

ГОМЕЛЯ МИКОЛА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID ID: [0000-0003-1165-7545](https://orcid.org/0000-0003-1165-7545)e-mail: m.gomelya@kpi.ua

ТРУС ІННА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID ID: [0000-0001-6368-6933](https://orcid.org/0000-0001-6368-6933)e-mail: inna.trus.m@gmail.com

ВАКУЛЕНКО АННА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID ID: [0000-0003-1035-9175](https://orcid.org/0000-0003-1035-9175)e-mail: nataliya@gmail.com

ФАТЄЄВ ДАНИЛО

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: denkeksov228@gmail.com

ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРАТІВ МЕТОДОМ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

В роботі наведено результати досліджень зворотно-осмотичного очищення води від нітратів при вихідних концентраціях 3,0; 10,0; 30,0 та 150,0 мг/дм³. Встановлено, що мембрана низького тиску має високі значення продуктивності при низьких показниках селективності по аніонах.

Ключові слова: зворотній осмос, вилучення нітратів, продуктивність, селективність, перміат, концентрат.

GOMELYA MUKOLA D.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

TRUS INNA M.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

VAKULENKO ANNA K.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

FATIEIEV DANYLO S.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

DEFINITION OF THE EFFICIENCY OF NITRATE REMOVAL FROM WATER USING THE REVERSE OSMOSIS METHOD

Nitrates are usually present in all natural water bodies. Their source is usually agricultural production, municipal and domestic wastewater, and surface runoff. Elevated concentrations of nitrates in drinking water pose a serious threat to both the environment and human health, and their removal and content control are quite relevant. The content of nitrates in drinking water is regulated by the requirements of regulatory documents and, according to the recommendations of the World Health Organization, should not exceed 50 mg/dm³. Since nitrates are stable and highly soluble water anions with low precipitation or adsorption capabilities, they are quite difficult to remove from water. Currently, processes such as electrodialysis, reverse osmosis, ion exchange, catalytic and biological degradation are used to purify water from nitrates. The choice of a specific method for removing nitrates from water is determined by the technical means of purification, the ultimate purpose of the purified water, the cost, and the degree of purification. Baromembrane methods, in particular reverse osmosis methods, are promising, but their possibilities for nitrate removal have not been sufficiently studied. The reverse osmosis process for the removal of nitrates from water has been studied. A module with a low-pressure Filmtec TW30-1812-50 membrane was used for reverse osmosis water purification from nitrates. The efficiency of nitrate removal on a reverse osmosis membrane was low, and the selectivity of the membrane increased with increasing permeate recovery from 10 to 90% at an initial nitrate concentration of 3.0 mg/dm³, from 34.32 to 72.90%, at 10.0 mg/dm³, from 37.14 to 69.20%; at 30.0 mg/dm³, within 74.86-81.92%, and at 150.0 mg/dm³, within 82.92-83.11%. In general, selectivity increased with increasing nitrate concentration in the water. The residual nitrate concentrations in the water were significant in almost all cases and often exceeded the permissible level in drinking water. At the same time, the nitrate content in the concentrates was low, which complicates the problem of their disposal.

Keywords: reverse osmosis, nitrates, water purification, selectivity, concentration.

Постановка проблеми

Підвищення концентрації нітратів спостерігається в ґрунтових водах та поверхневих водах по всій земній кулі, в основному внаслідок інтенсивного внесення добрив. Також джерелом нітратів є комунально-побутові стічні води та природні процеси нітрифікації [1, 2]. Допустима концентрація нітратів у питній воді не повинна перевищувати 50 мг/дм³.

Аналіз останніх джерел

Зворотний осмос (ЗО), електродіаліз (ЕД), іонообмінні (ІО), сорбційні та біологічні технології можуть бути дуже ефективно застосовані для денітрифікації води [3, 4]. Кожна з цих технологій має свої переваги та недоліки.

Використання біологічних методів передбачає відновлення нітратів до газоподібного азоту відбувається за схемою:



Проте біологічні методи відновлення нітратів доцільно використовувати лише при очищенні стічних вод. Внаслідок вторинного забруднення води їх використання обмежене при підготовці питної води. Те ж саме стосується і методів хімічного та електрохімічного відновлення.

Основним обмеженням широкого впровадження ЗО, ЕД та ІО технологій є утилізація концентрату, що утворюється в процесі опріснення [5]. В процесі ЗО очищення води концентрат може складати приблизно від 10 % до 50 % об'єму очищеної води, залежно від якості вихідної води. Використання методів ЗО буде ефективним лише за умови розробки доцільних способів переробки концентратів. Для переробки концентрату можна використовувати випарні ставки, проте це досить дорогий спосіб, більш економічним є: *відправка* на очисні споруди, біодеградація концентрованих відходів, зменшення об'єму *методами* (на заводах) ЕД, зрошення полів та використання для поливу, що є дуже зручним способом утилізації концентрату. Тому для цього дослідження було обрано технологію ЗО, оскільки вона дуже ефективна для опріснення води.

Метою роботи є дослідження ефективності зворотньоосмотичного очищення води від нітратів різної концентрації в залежності від ступеню відбору перміату.

Виклад основного матеріалу

Мембранні процеси очищення води від нітратів проводили при використанні касет із зворотньо-осмотичною мембраною низького тиску Filmtec TW30-1812-50. Як середовище використовували на першому етапі розчин нітрату натрію з концентрацією по нітратах 3,0 мг/дм³, на кожному наступному етапі в якості вихідного розчину брали концентрат, отриманий на попередній стадії очищення. Концентрації розчинів нітратів становили 3,0; 10,0; 30,0; 150,0 мг/дм³. Початковий об'єм розчину складав 10,0 дм³. Даний розчин з допомогою насоса подавали на зворотньо-осмотичний фільтр з картриджем, який містив мембрану Filmtec TW30-1812-50. У мірний циліндр відбирали перміат об'ємом 1 дм³. Концентрат повертали у ємність з робочим розчином. Тиск у системі підтримували, регулюючи подачу води насосом та краном витрати концентрату. Пропускали 9,0 дм³ води, відбираючи проби по 1,0 дм³. У кожній пробі перміату визначали концентрацію нітратів. Для кожної проби перміату визначали аналітично та розраховували математично вміст нітратів у концентраті. За допