке рулонного типа рабочее давление $\sim 1,3$ МПа.

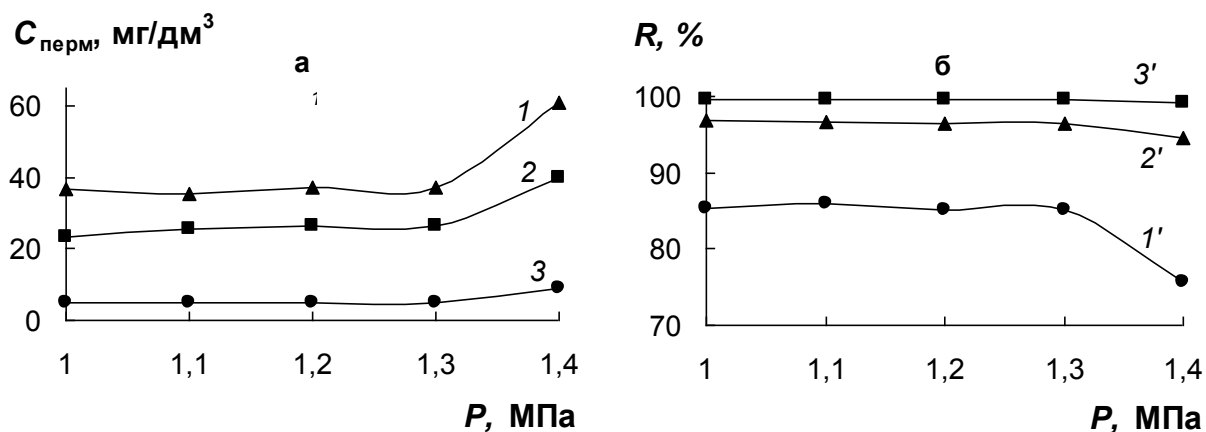


Рисунок 3.12 – Зависимость концентрации NO_3^- (1), Cl^- (2) и SO_4^{2-} -ионов (3) в пермеате (а) и коэффициента задерживания NO_3^- (1'), Cl^- (2') и SO_4^{2-} -ионов (3') (б) от рабочего давления ($C_{\text{исх}} \text{NO}_3^-$ - 250 $\text{мг}/\text{дм}^3$; Cl^- - 750 $\text{мг}/\text{дм}^3$ и SO_4^{2-} - 1250 $\text{мг}/\text{дм}^3$; K -70 %; экспериментальная рулонная установка с мембраной TFC-75F)

Выводы к разделу 3

Изучены основные физико-химические закономерности процесса очистки модельных нитратсодержащих вод обратным осмосом низкого давления в лабораторных условиях. Показана более высокая эффективность этого процесса (коэффициент задерживания R нитрат-ионов может достигать 98,9 %) по сравнению с нанофильтрацией (до 37,5 %). Определены параметры процесса очистки нитратсодержащих вод обратным осмосом (рабочее давление, степень отбора пермеата), требуемые для достижения норм ПДК нитрат-ионов в питьевой воде, при различной их концентрации в исходной воде.

Показано, что при помощи обратноосмотической мембраны TFC-75F можно очистить до питьевых кондиций воду от нитрат-ионов в интервале их исходных концентраций 50-500 мг/дм³ при отборе пермеата до 90% и в интервале 750 и 1000 мг/дм³ при отборе пермеата соответственно до 60 и 40 %. Определены условия (исходная концентрация нитрат-ионов до 70 мг/дм³ и коэффициент отбора пермеата до 80 %), при которых использование этой мембраны позволяет очистить воду от нитрат-ионов до 4,7 мг/дм³, что соответствует токсикологическим показателям безвредности воды нецентрализованного водоснабжения. Показано, что с увеличением исходной концентрации нитрат-ионов и коэффициента отбора пермеата снижалась удельная производительность мембраны в результате усиления влияния концентрационной поляризации.

Установлено отрицательное влияние на параметры исследуемого процесса наличия в воде других анионов, в частности, хлорид- (100–1000 мг/дм³) и сульфат-ионов (550–1500 мг/дм³), при этом коэффициент задерживания нитрат-ионов составлял соответственно 93,6–89,4 и 91,2–83,7 %. В этих условиях исследуемая мембрана задерживала также хлорид- и сульфат-ионы соответственно на 97,9–93,3 и 99,5–98,8%. Наблюдаемое ухудшение задерживающей способности мембраны по отношению к нитрат-

ионам вызвано как конкурирующим переносом через нее ионов, так и влиянием концентрационной поляризации.

Сделан вывод о целесообразности использования метода обратного осмоса низкого давления, реализованном на мембране TFC-75F, для очистки нитратсодержащих вод с целью получения питьевой воды.

РАЗДЕЛ 4

ОЧИСТКА СОЛОНОВАТЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ НИТРАТ-ИОНОВ ОБРАТНЫМ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ РУЛОННОГО ТИПА

Основные физико-химические закономерности процесса очистки воды от нитрат-ионов методом обратного осмоса низкого давления были апробированы при очистке реальных нитратсодержащих подземных вод на опытно-промышленных обратноосмотических установках рулонного типа, изготовленных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины.

Для исследований использовали подземные нитратсодержащие воды из источников на территории Свято-Вознесенского (Флоровского) женского монастыря (г. Киев, ул. Фроловская, 6/8) и с. Крюковщина (Киево-Святошинский район, Киевская область) (табл. 4.1). Как видно из этой таблицы, представленные воды не соответствовали нормам на питьевую воду по нитрат-ионам, сухому остатку и другим показателям.

Для снижения мутности до ПДК исходную воду предварительно очищали с помощью микрофльтрационных трубчатых керамических мембран из глинистых минералов, разработанных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины. Такие мембраны отличаются от полимерных большей прочностью, стойкостью к давлению, температуре, агрессивным средам, простотой регенерации обратным потоком фильтрата и более длительным сроком эксплуатации.

Исследования проводили на опытно-промышленных обратноосмотических установках рулонного типа с рециркуляцией воды производительностью до 15 и 40 $\text{дм}^3/\text{ч}$, изготовленных на основе мембран рулонных элементов марок соответственно TFC-75F и ESPA1-4040. Рабочее давление создавали насосами и контролировали манометрами с точностью $\pm 0,05$ МПа. Схемы и общий вид этих установок представлены в разделе 2. Они относятся к локальным установкам и предназначены для обеспечения

населения качественной питьевой водой в бытовых условиях. Выбор этого типа обратноосмотических установок для проведения испытаний обусловлен их наиболее широким использованием на практике.

Таблица 4.1 – Показатели химического состава подземных вод из источников: 1 – с. Крюковщина; 2 – Свято-Вознесенский (Флоровский) женский монастырь

Наименование показателей	Результаты измерений, вода до очистки		Требования, не более	
			СанПиН 2.2.4-171-10	ДСТУ 7525:2014 [133]
	источник 1	источник 2		
Органолептические показатели				
Мутность, мг/дм ³	0,5	0,7	0,3	0,3
Общие показатели				
рН	6,9	6,4	6,5–8,5	6,5–8,5
Сухой остаток, мг/дм ³	1578	1613	1000 (200–500)	1000 (200–500)
Жесткость, мг-экв/дм ³	8,5	10	7,0 (1,5–7,0)	7,0 (1,5–7)
Окисляемость перманганатная, мг О ₂ /дм ³	2,3	9,2	5,0	0,75
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	5,8	8,0	6,5 (0,5–6,5)	6,5 (0,5–6,5)
Неорганические показатели				
Железо (общ.), мг/дм ³	<0,005	0,008	0,2	0,2 (отсутствие)
Марганец, мг/дм ³	0,002	0,25	0,05	0,05 (отсутствие)
Цинк, мг/дм ³	<0,08	<0,08	1,0	1,0 (отсутствие)
Нитрат-ионы, мг/дм ³	255	75	50	50 (5)
Хлорид-ионы, мг/дм ³	293	313	250	250 (150)
Сульфат-ионы, мг/дм ³	368	440	250	250 (150)

4.1 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды с. Крюковщина Киево-Святошинского района Киевской области (установка производительностью до 15 дм³/ч)

Параметры исходной подземной воды (источник 1), использованной в этих экспериментах, приведены в табл. 4.1. Исходя из полученных данных (рис. 4.1, крив.1), коэффициент задерживания нитрат-ионов обратноосмотической мембраной низкого давления TFC-75F увеличивался от 90,5 до 95,1 с повышением рабочего давления от 0,3 до 0,9 МПа. Дальнейшее увеличение давления несколько уменьшало значение R , что можно объяснить влиянием концентрационной поляризации мембраны. При этом концентрация NO_3^- -ионов в пермеате уменьшалась до 12,5 мг/дм³ при 0,9 МПа, а затем увеличивалась до 24 мг/дм³ (рис. 4.1, крив. 2). В связи с полученными результатами в качестве рабочего было рекомендовано давление 0,8–1,0 МПа.

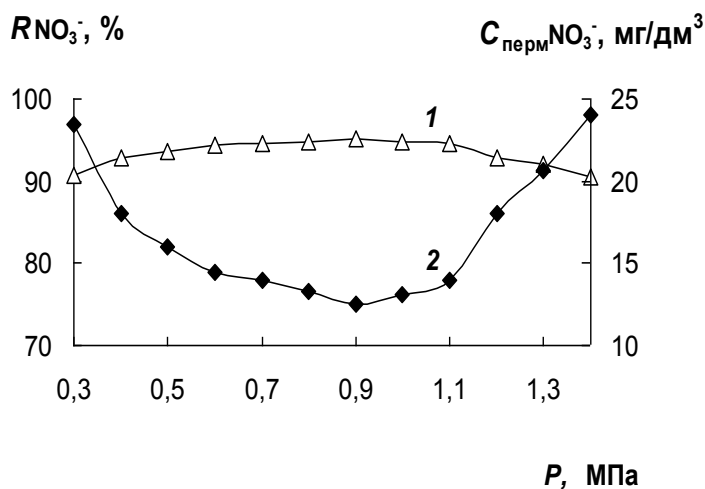


Рисунок 4.1 – Зависимость коэффициента задерживания NO_3^- -ионов (1) и их концентрации в пермеате (2) от рабочего давления

Увеличение рабочего давления от 0,3 до 1,3 МПа (рис. 4.2) повышало производительность установки (Q) по пермеату, что вызвано увеличением движущей силы процесса. При этом производительность установки по концентрату снижалась от 30,24 до 4,44 дм³/ч.

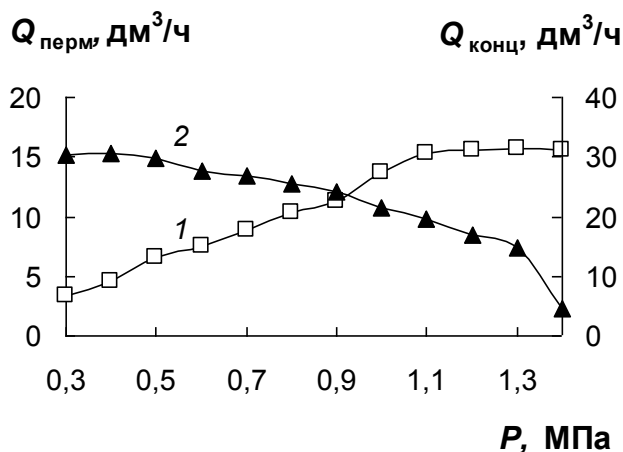


Рисунок 4.2 – Зависимость производительности установки по пермеату (1) и концентрату (2) от рабочего давления

Хотя увеличение коэффициента отбора пермеата от 20 до 80 % увеличивало концентрацию в нем нитрат-ионов от 16 до 23,2 мг/дм³ (рис. 4.3), содержание последних в пермеате соответствовало их ПДК для питьевой воды [11]. Следует также отметить, что в этих условиях нормам ПДК для питьевой воды соответствовало содержание в пермеате других ионов и его общее солесодержание.

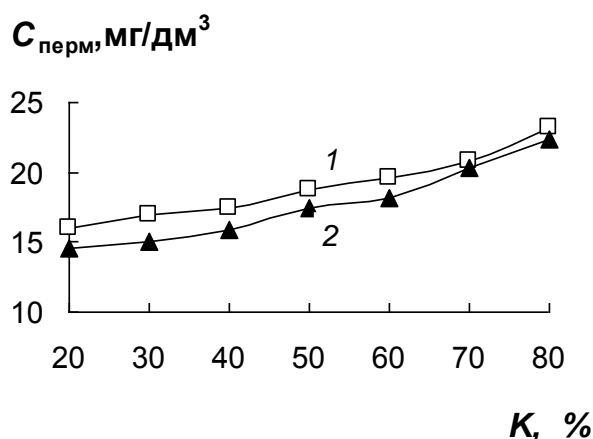


Рисунок 4.3 – Зависимость концентрации NO_3^- (1) и Cl^- -ионов (2) в пермеате от коэффициента его отбора ($P=1,0$ МПа)

Таким образом испытание установки рулонного типа с мембраной TFC 75F в условиях очистки указанной нитратсодержащей воды показало

высокие результаты и свидетельствовало о целесообразности ее применения на практике.

4.2 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды из источника на территории Свято-Вознесенского (Флоровского) женского монастыря (производительность установки до 15 дм³/ч)

При исходной концентрации NO_3^- -ионов 75 мг/дм³ в этой подземной воде коэффициент задерживания NO_3^- -ионов обратноосмотической мембраной TFC-75F увеличивался от 86,3 до 91,7 %, а концентрация нитрат-ионов в пермеате уменьшалась от 10,3 до 6,2 мг/дм³ с повышением рабочего давления от 0,3 до 0,8 МПа (рис. 4.4, соответственно крив.1 и 2). Дальнейшее увеличение давления до 1,3 МПа несколько уменьшало значение R (до 89,5 %) и увеличивало $C_{\text{перм}}\text{NO}_3^-$ до 7,9 мг/дм³, что можно объяснить влиянием концентрационной поляризации мембраны. В данных условиях рекомендовано в качестве рабочего применять давление 0,8–1,0 МПа.

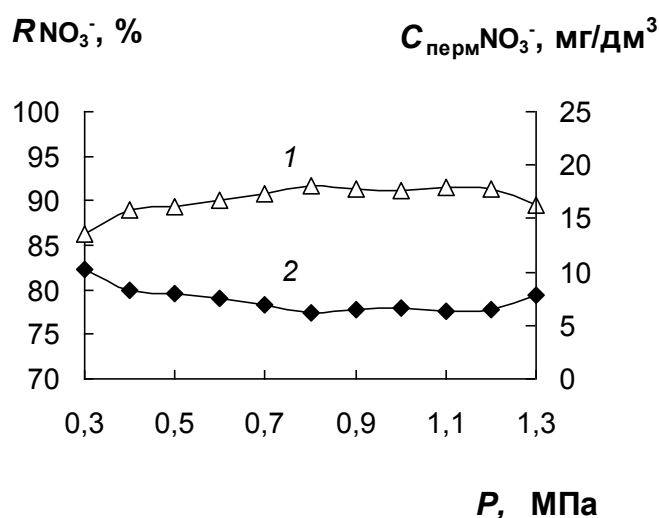


Рисунок 4.4 – Влияние рабочего давления на коэффициент задерживания NO_3^- -ионов (1) и их концентрацию в пермеате (2)

Из рис. 4.5 видно, что при увеличении рабочего давления от 0,3 до 1,3 МПа производительность установки по пермеату увеличивалась от 2,88 до 15,36 $\text{дм}^3/\text{ч}$, а производительность по концентрату уменьшалась от 35,1 до 15,36 $\text{дм}^3/\text{ч}$ (соответственно крив. 1 и 2), что связано с увеличением движущей силы процесса.

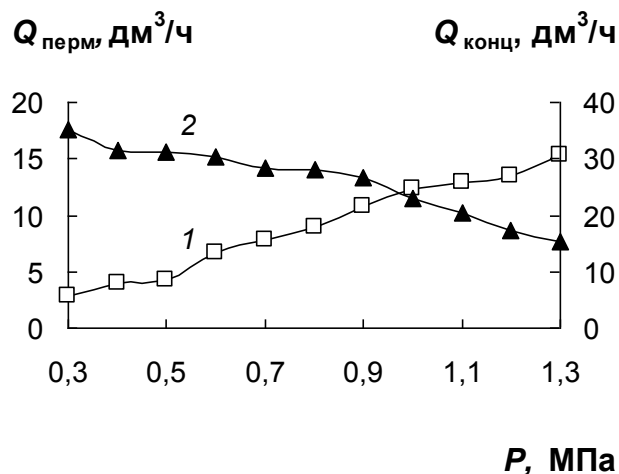


Рисунок 4.5 – Влияние рабочего давления на производительность установки по пермеату (1) и концентрату (2)

Увеличение степени отбора пермеата от 20 до 80 % позволяло получить пермеат с концентрацией нитрат-ионов 6,6–10,4 $\text{мг}/\text{дм}^3$ (рис. 4.6), что соответствовало качеству питьевой воды и возможности применения установки рулонного типа на основе мембраны TFC-75F для очистки воды от нитрат-ионов.

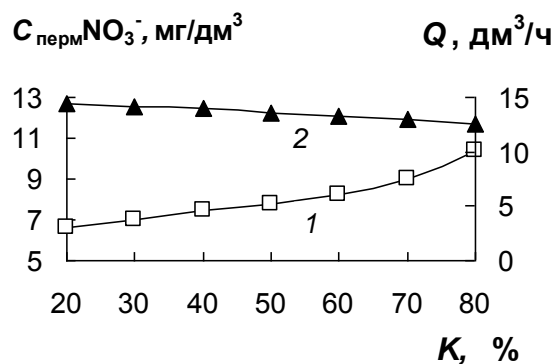


Рисунок 4.6 – Зависимость концентрации NO_3^- -ионов в пермеате (1) и производительности установки (2) от коэффициента отбора пермеата ($P=1,0$ МПа)

Проведение ресурсных испытаний опытно-промышленной установки показало стабильную очистку воды от нитрат-ионов на протяжении 49 часов (рис. 4.7).

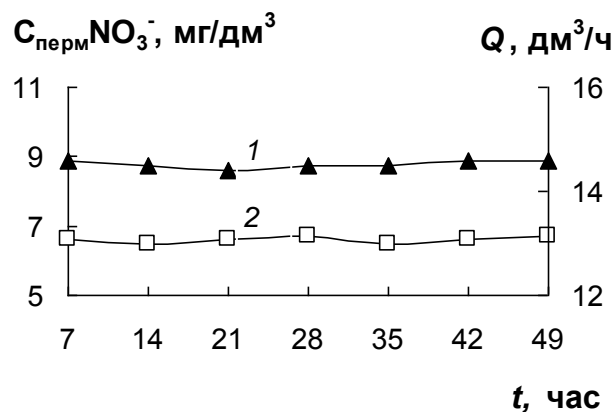


Рисунок 4.7 – Зависимость концентрации NO_3^- -ионов в пермеате (1) и производительности установки (2) от длительности ее эксплуатации

4.3 Исследование эффективности процесса очистки подземной воды с. Крюковщина Киево-Святошинского района Киевской области (установка производительностью до 40 дм³/ч)

При исходной концентрации NO_3^- -ионов 255 мг/дм³ в этой подземной воде коэффициент задерживания NO_3^- -ионов обратноосмотической мембраной рулонного типа марки ESPA1-4040 изменялся от 91,4 до 87,3 % с повышением рабочего давления от 0,3 до 0,7 МПа (рис.4.8, крив.1). Это объясняется тем, что с увеличением значения P производительность мембраны повышалась, а при этом увеличивалась степень концентрирования, в связи с чем и усиливалась концентрационная поляризация, что и приводило к уменьшению коэффициента задерживания. При этом концентрация NO_3^- -ионов в пермеате практически линейно возрастала от 22 до 32,5 мг/дм³ (рис.4.8, крив.2) и соответствовала ПДК этих ионов в питьевой воде [11].

Из рис. 4.9 видно, что с увеличением рабочего давления от 0,3 до 0,7 МПа производительность установки по пермеату увеличивалась от 10,32 до 39,36 $\text{дм}^3/\text{час}$ и уменьшалась по концентрату от 51,48 до 16,8 $\text{дм}^3/\text{час}$, что связано с увеличением движущей силы процесса.

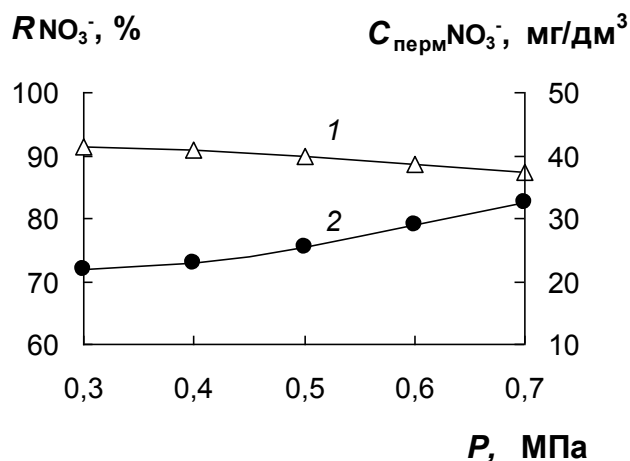


Рисунок 4.8 – Зависимость коэффициента задерживания NO_3^- -ионов (1) и их концентрации в пермеате (2) от рабочего давления

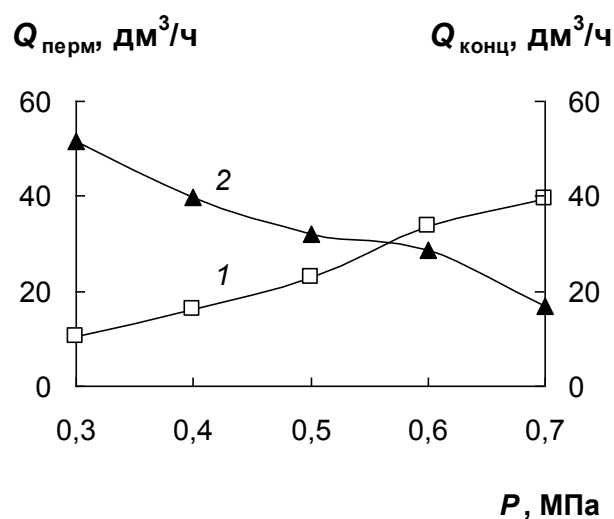


Рисунок 4.9 – Изменение производительности установки по пермеату (1) и концентрату (2) от рабочего давления

Увеличение степени отбора пермеата от 20 до 70 % (рис. 4.10) приводило к увеличению концентрации нитрат-ионов в пермеате от 36 до 41,5 $\text{мг}/\text{дм}^3$, однако это значение не превышало их ПДК в питьевой воде [11].

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования установки на основе мембранного модуля ESPA1-4040 для очистки природной воды от нитрат-ионов.

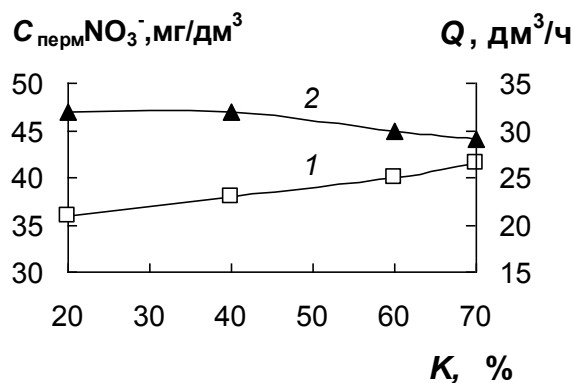


Рисунок 4.10 – Зависимость концентрации NO₃⁻-ионов в пермеате (1) и производительности установки от коэффициента отбора пермеата (P=0,5 МПа)

Выводы к разделу 4

Проведены испытания опытно-промышленных обратноосмотических установок рулонного типа, изготовленных в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, для очистки подземных нитратсодержащих вод.

Показана высокая эффективность очистки реальных подземных вод от нитрат-ионов с использованием данных установок с мембранами рулонных элементов TFC- 75F и ESPA1-4040 производительностью до 15 и 40 дм³/ч. При очистке подземных вод с содержанием нитрат-ионов 75 и 255 мг/дм³ были достигнуты ПДК нитрат-ионов (концентрация в очищенной воде соответственно 6,2 и 12,5 мг/дм³), а также других ионов и общего содержания солей в воде. Также определены рабочие параметры (P, R, I_v) процесса очистки солоноватых подземных вод.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности очистки природных нитратсодержащих вод в промышленных условиях обратным осмосом низкого давления и могут быть использованы для прогнозирования качества пермеатов по содержанию нитрат-ионов в зависимости от состава исходной воды и условий обработки.

РАЗДЕЛ 5

ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ НИТРАТ-ИОНОВ В МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

В настоящее время метод электродиализа, который ранее широко применялся для обессоливания минерализованных вод, в том числе и для очистки воды от нитрат-ионов [117], потеснен из этой области другим более эффективным и экономичным мембранным методом – обратным осмосом [134–136]. Однако, это не дает оснований утверждать об окончательной потере научной и практической значимости электродиализа. Как показал анализ научно-технической литературы, в настоящее время этот метод находит все большее применение в технологии комплексной переработки минерализованных вод в сочетании с другими методами водоочистки, в том числе и с обратным осмосом [137, 138]. Для решения этой задачи электродиализ подвергают глубокому и всестороннему усовершенствованию.

Так, в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины разработан электродиализатор-концентратор, который позволяет обессоливать минерализованные воды при глубоком концентрировании рассолов без образования осадков на ионообменных мембранах [128, 129]. Это достигается отсутствием подачи исходной воды в рассольные камеры, а также исключением взаимодействия в них, например, Ca^{2+} - и SO_4^{2-} -ионов, которые могут в виде гипса откладываться на мембранах и ухудшать их работу.

Цель настоящей работы заключалась в определении основных физико-химических закономерностей электродиализного процесса очистки воды от нитрат-ионов и их глубоким концентрированием в виде минеральных удобрений с использованием лабораторного электродиализатора-концентратора, разработанного в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, схема которого представлена на рис. 2.11.

5.1 Очистка модельных растворов нитрат-ионов и их глубокое концентрирование в виде минерального удобрения нитрата калия

Для решения этой задачи [139] в электродиализаторе-концентраторе в качестве вспомогательного раствора (камера обессоливания 4, рис. 2.11) использовали раствор соли KCl.

Исследования проводили на модельном растворе нитрата натрия объемом 2 дм³, в котором концентрация нитрат-ионов составляла 2 г/дм³ (0,032 г-экв/дм³). Также применяли 2 дм³ вспомогательного раствора хлорида калия с концентрацией хлорид-ионов 2 г/дм³ (0,056 г-экв/дм³). Растворы подавали насосами в электродиализатор в проточно-рециркуляционном режиме. В камеры обессоливания 2 (рис. 2.11) подавали 2 дм³ модельного раствора нитрата натрия, а в камеру обессоливания 4 и электродные камеры – по 1 дм³ раствора нитрата натрия.

В ходе экспериментов вначале была определена рабочая плотность тока (i), необходимая для осуществления процесса электродиализа. Результаты экспериментов, проведенных на модельных растворах солей NaNO₃ и KCl в течении 50 мин при различных плотностях тока в интервале 0,75–1,5 А/дм², представлены на рис. 5.1. Как видно из рисунка, с повышением значения i концентрация NO₃⁻- и Cl⁻-ионов в рассолах вначале возрастала в связи с увеличением движущей силы процесса, а затем достигала практически постоянных значений (соответственно крив. 1 и 2), что можно объяснить повышением осмотического переноса воды через ионитовые мембраны из дилуатных камер в рассольные и диффузии ионов в обратном направлении.

Массовая концентрация NO₃⁻-ионов (132,5–153,0 г/дм³) (крив. 1) в рассолах была более высокой по сравнению с концентрацией Cl⁻-ионов (64,3–84,8 г/дм³) (крив. 2), эквивалентные концентрации данных ионов составляли соответственно 2,1–2,5 и 1,8–2,4 г-экв/дм³ (крив. 1', 2'). Это различие обусловлено очевидно, меньшим электроосмотическим переносом

нитратных растворов. Действительно, как видно из таблицы 5.1, для хлоридных растворов наблюдалась более высокая производительность по рассолу, чем для нитратных, так как хлорид-ион переносит больший объем воды в своей гидратной оболочке и тем самым разбавляет рассол. Более высокое значение выхода по току (η) Cl^- -ионов связано с большей исходной концентрацией ($0,056 \text{ г-экв/дм}^3$) по сравнению с концентрацией NO_3^- -ионов ($0,032 \text{ г-экв/дм}^3$). С увеличением плотности тока концентрация NO_3^- - и Cl^- -ионов в обессоленных растворах (дилуатах) уменьшалась и составляла соответственно $0,76\text{--}0,13$ и $1,27\text{--}0,78 \text{ г/дм}^3$, что вызвано увеличением движущей силы процесса. При плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ (рис. 5.1) концентрация нитрат-ионов в рассоле составляла $138,6 \text{ г/дм}^3$, при $1,25 \text{ А/дм}^2$ – $150,0 \text{ г/дм}^3$, а при $1,5 \text{ А/дм}^2$ – $153,0 \text{ г/дм}^3$. На основании полученных результатов для очистки растворов от NO_3^- -ионов и их концентрирования электродиализом была выбрана рабочая плотность тока $1,25 \text{ А/дм}^2$.

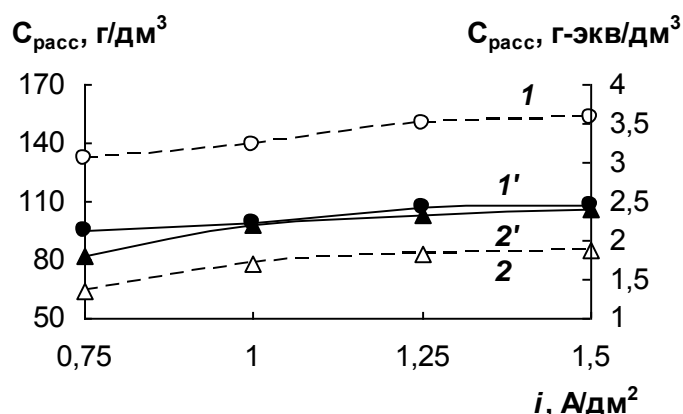


Рисунок 5.1 – Влияние плотности тока на концентрирование NO_3^- - и Cl^- -ионов в рассолах в процессе электродиализа (1, 1' и 2, 2' – концентрация соответственно NO_3^- - и Cl^- -ионов; 1, 2 и 1', 2' – концентрация соответственно массовая и эквивалентная)

Как видно из рис. 5.2а, с увеличением концентрации от $1,25$ до $2,5 \text{ г/дм}^3$ NO_3^- -ионов в исходном растворе и Cl^- -ионов во вспомогательном растворе при плотности тока $1,25 \text{ А/дм}^2$ и длительности эксперимента 40 мин, происходило повышение концентрации этих ионов в рассолах

соответственно от 128 до 148 и от 76,0 до 84,3 г/дм³ (крив. 1, 2), а в дилюатах соответственно от 0,1 до 0,78 и от 0,52 до 1,35 г/дм³. Большее значение η Cl⁻-ионов связано с более высокой их исходной эквивалентной концентрацией, чем NO₃⁻-ионов.

Таблица 5.1 – Зависимость значений η , Q и U от i при электродиализе растворов с исходной концентрацией NO₃⁻- и Cl⁻-ионов 2 г/дм³ в течении 50 мин

№ п/п	i , А/дм ²	η NO ₃ ⁻ , %	η Cl ⁻ , %	Q , см ³ /(дм ² ·ч)		U , В
				рассол KNO ₃	рассол NaCl	
1	0,75	68,7	77,4	9,0	12,0	6–14
2	1,00	61,1	77,2	10,2	13,2	9–30
3	1,25	56,1	67,0	10,8	13,8	15–51
4	1,5	56,0	61,4	12,0	14,4	23–70

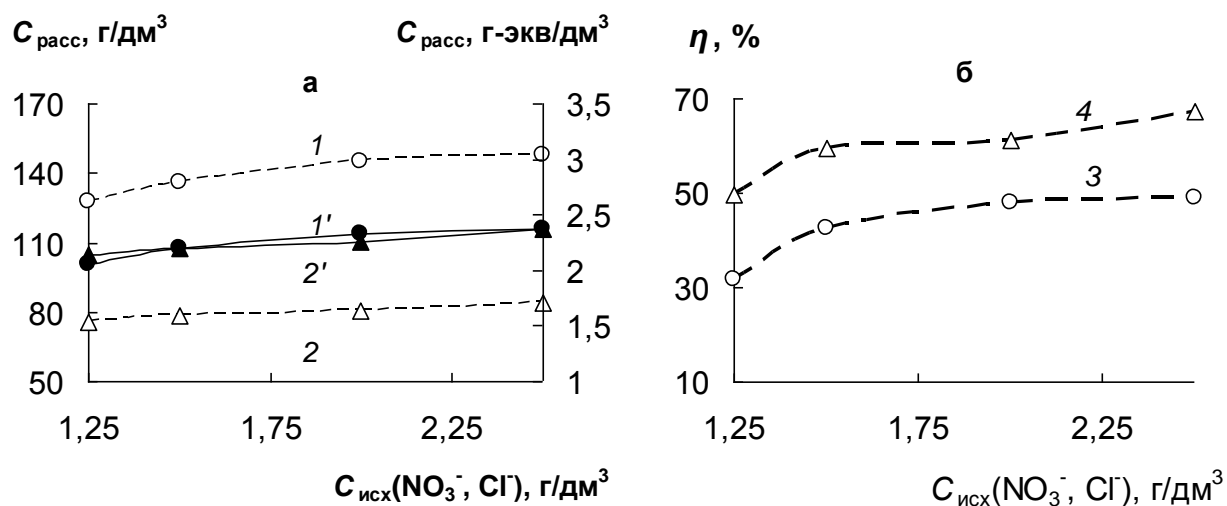


Рисунок 5.2 – Влияние концентраций NO₃⁻- и Cl⁻-ионов в растворах на процесс электродиализа (1, 1' и 2, 2' – концентрация в рассоле соответственно NO₃⁻- и Cl⁻-ионов (а); 1, 2 и 1', 2' – концентрация соответственно массовая и эквивалентная; 3, 4 – выход по току соответственно NO₃⁻-, Cl⁻-ионов (б))

Так как в природных водах наряду с нитрат-ионами присутствуют другие компоненты, было целесообразно изучить их влияние на процесс очистки воды от нитрат-ионов и их концентрирование электродиализом. В этом качестве нами применялись на модельных растворах распространенные в природной воде Cl^- и SO_4^{2-} -ионы.

Увеличение концентрации Cl^- -ионов от 0,25 до 1,5 г/дм³ в исходном нитратсодержащем растворе с постоянной концентрацией NO_3^- -ионов - 1,5 г/дм³ при плотности тока 1,25 А/дм² и длительности экспериментов 50 мин уменьшало концентрацию нитрат-ионов (рис.5.3, крив. 1, 1') и увеличивало концентрацию хлорид-ионов (крив. 2, 2') в рассоле.

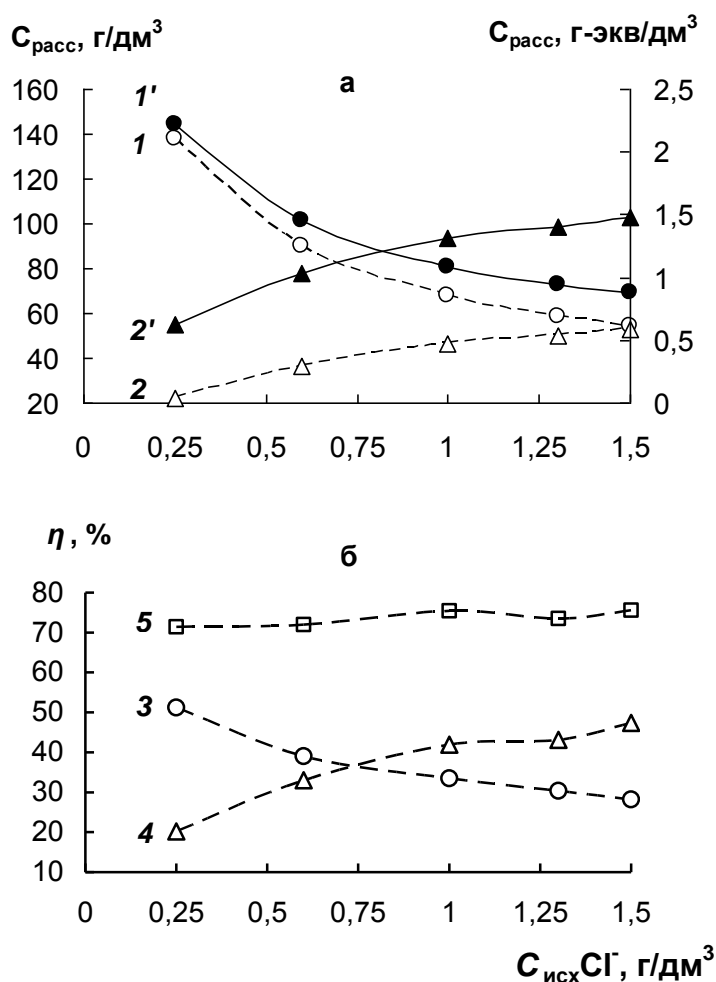


Рисунок 5.3 – Влияние концентрации Cl^- -ионов на концентрирование (а) и выход по току (б) NO_3^- - и Cl^- -ионов (1, 1' и 2, 2' – концентрация в рассоле соответственно NO_3^- - и Cl^- -ионов; 1, 2 и 1', 2' – концентрация соответственно массовая и эквивалентная; 3, 4, 5 - соответственно NO_3^- -, Cl^- -ионов и общий, %)

Наблюдаемые зависимости можно объяснить конкурирующим влиянием Cl^- на перенос NO_3^- -ионов через анионитовую мембрану, что отрицательно влияет на очистку и глубокое концентрирование нитрат-ионов. Концентрация Cl^- и NO_3^- -ионов в дилюате увеличивалась и составляла при этом соответственно 0,15-0,72 и 0,03-0,76 г/дм³. Уменьшение η NO_3^- -ионов от 51,2 до 28,2 % и увеличение η Cl^- -ионов от 20,2 до 47,4 % также связано с конкурирующим переносом последних, при этом суммарный выход по току (рис. 5.3б, крив. 5) практически не изменялся (71,4–75,6 %).

Как видно из рис. 5.4, концентрация NO_3^- -ионов в рассоле повышалась с увеличением длительности эксперимента. Так, при одинаковой концентрации NO_3^- и Cl^- -ионов в исходном растворе (1,5 г/дм³) и увеличении времени эксперимента от 20 до 110 мин содержание этих ионов в рассоле возрастало соответственно от 53,3 до 57,0 и от 50,0 до 56,7 г/дм³ (рис.5.4, крив. 4 и 4').

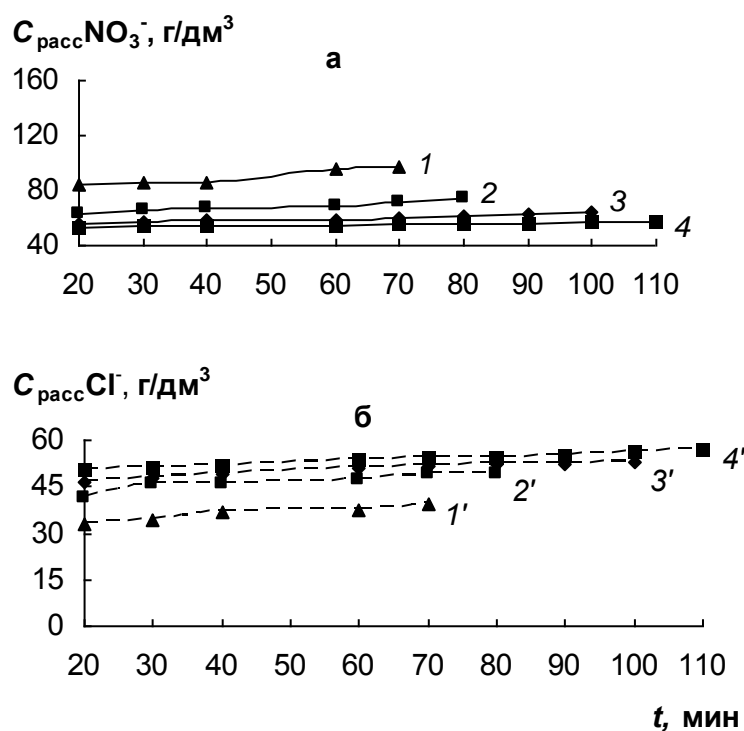


Рисунок 5.4 – Зависимость концентрации NO_3^- - (1, 2, 3, 4) (а) и Cl^- -ионов (1', 2', 3', 4') (б) в рассоле от длительности эксперимента ($C_{\text{исх}}$: NO_3^- – 1,5 г/дм³ и Cl^- – 0,6 (1, 1'), 1,0 (2, 2'), 1,3 (3, 3'), 1,5 (4,4') г/дм³; i – 1,25 А/дм²)

Аналогичные зависимости получены и для меньших концентраций Cl^- -ионов в исходном растворе. Отсюда следует, что глубокое концентрирование рассола электродиализом происходило уже на начальном этапе эксперимента, это связано с тем, что в камеры концентрирования не подавали исходный раствор, тем самым избегая разбавления рассола. Необходимо отметить, что все точки на кривых (рис. 5.4) соответствовали концентрации NO_3^- - и Cl^- -ионов в рассоле в режиме поддержания постоянной плотности тока ($1,25 \text{ А/дм}^2$). При этих условиях концентрация NO_3^- - и Cl^- -ионов в дилуате уменьшилась соответственно от 1,32 до 0,056 г/дм³ и от 1,14 до 0,056 г/дм³. Такие зависимости можно объяснить увеличением количества ионов, прошедших через мембрану, в результате повышения времени действия поля постоянного электрического тока в процессе электродиализа.

Влияние сульфат-ионов на очистку воды от нитрат-ионов и их концентрирование показано на рис. 5.5. Увеличение концентрации SO_4^{2-} -ионов от 0,25 до 1,5 г/дм³ в исходном растворе, содержащем постоянное количество NO_3^- -ионов – 1,5 г/дм³, уменьшало концентрацию и выход по току последних в рассоле соответственно от 117,4 до 68,0 г/дм³ (крив. 1) и от 46,0 до 27,9 % (крив. 3), при этом концентрация и выход по току SO_4^{2-} -ионов увеличивался соответственно от 29 до 70 г/дм³ (крив. 2) и от 19,1 до 41,6 % (крив. 4), при этом суммарный выход практически не изменяется (65,1–69,5 %), что свидетельствует о конкурирующем переносе этих ионов. Концентрация NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов в дилуате при этом увеличивалась и составляла соответственно 0,16–0,89 г/дм³ и 0,05–0,92 г/дм³.

Так как эквивалентная концентрация нитратно-сульфатного раствора была меньше, чем нитратно-хлоридного, поэтому и соответствующие общие выходы по току были меньше, что и показано на рис. 5.3б и 5.5б.

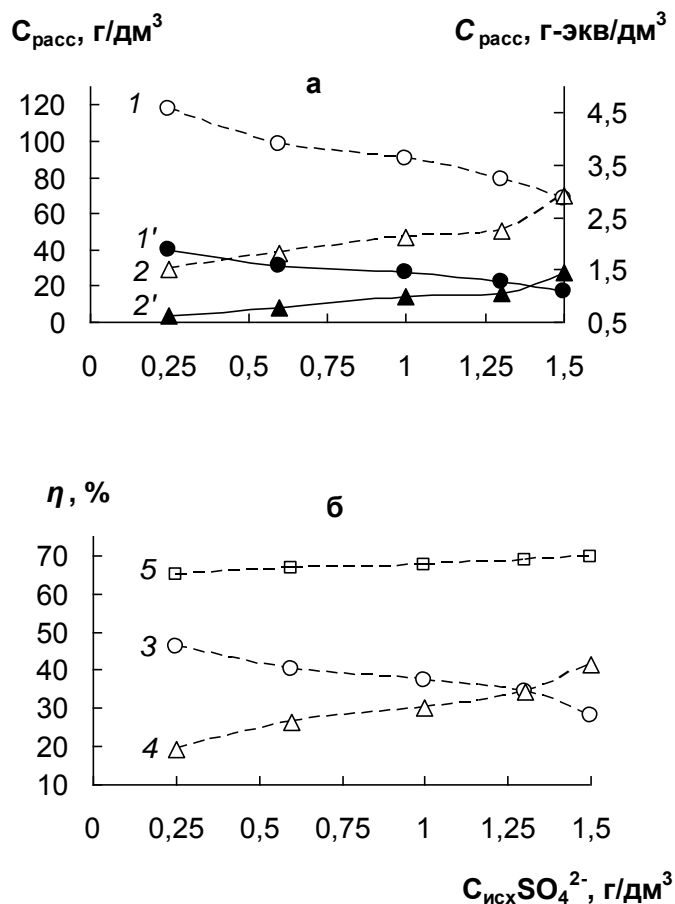


Рисунок 5.5 – Влияние концентрации SO_4^{2-} -ионов на концентрирование (а) и выход по току (б) NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов (1, 1' и 2, 2' – концентрация в рассоле соответственно NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов; 1, 2 и 1', 2' – концентрация соответственно массовая и эквивалентная; 3, 4, 5 – выход по току соответственно NO_3^- -, SO_4^{2-} -ионов и общий; i –1,25 А/дм²; t –50 мин)

Согласно рис. 5.6 с увеличением длительности процесса электродиализа повышалась концентрация NO_3^- и SO_4^{2-} -ионов в рассоле. Так, при одинаковой исходной концентрации NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов (1,5 г/дм³) и увеличении времени эксперимента от 20 до 110 мин содержание этих ионов в рассоле возрастало соответственно от 55,2 до 97,5 (крив. 4) и от 17,8 до 86,0 г/дм³, а концентрация NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов в дилуате уменьшалась и составляла соответственно 1,42–0,11 и 1,42–0,17 г/дм³.

Наличие в исходной воде значительного количества SO_4^{2-} -ионов позволяет получить более ценное минеральное удобрение в виде смеси солей KNO_3 и K_2SO_4 , чем смесь KNO_3 и KCl .

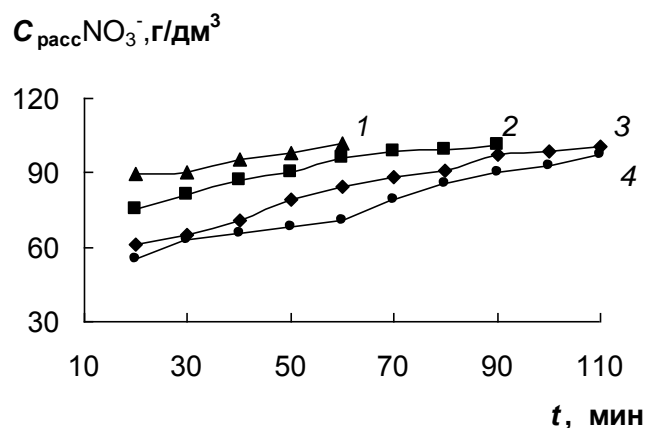


Рисунок 5.6 – Зависимость концентрации NO_3^- -ионов в рассоле от длительности процесса электролиза ($C_{\text{исх}}: \text{NO}_3^- - 1,5 \text{ г/дм}^3$ и $\text{SO}_4^{2-} - 0,6$ (1); 1,0 (2); 1,3 (3); 1,5 (4) г/дм^3 ; $i - 1,25 \text{ А/дм}^2$)

Из выше представленных данных следует, что в указанных условиях практически по всем ионам не удавалось получить дилюат, соответствующий ПДК для питьевой воды. Поэтому, во избежание дальнейшего увеличения энергозатрат электроэнергии целесообразно полученный дилюат направлять на доочистку обратным осмосом низкого давления.

5.2 Очистка модельных растворов нитрат-ионов и их концентрирование в виде минерального удобрения нитрата аммония

Другим вариантом утилизации нитратсодержащих концентратов, полученных обратным осмосом, может быть их переработка электролизом с получением растворов аммонийных удобрений (NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) [140]. Для этого при электролизе в качестве

вспомогательного раствора в камеру 4 (рис. 2.11) подавали раствор соли NH_4Cl .

Исследования проводили на модельном растворе объемом 2 дм^3 с концентрацией нитрат- – $0,1 \text{ г/дм}^3$, хлорид- и сульфат-ионов – по $0,75 \text{ г/дм}^3$. Также применяли 2 дм^3 вспомогательного раствора хлорида аммония с концентрацией хлорид-ионов $1,6 \text{ г/дм}^3$. Растворы подавали насосами в электродиализатор в проточно-рециркуляционном режиме. В камеры обессоливания 2 (рис. 2.11) подавали 2 дм^3 модельного раствора NaNO_3 , в камеру обессоливания 4 и в электродные камеры – по 1 дм^3 вспомогательного раствора NH_4Cl .

Как видно из рис. 5.7, концентрация ионов NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} в рассоле в процессе электродиализной обработки исходного раствора, содержащего смесь этих ионов с концентрацией соответственно $0,1$, $0,75$ и $0,75 \text{ г/дм}^3$, постоянно повышалась и после 60 мин эксперимента достигала соответственно $8,4$, $51,8$ и $53,5 \text{ г/дм}^3$, а общая кратность концентрирования растворов составляла 71. При этом концентрация указанных компонентов в дилуате постепенно убывала и в конце эксперимента была значительно ниже, чем их ПДК в питьевой воде [11].

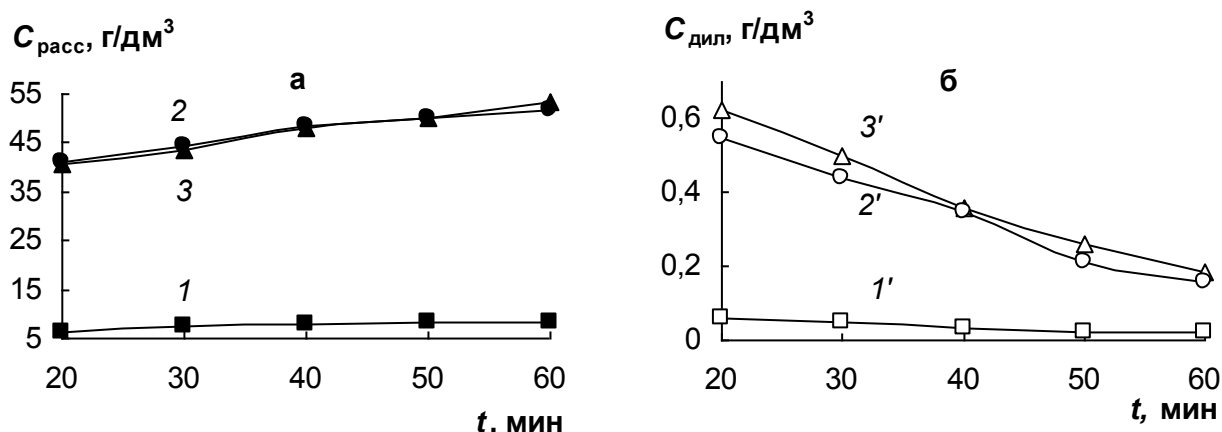


Рисунок 5.7 – Изменение концентрации компонентов смеси в рассоле (а) и дилуате (б) в процессе электродиализа (1, 1'; 2, 2'; 3, 3' – концентрация соответственно NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} -ионов; $C_{\text{исх}}$: NO_3^- – $0,1$, Cl^- и SO_4^{2-} по $0,75 \text{ г/дм}^3$; i – $1,25 \text{ А/дм}^2$)

Повышение концентрации NO_3^- -ионов в исходном растворе от 0,1 до 0,5 г/дм³ увеличивало содержание этого компонента в рассоле и дилуате (рис. 5.8), выход по току нитрат-ионов при этом также возрастал (табл. 5.2). При концентрации нитрат-ионов в исходном растворе свыше 0,2 г/дм³ в условиях эксперимента не удалось получить дилуат, который бы удовлетворял требованиям к питьевой воде по содержанию данного компонента. Степень удаления нитрат-ионов в процессе электродиализной очистки достигала 70–80 %.

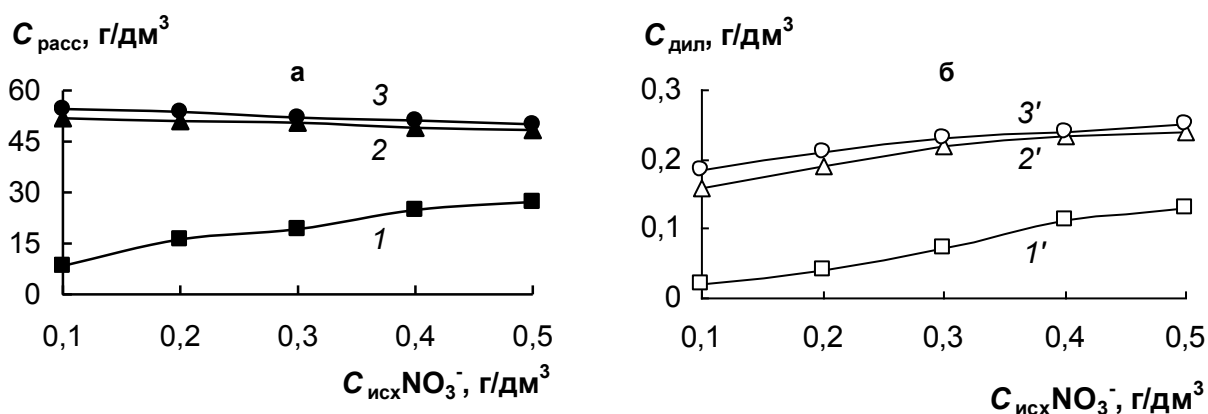


Рисунок 5.8 – Влияние $C_{\text{исх}}\text{NO}_3^-$ на процесс электродиализного концентрирования (а) и обессоливания (б) (1, 1'; 2, 2'; 3, 3' – концентрация соответственно NO_3^- -, Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в рассоле и дилуате; $C_{\text{исх}}$: Cl^- и SO_4^{2-} по 0,75 г/дм³, $i=1,25$ А/дм², $t=60$ мин)

При повышении концентрации NO_3^- -ионов в исходном растворе увеличивалось их конкурирующее влияние на электромиграцию Cl^- и SO_4^{2-} -ионов, что приводило к снижению выхода по току данных компонентов в процессе электродиализа (табл. 5.2) и росту остаточного содержания в дилуате (рис. 5.8б, крив. 2', 3'). Однако, для всех исследуемых исходных растворов содержание Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в полученных дилуатах было ниже 250 мг/дм³ и удовлетворяло требования к питьевой воде. Содержание Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в рассоле при увеличении концентрации NO_3^- -ионов

незначительно уменьшалось, что свидетельствует о их конкурирующем переносе через мембрану.

Общий выход по току ионов в условиях экспериментов, осуществленных при плотности тока $1,25 \text{ А/дм}^2$, был относительно невысоким и составлял 62,0–63,9 % (табл. 5.2). Очевидно, это связано с тем, что указанная рабочая плотность тока превышала предельную, в результате чего в процессе электродиализа наблюдались поляризационные явления, приводившие к диссоциации воды в примембранной области и переносу через мембраны ионов водорода и гидроксила.

Таблица 5.2 – Влияние концентрации NO_3^- -ионов в исходном растворе и плотности тока (i) на индивидуальный (η) и общий (Σ) выходы по току компонентов смеси (рассчитанные по изменению концентрации ионов в дилюате)

Плотность тока (i), А/дм ²	$C_{\text{исх}}\text{NO}_3^-$, г/дм ³	η , %			
		NO_3^-	Cl ⁻	SO_4^{2-}	Σ
1,25	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	23,2	63,9
	0,4	9,9	31,1	21	62,0
	0,5	9,0	30,8	22,3	62,1
	0,5	0,1	4,3	45,0	40,5

Осуществление процесса электродиализа при более низкой плотности тока ($0,5 \text{ А/дм}^2$) обеспечило повышение индивидуального выхода по току компонентов смеси и общего выхода по току до 89,8 %, о чем свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 5.2. Однако, как видно из сравнения результатов рис. 5.7а и рис. 5.9а, максимально достигаемая концентрация рассола при этом была на 15,7 % ниже, чем в случае электродиализа при плотности тока $1,25 \text{ А/дм}^2$. Полученный результат

согласуется с данными работы [141], согласно которым при уменьшении плотности тока максимально достижимая концентрация рассола при электродиализе несколько уменьшается ввиду увеличения вклада осмотического потока воды из камеры обессоливания в камеру концентрирования и диффузионного потока соли из камеры концентрирования в камеру обессоливания.

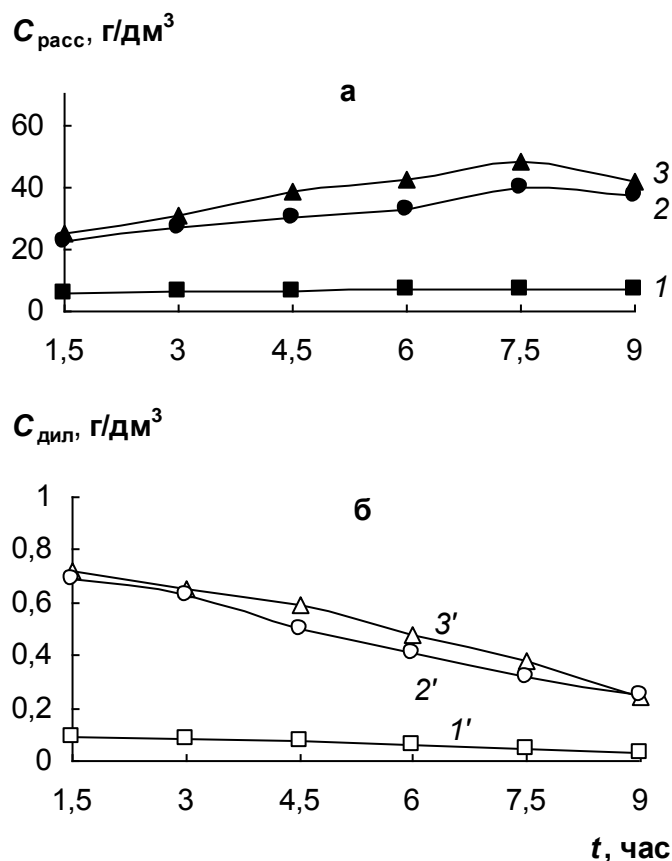


Рисунок 5.9 – Изменение концентрации компонентов смеси в рассоле (а) и дилюате (б) в процессе электродиализа (1, 1'; 2, 2'; 3, 3' – концентрация соответственно NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} -ионы; $C_{\text{исх}}$: NO_3^- – 0,1, Cl^- и SO_4^{2-} по 0,75 г/дм³; $i=0,5$ А/дм²)

Как видно из рис. 5.9б, концентрация NO_3^- -ионов в дилюате снижалась до 34,0 мг/дм³, что соответствовало степени очистки 66 %. При этом общее солесодержание дилюата составляло 1,0 г/дм³. Увеличение

глубины очистки раствора до $0,33 \text{ г/дм}^3$ обеспечивало снижение концентрации нитрат-иона в дилуате до $10,0 \text{ мг/дм}^3$, что соответствовало степени очистки 90,0 %, хлорид-иона – до $0,053 \text{ мг/дм}^3$ (93,0 %), сульфат-иона – до $0,066 \text{ мг/дм}^3$ (91,2 %).

Таким образом, при уменьшении концентрации NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в исходном растворе, плотности тока и увеличении длительности электродиализа можно снизить концентрацию этих ионов в дилуате до ПДК в питьевой воде. По-видимому, такое технологическое решение целесообразно использовать при утилизации концентратов, полученных обратным осмосом, с пониженным содержанием указанных ионов.

На основе результатов изучения закономерностей процессов глубокого концентрирования нитратсодержащих вод методом электродиализа разработан новый способ переработки ретентата обратноосмотических установок удаления нитратов из природных вод [142], который защищен патентом Украины.

5.3 Принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов мембранными методами

Проведенные исследования по удалению нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления и по концентрированию ретентата обратноосмотических установок методом электродиализа позволили предложить принципиальную блок-схему экологически благоприятной очистки воды (рис. 5.10).

В соответствии с этой схемой нитратсодержащая вода последовательно подается на угольный фильтр (1), УФ-аппарат (2) и микрофильтр (3) для ее предварительной очистки (соответственно от органических, биологических, механических и коллоидных примесей), а потом в обратноосмотический аппарат низкого давления (4). В зависимости от качества исходной воды

можно использовать для ее предварительной очистки микро-, ультра- и нанофильтрационные установки. В обратноосмотическом аппарате поток воды разделяется на очищенный от нитрат-ионов пермеат, который поступает к потребителю, и обогащенный нитрат-ионами ретентат. С целью дальнейшего концентрирования и выделения нитрата калия (нитрата аммония) в смеси с хлоридом и сульфатом калия и аммония ретентат из емкости (5) поступает в электродиализатор (6), куда одновременно отдельным потоком подается из емкости (7) вспомогательный раствор хлорида калия (хлорида аммония). Полученный концентрированный раствор нитрата калия (нитрата аммония) в смеси с хлоридом и сульфатом калия и аммония можно использовать как удобрение.

Полученные растворы солей K_2SO_4 , KCl и KNO_3 являются калийными удобрениями, которые помимо увеличения урожайности улучшают качественные характеристики выращиваемой продукции: способствуют повышению сопротивляемости растений к заболеваниям, повышению лёжкости плодов при хранении и стойкости при транспортировке, а также улучшению их вкусовых и эстетических качеств. Растворы солей NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl являются азотными удобрениями и широко используются в сельском хозяйстве, так как ощутимо влияют на урожайность [143].

Другой концентрированный раствор, содержащий Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и Cl^- , поступает вначале в реактор (8) для очистки от Ca^{2+} с помощью Na_2CO_3 , а затем в реактор (9) для осаждения $Mg(OH)_2$ с помощью $NaOH$. Очищенный раствор $NaCl$ применяется для электрохимического получения гипохлорита натрия (10).

Дилуат электродиализной установки направляется в обратноосмотический аппарат для доочистки до нормы, в случае, если это необходимо. При этом солесодержание дилуата должно быть близким к исходной воде, чтобы не усложнять условия работы обратноосмотической установки.

Частично обессоленный вспомогательный раствор хлорида калия (хлорида аммония) доукрепляется солью и направляется в электродиализатор.

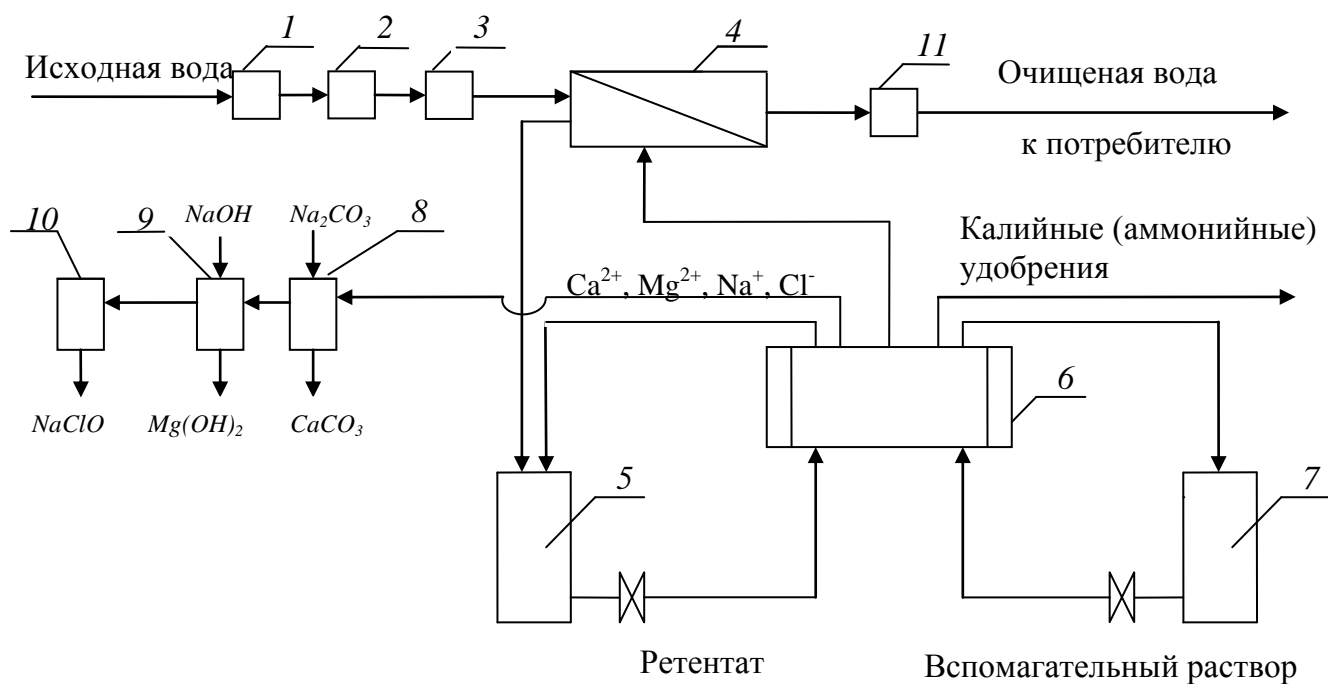


Рисунок 5.10 – Принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов и их переработки мембранными методами
 1 – угольный фильтр; 2 – ультрафиолетовая лампа; 3 – микрофильтр; 4 – обратноосмотический аппарат низкого давления; 5 – емкость для ретентата; 6 – электродиализатор-концентратор; 7 – емкость для вспомогательного раствора; 8, 9 – реактор; 10 – электролизер; 11 – узел кондиционирования воды

Выводы к разделу 5

Изучены основные физико-химические закономерности процесса очистки воды от NO_3^- -ионов методом электродиализа с использованием разработанного в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины электродиализатора-концентратора и одновременным глубоким их концентрированием в виде растворов солей KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , и NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , которые являются ценными минеральными удобрениями.

Определены рабочие параметры электродиализного процесса глубокого концентрирования NO_3^- -ионов и установлено отрицательное влияние ионов Cl^- и SO_4^{2-} -ионов на данный процесс. В результате концентрирования модельных растворов с исходной концентрацией нитрат-ионов $1,5 \text{ г/дм}^3$ при плотности тока $1,25 \text{ А/дм}^2$ концентрация их в рассоле достигала $136,1 \text{ г/дм}^3$, при наличии в растворе хлорид- и сульфат-ионов (от $0,25$ до $1,5 \text{ г/дм}^3$) концентрация нитрат-ионов уменьшалась и составляла соответственно $54,4$ и $68,0 \text{ г/дм}^3$, что свидетельствовало о их конкурирующем переносе.

На степень концентрирования солей существенное влияние оказывала плотность тока. Так, при плотности тока $0,5$ и $1,25 \text{ А/дм}^2$ суммарная концентрация NO_3^- -, Cl^- и SO_4^{2-} -ионов составляла соответственно $53,3$ и $114,7 \text{ г/дм}^3$.

Концентрация NO_3^- -ионов в дилюате зависела от их концентрации в исходном растворе и глубины очистки. Увеличение исходной концентрации нитрат-ионов ($0,1$ – $0,5 \text{ г/дм}^3$) при постоянной концентрации хлорид- и сульфат-ионов ($0,75 \text{ г/дм}^3$) повышало концентрацию нитрат-ионов от 19 до 130 мг/дм^3 . При более глубокой очистке можно получить диализат с общим солесодержанием 330 мг/дм^3 и концентрацией нитрат-ионов 10 мг/дм^3 , что соответствовало степени очистки 90% . Таким образом, в этих условиях можно достичь нормативов на питьевую воду по нитрат-ионы и общему солесодержанию. При этом расход электроэнергии на глубокую очистку

растворов увеличивается, поэтому доочищать диализат электродиализного аппарата целесообразно только при ее необходимости.

На предложенный способ переработки нитратсодержащих концентратов получен патент Украины на изобретение № 105563. Разработана принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления, включающая переработку полученных при этом нитратсодержащих концентратов методом электродиализа с целью получения питьевой воды и ценных минеральных удобрений. Предложенная блок-схема позволяет утилизировать концентраты обратноосмотических установок и предотвращать таким образом вторичное загрязнение окружающей среды.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе выполнен комплекс исследований, направленных на разработку новых физико-химических подходов к созданию экологически благоприятной комплексной очистки воды от нитратов с применением обратного осмоса и переработкой полученных отходов на ценные компоненты электродиализом.

В результате проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Впервые на основе установленных физико-химических закономерностей процессов очистки воды от натрат-ионов обратным осмосом низкого давления и переработки полученных концентратов на ценные компоненты электродиализом определены концентрационные границы эффективного применения этих процессов.

2. Показано, что обратноосмотическая мембрана рулонного элемента TFC-75F проявляет высокую эффективность удаления нитрат-ионов из воды, благодаря чему нитратсодержащую воду можно очистить до питьевых кондиций при давлении 1,5 МПа в интервале исходных концентраций нитрат-ионов 50–500 мг/дм³ при отборе пермеата до 90 % и в интервале до 750 и 1000 мг/дм³ при отборе пермеата соответственно до 60 и 40 %. Определены условия, при которых указанная мембрана может очищать воду от нитрат-ионов до 5 мг/дм³, что соответствует токсикологическим показателям безвредности химического состава воды нецентрализованного питьевого водоснабжения.

3. Установлено, что при увеличении концентрации хлорид- (100–1000 мг/дм³) и сульфат-ионов (550–1500 мг/дм³) в исходном растворе, коэффициент задержания нитрат-ионов мембраной TFC-75F уменьшается соответственно от 93,6 до 89,4 % и от 91,2 до 83,7 %. При этом концентрация Cl⁻ и SO₄²⁻-ионов в пермеате отвечает требованиям к питьевой воде.

4. Показана высокая эффективность очистки реальных подземных вод на опытно-промышленных обратноосмотических установках с мембранами

рулонных элементов TFC-75F и ESPA1-4040 производительностью до 15 и 40 $\text{дм}^3/\text{ч}$. При очистке подземных вод с содержанием нитрат-ионов 75 и 255 $\text{мг}/\text{дм}^3$ были достигнуты ПДК нитрат-ионов и общего содержания солей в питьевой воде.

5. Впервые установлены основные физико-химические закономерности и показана высокая эффективность процесса очистки воды от нитрат-ионов методом электродиализа с использованием разработанного в ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины электродиализатора-концентратора с одновременным глубоким их концентрированием в виде растворов солей KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , и NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , которые являются ценными минеральными удобрениями. Определены рабочие параметры электродиализного процесса очистки нитратсодержащих воды и установлено отрицательное влияние Cl^- и SO_4^{2-} -ионов на глубокое концентрирование нитрат-ионов.

6. Разработана принципиальная блок-схема экологически благоприятной очистки природных вод от нитрат-ионов обратным осмосом, включающая переработку ретентата и их утилизацию электродиализом с целью получения питьевой воды и ценных минеральных удобрений. Разработан и запатентован способ переработки ретентата обратноосмотической очистки нитратсодержащих природных вод (патент Украины на изобретение № 105563).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И. Гороновский. – К.: Наук. думка, 1980. – 1206 с.
2. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский. – К.: Наук. Думка, 1991. – 586 с.
3. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water / M. Shrimali, K. Sing // *Environmental Pollution*. – 2001. – vol. 112. – P. 351 – 359.
4. Разработка эколого-гигиенической классификации качеств поверхностных вод Украины – источников централизованного водоснабжения / Гончарук В.В., Жукинский В.Н., Чернявская А.П., Скубченко В. // *Химия и технология воды*. – 2003. – т. 25, № 2. – С. 106 – 157.
5. Majumdar D. Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders / D. Majumdar, N.Gupta // *Industrial Journal of Environmental Health*. - 2000. – vol. 42. P. 28–39.
6. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003 / K.R. Burow, B.T. Nolan, M.G. Rupert, N.M. Dubrovsky // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – vol. 44. – P. 4988–4997.
7. White V. Agriculture and drinking water supplies: Removing nitrates from drinking water in Des Moines. Iowa / V. White // *J. soil and water conservation*. – 1996. – vol. 51, N 6. – P. 454 – 456.
8. Білявський Г.О. Основы екології, теорія і практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко, В.М. Навроцький. – К.: Лібра, 2002. – 352 с.
9. Иевлева О.С., Гончарук В.В. Методы удаления нитратов их природных и питьевых вод / О. Иевлева, В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2006. – т. 28, № 3. – С. 256 – 273.
10. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / В.В. Гончарук, А.П. Чернявская, В.М. Жукинский и др. – К.: Наукова Думка, 2005. – 87 с.

11. ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Затверджені наказом МОЗ України від 12.05.2010 № 400, зареєстровано в Мінюсті України наказом від 01.07.2010 за № 452/17747.

12. Ахманова М. Вода, которую мы пьем / М. Ахманова. – М.: Эксмо, 2006. – 190 с.

13. Kross B.C. Nitrate toxicity and drinkind water srandarts / B.C. Kross. - A review the journal of preventive medicine. – 2002. – vol. 10 (1). – P. 3–10.

14. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів. / В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін: Монографія / За ред. В.П.Патики. – К.:Основа, 2005. – 300 с.

15. Мамилов Ш.А. Нитратное загрязнение как экологическая проблема / Ш.А. Мамилов // Вестник КазНУ, экологическая серия. – 2003. – № 1 (13). – С. 25 – 32.

16. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water / M.Shrimali, K.P. Sing // Environmental Pollution. – 2001. – vol. 112. – P. 351 – 359.

17. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды/ В.В. Гончарук, Н.А.Клименко, Л.А. Савчина и др. // Химия и технология воды. – 2008. – Спец. вып. часть 1. – С. 41 – 45.

18. Білявський Г.О. Основи екології, теорія і практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко, В.М. Навроцький. – К.: Лібра, 2002. – 352 с.

19. Prakasa Rao E.V.S. Strategies for combating nitrate pollution / Rao E.V.S. Prakasa, K. Puttanna // Current Science. – 2006. – v. 91, N 10. – P. 1335 – 1338.

20. Интегральная медицина XXI века: Чем опасны нитраты? / Интегральная медицина XXI века. Режим доступа: <http://www.it-med.ru/library/n/nitrats.htm>.

21. Головне управління Держсанепідслужби у Львівській області: Вплив нитратів на організм людини (2008). Режим доступа: <http://www.ses.lviv.ua/index.php?id=96>.

22. White V. Agriculture and drinking water supplies: Removing nitrates from drinking water in Des Moines. / V. White // J. soil and water conservation. – 1996. – vol. 51, N 6. – P. 454 – 456.

23. Лебедев Е.М. Возможные экологические последствия избыточного применения азотных удобрений. Минеральный и биологический азот в земледелии СССР. / Е.М. Лебедев – М.: Наука, 1985. – С. 41 – 50.

24. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды/ В.В. Гончарук, Н.А.Клименко, Л.А. Савчина и др. // Химия и технология воды. – 2008. – Спец. вып. часть 1. – С. 41 – 45.

25. Слипченко В.А. Удаление минеральных азотсодержащих веществ из питьевой воды / В.А. Слипченко, Т.Н.Малицкая // Химия и технология воды. – 1992. – т. 14, № 1. – С. 35 – 48.

26. Запольський А.К. Основи екології / А.К. Запольський, І.А. Салюк – К.: Вища школа, 2003. – 358 с.

27. Цветкова Г.М. Нітратне забруднення джерел питної води в Україні / Г.М. Цветкова // Вода і водоочисні технології. – № 1 – 2. – 2009. – С. 44 – 50.

28 Нітратне забруднення джерел питної води в Україні: дослідження ВЕГО «МАМА-86» 2001–2008 роки. – Київ, 2009. Режим доступа: <http://www.mama-86.org.ua/images/stories/publications/nitrates-2009-web.pdf>.

29 Войтенко Л.В. Нітратне забруднення криниць України як складова екологічної кризи водопостачання / Л.В. Войтенко, І.А. Осипенко, Н.К. Артюх, А.М. Тищенко // Вода і водоочисні технології. – 2009. – № 1–2. – С. 33 – 35.

30 В.Г. Суярко. Соединения азота в подземних водах Донбасса / В.Г. Суярко, О.А.Шевченко. – Киев, 2003. – 56 с.

31. Білявська Ю. А. Якість води джерел нецентралізованого водопостачання в сільських населених пунктах Попільнянського району Житомирської області / Ю.А. Білявська, І.С Минайлюк. Режим доступа : <http://intkonf.org/bilyavska-yu-a-minaylyuk-i-s-yakist-vodi-dzherel->

netsentralizovanogo-vodopostachannya-v-silskih-naselenih-punktah-popilnyanskogo-rayonu-zhitomirskoyi-oblasti/.

32. Актуальні питання стану якості питної води / Ю.Г. Бондаренко, М. В. Загородній, М.М. Олексієнко, С.В. Овчаренко // Збірка тез доповідей науково-практичної конференції «Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України», 24 – 25 квітня 2003, Київ – Київ, 2003.

33. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments / M.A. Pudukadu, S. Kuppusamy, L. Perumalsamy etc. // Journal of bioscience and bioengineering. – 2007. – vol. 104, No. 2. – P. 129–134.

34. Westerhoffand P. Nitrates in Groundwater/ P. Westerhoffand, K. Doudrick // Southwest Hydrology. – july/august 2009. – P. 30–37.

35. Large-Scale Biological Nitrate and Ammonia Removal / F. Rogalla, P. Ravarini, G. De Larminat, J. Couttelle // J. IWEM. – 1990. – vol. 4. – P. 319–329.

36. Nitrate treatment alternatives for small water systems / The Washington Department of health. – June 2005. – 56 p.

37. К.Т. Остапов. Анализ методов очистки подземных вод от избыточных нитратов / К.Т. Остапов, Б. Аубекерова // Вестник КазНТУ им. К.И. Саптаева. – 2012. – № 5.

38. Пат. 2041169 С1 Российской Федерации 6 С 02 F 1/42. Способ ионообменного извлечения нитратов / Никитин И.В. – № 93027650/26; заявл. 19.05.93; опубл. 09.08.95 Бюл.№ 22.

39. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, Н.В. Макарова, Л.П. Федотова // Вода і водоочисні технології. – 2002. – № 2/3. – С. 61–65.

40. Afkhami A.. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions / A. Afkhami, T. Madrakian, Z.Karimi // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – № 144. – P. 427–431.

41. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon / A. Bhatnagar, M. Ji, Y.-H. Choi et al. // *Separation Science and Technology*. – 2008. – № 43. – P. 886–907.

42. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal / K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate et al // *Biorenewables Technology*. – 2004. – № 95. – P. 255–257.

43. Митченко Т.Е. Особенности процесса очистки питьевой воды от нитратов / Т.Е. Митченко, КВ. Макарова, Л.П. Федотова // *Вода і водоочисні технології*. – 2002. – № 2/3. – С. 61–65.

44. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation / C. J. Mena-Duran, M. R. Sun Kou, T. Lopez et al. // *Applied Surface Science*. – 2007. – № 253. – P. 5762–5766.

45. Xi Y.. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption / Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu // *Applied Clay Science*. – 2010. – № 48. – P. 92–96.

46. Chatterjee S. The removal of nitrate from aqueous solutions by hitosan hydrogel beads / S. Chatterjee, S. H. Woo // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – № 164. – P. 1012–1018.

47. Arora M. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions / M. Arora, N.K. Eddy, K.A. Mumford // *Cold Regions Science and Technology*. – 2010. – № 62. – P. 92–97.

48 Пособие к практическим занятиям и курсовой работе по “Технологии очистки сточных вод и микробиологии” (для студентов 3-4 курсов всех форм обучения иностранных студентов и экстернов). / Сост. Л.И. Дегтерева, И.А. Гуцал. – Харьков, ХГАГХ. – 2003.

49. Уланов М.М. Розробка технології денітрифікації підземної води у реакторі з фіксованою біоплівкою: автореф. дис. На здобуття наук. Ступеня канд. тех. Наук: спец. 03.00.20/ М.М. Уланов – Київ, 2003. – 21 с.

50. Hell F. Biological denitrification of ground water – 8 years full scale experiences with the BIODEN-process / F. Hell. // International Water Association. – London, UK. – 2006.

51. Greben H.A. Biological denitrification using saw dust as the energy source / H.A. Greben, M. Tjatji, S. Talma // Water Institute of Southern Africa. – Biennial Conference 2. – 6 May, 2004.

52. Emerging Technologies for Enhanced In Situ Bionitrification (EISBD) of Nitrate-Contaminated Ground Water / Prepared by Interstate Technology and Regulatory Cooperation. – June 2000.

53. Nuttal H. E. A technology for in situ denitrification of groundwater / H. E. Nuttal // Water issues of Eastern New Mexico: Get your water kicks on Route 66. – October, 1997. – P. 103–108.

54. Drinking water treatment for nitrate. Technical Report 6 in: Addressing nitrate in California's drinking water with a focus on Tulare lake basin and Salinas valley groundwater. / V.B. Jensen, J.L. Darby, C. Seidel, C. Gorman // Sciences. – University of California, Davis. – P. 103–104.

55. Fanning. J.C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution / J.C. Fanning // Coord: Chem. Rev. – 2000. – Vol. 199. – P. 159–179.

56. Ottley C.J. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). / C.J. Ottley, W.P. Davison, W.M. Edmunds // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – vol. 61, N 9. – P. 1819 – 1828.

57. Daum J.M., Vorlop K.D. // Chem. Eng. Technol. – 1999. – vol. 55. – P. 159 – 179

58. Murphy A.P. Chemical removal of nitrate from water. / A.P. Murphy // Nature. – 1991. – vol. 350. – P. 223 – 225.

59. Chemical reduction of nitrate in aqueous solution by iron powder / Y.Z. Hong, Si Liang, Si Si Zeng, J.L. Shuang // Advanced Materials Research. – 2013. – vol. 777. – P. 71–76.

60. Chih-Hsiang L. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide / L. Chih-Hsiang, K. Shyh-

Fang, H. Yu-Wei // *Water Res.* – 2003. – vol. 37, № 17. – P. 4109 – 4118.

61. Mortazavi S.B. Chemical reduction kinetics of nitrate in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles / S.B. Mortazavi, B. Ramavandi, G. Moussavi // *Environ Technol.* – 2011. – № 32(3–4). – P. 251–260.

62. Бассам А.А., Лукашев Е.А // *Экол. системы и приборы.* – 2001. – № 3. – С. 61.

63. Koji I. Decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution using supported platinum catalysts / I. Koji, Ki. Mai, A. Ken-ichi // *Catal. Today.* – 2004. – vol. 93/ 95. – P. 263 – 271.

64. Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO₂ в реакции восстановления нитратов в водных средах / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, Р.В. Приходько, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 631 – 642.

65. Пат. 08/857232 США, МПК7 C02F1/461. Nitrate reduction/ J.J. Dziejewski, S.Marczak. – № US6030520 A; заявл.16.05.1997; Опубл. 29.02.2000

66. Дубяга В.П. Нанотехнологии и мембраны / В.П. Дубяга, И.Б. Бесфамильный // *Крит. технологии. Мембраны.* – 2005. – № 3. – С. 11–16.

67. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю.И. Дытнерский // М.: Химия, 1986. – 272 с.

68. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П.Дубяги. // М.: Мир, 1999. – 513 с.

69. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ / В.А. Шапошник // *Соросовский образоват. журн.* – 1999. – № 9. – С. 27–32.

70. Карлин Ю.В. Возможность концентрирования растворов электролитов баромембранными методами / Ю.В. Карлин // *Крит. технологии. Мембраны.* – 2001. – № 12. – С. 3–13.

71. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской / Л.Г. Колзунова, В.А. Бабкин,

Е.Н. Медведева и др. // Материалы Всерос. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 21–22 апреля 2005. – 2005. – Т. 2. – С. 610–615.

72. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг // М.: Химия, 1991. – 336 с.

73. Технологические процессы с применением мембран / под ред. Р.Е. Лейси, С. Лёб: пер. с англ. М.: Мир, 1976. – 372 с.

74. Cevaal, J.N. Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado / J.N. Cevaal, W.B. Suratt, J.E. Burke // Desalination, – 1995. – № 103. – P. 101–111.

75. Black, J. Treasure from the deep: Drinking water / Black, J. // Business Week. – May 1, 2003.

76. Howe K.J. Technical challenges to concentrate disposal from inland desalination. / K.J. Howe // The University of New Mexico, Department of Civil Engineering. – 2004.

77. Drinking water treatment: Reverse osmosis. / B.I. Dvorak, S.O. Skipton, B.I. Dvorak, S.O. Skipton // NebGuide, University of Nebraska, Lincoln – 2008. Режим доступа: <http://www.ianrpubs.unl.edu/epublic/live/g1490/build/g1490.pdf>.

78. Брык М.Т. Энциклопедия мембран. / М.Т. Брык – К.: Киево-Могилянская академия, 2005. – 660 с.

79. Брык М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.

80. Фізико-хімічні основи очищення стічних вод: підручник / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, Астрелін та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552с.

81. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса: Учеб. пособие – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.

82. Орлов Н.С. Промышленное применение мембранных процессов: Учеб. пособие – М: РХТУ им. Д.И. Менделеев, 2007. – 226 с.

83. Новые технологии обработки поверхностных вод с применением нанофильтрации / А.Г. Первов, А.П. Адрианов, Ю.В. Козлова, Н.Б. Мотовилова – Водоснабжение и санитарная техника, 2007. – № 5.

84. Elyanow D. Advances in nitrate removal. Режим доступа: http://www.gewater.com/pdf/technical%20papers_cust/americas/english/tp1033en.pdf.

85. Tarabara V. Coupled effects of scaling and colloidal deposition on the performance of reverse osmosis membrane filters / V. Tarabara // Desalination. – 2007. – Vol. 103. – P. 101–111.

86. Reduction of nitrate concentration in drinking water by a hybrid process with zero discharge based on reverse osmosis / G. van Opergen, Th. Peters, R. Rautenbach, H. Tills // Desalination. – 1983. – Vol. 47. – P. 267 – 274.

87. Rautenbach R. Nitrate reduction of well water by reverse osmosis and electro dialysis – studies on plant performance and costs / R. Rautenbach, W. Kopp // Desalination. – 1987. – Vol. 65. – P. 241 – 258.

88. Perkins V.P. // Assos. Water Offic. J. – 1987. – vol. 23, N4. – P. 17 – 19.

89. Reduction of nitrate concentration in drinking water by a hybrid process with zero discharge based on reverse osmosis/ Orbergen G., Peters Th., Rautenbach R. et al. // Desalination. – 1983. – N 47. – P. 267 – 274.

90. Rautenbach R. Separation of nintare from well water by memrane processes (revers osmosis/ electro dialysis reversal) / R. Rautenbach, W. Kopp, R.Hellekes // Aqua. – 1986. – N5. – P. 279 – 282.

91. Denitrifications verfalven in der Trinkwasseraufbereitung // BBR:. – 1989. – vol. 40, N3. – P. 144 – 167.

92. Drinking water treatment for nitrate. Technical report 6 in: Addressing nitrate in California’s drinking water with a focus on Tulare lake basin and Salinas valley / V.B. Jensen, J.L. Darby, C. Seidel, C. Gorman // California. – 2012. – P. 58–71.

93. Shrimali M.J. New methods of nitrate removal from water/ M.J. Shrimali, K.P. Singh // Environ. Pollut. – 2001. – vol. 112, N 3. – P. 351–359.

94. Comparing nanofiltration and reverse osmosis for treating recycled water/ J.E. Drewes, C.L. Bellona, P. Xu, G.L. Amy etc.// Water research foundation final report. – 2008.

95. Reverse osmosis membrane applications. Excel water technologies, Inc. (2007). Режим доступа: http://www.excelwater.com/eng/b2c/our_product_membrane.php.

96. About reverse osmosis – Filtration overview. Koch Membrane Systems, Inc. (2008). A KMS Leadership Category. Режим доступа: http://www.kochmembrane.com/sep_ro.html.

97. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков – М: ДеЛи принт, 2004. – С. 138–143.

98. Водородготовка: Учеб. пособие для вузов / Фрог Б.Н., Левченко А.П. – М: Издательство МГУ, 1996. – С. 563–671.

99. Nitrate and hardness removal with lectrodialysis reversal (EDR) in Gandia, (Valencia, Spain) / Cháfer V.S., Carbonell J.S., de Armas Torrent J.C.// Technical report 6: Drinking water treatment for nitrate. – P.81–83.

100. Electrodilysis // Technical report 6: Drinking water treatment for nitrate. – P.84–87.

101. Elmidaoui A., Elhannouni F. et al. // Separ. and Purif. Technol. –2002. – Vol. 29, N 3. – P. 235 – 244.

102. Largeteau D., Lutin F, Cillery B. Euromembrane 2000: Program and Abstr. – Tel Aviv, 2000. – P.156 – 157.

103. Miguel A.F., Oldani M., Schock J. // Unsure Umwelt. – 1989. – Bd. 17, N 73. – S. 37 – 39.

104. Verfahren fur Nitratentfernung aus Trinkwasser // Umweltachutz. – 1989. – N 10. – S. 54 – 55.

105. Elmidaoui A. Selective nitrate removal by coupling electrodialysis and a bioreactor / A. Elmidaoui, M. A.Menkouchi Sahli, M. Tahaikt et al. // Desalination. – 2003. – vol. 153, N 1/3. – P. 389–397.

106. Hell F. / The application of electrodialysis for drinking water treatment// F. Hell, J. Lahnsteiner // in Springer monograph “Water resources quality”. – 2002. – P. 315–327.

107. Rautenbach R. Separation of nitrate from well water by membrane processes (reverse osmosis) electrodialysis reversal / R. Rautenbach, W. Kopp, R. Hellekes // Aqua. – 1986. – N5. – P. 279 – 282.

108. Чумак В.А. Обессоливание промышленных сточных вод от соединений связанного азота методом электродиализа. Ч.2 / В.А. Чумак, О.В. Либимова-Зинченко. – Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 2007. – №7 (154) – С.4–7.

109. Reduction of nitrate concentration in drinking water by a hybrid process with zero discharge based on reverse osmosis / G. van Opbergen, Th. Peters, R. Rautenbach, H. Tils.// – Desalination. – 1983. – Vol. 47. – P. 267–274.

110. Lessieur P.D. Процессы опреснения: наилучшее технико-экономическое решение // Сантехника, 2007. – № 1. – С. 26–32.

111. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского – Л.: Химия, 1971 – 1168 с.

112. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – СПб.: «Мир и Семья», 2002. – 1280 с.

113. The importance of dehydration in determining ion transport in narrow pores / L.A. Richards, A.I. Schafer, B.S. Richards et.al. // Small. – 2012. – V.8. – P.1701–1709.

114. Каталог фирмы «GE Osmonics Desal.» – GE Osmonics Desal. :Minnetoka, 2001. – 207 p.

115. Мембранные элементы серии ESPA. – Каталог Co HYDRANAUTICS, 2000. – 8 с.

116. Полимерные мембраны «Владипор». – ЗАО НТЦ “Владипор”: Владимир, 1999.– 23 с.

117. Пилат Б.В. Основы электродиализа. – М.: Авалон, 2004 – 456 с.

118. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина: Под. ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 399 с.

119. Калиниченко И.Е., Демуцкая Л.Н., Определение нитратов в питьевой воде методом трехвалентной фотометрии в ультрафиолете // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – №3. – С. 240–244.

120. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлорид-ионов. – Утв. постановлением Гос-го комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.10.1972 г.

121. ГОСТ 23268.4-78. Воды минеральные питьевые, лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения сульфат-ионов. – Утв. постановлением Гос-го комитета СССР по стандартам от 01.09.1978 г.

122. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – Утв. постановлением Гос-го комитета СССР по стандартам от 09.10.72 № 1855.

123. ГОСТ 4151-72 ВОДА ПИТЬЕВАЯ Метод определения общей жесткости. – Утв. постановлением Гос-го комитета СССР по стандартам от 09.10.72 № 1855.

124. ГОСТ 3351-74 ВОДА ПИТЬЕВАЯ Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. – Утв. постановлением Гос-го комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.05.1974 г. № 1309.

125. ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – Утв. постановлением Гос-го комитета СССР по стандартам от 09.10.72 № 1855.

126. РД 52.24.28 «Методические указания по атомно-абсорбционному электротермическому определению тяжелых металлов [Cd, Pb, Zn, Ag, Cu, Mn, Cr, Co, Ni] и бериллия в поверхностных и очищенных сточных водах». – Утв. 21.08.2007 № 574.

127. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод. – М. – Изд-во СЭВ. – Ч. 1, Т. 1. – 1987.

128. Патент 97302, Україна, МПК С 02 F 1/469 В 01 D 61/42/ Електродіалізатор-концентратор / Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М. – № а 2010 06709; заявл. 31.05.2010; опубл. 25.01.2012. Бюл. № 2.

129. Патент 95026, Україна, МПК С 02 F 1/469 В 01 D 61/42/ Електродіалізатор-концентратор / Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М. – № а 2010 04111; заявл. 08.04.2010; опубл. 25.06.2011. Бюл. №12.

130. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия, 1978. – 351 с.

131. Вячеславов П. М. Электролитическое формование / П.М. Вячеславов, Г.А. Волянюк. – Л.: 1979 – 200 с.

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

133. ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості»

134. Гончарук В.В.. Зворотний осмос низького тиску і нанофільтрація в очищенні та знесоленні води / Гончарук В.В, Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. та ін.// Доповіді НАН України. – 2005. – № 2. – С.174 – 178.

135. Первов А.Г. Международные форумы 2010 г. в области очистки воды с применением мембранных технологий / А.Г. Первов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 5. – С.63–66.

136. Френкель В.С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) / В.С. Френкель // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 8. – С. 48–54.

137. Хожаинов Ю.М. Комплексные технологические схемы электродиализного обессоливания и концентрирования промышленных и природных вод. – Хим. пром. – 1995. – № 9. – С. 29–34.

138. Prospects of baromembrane desalination of brackish waters of the south of Ukraine / V.V. Goncharuk, D.D. Kucheruk, V.F. Skubchenko, V.P. Badekha, V.M. Kochkodan // *Desalination*. – 2001. – V. 139. – P. 327–331.

139. 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.

140. Осипенко В.О. Электродиализная очистка солоноватых 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.

141. Пилипенко А.Т., Гороновский И.Т., Гребенюк В.Д. и др. Комплексная переработка шахтных вод. – Киев: Техніка, 1985. – 182 с.

142. Патент 105563, Україна, МПК C02F 1/44 C02F 1/469 B01D 61/42/ Спосіб переробки ретентату зворотньоосмотичної денітрифікації природних вод / Гончарук В.В., Осипенко В.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. – № а 2012 11164; заяв. 26.09.2012; опубл. 26.05.2014. Бюл. № 10.

143. Барабаш О.Ю., Гутыря С.Т., Думич Л.О. Овощеводу любителю: 770 советов. – Киев: Довіра, 1993. – 299 с.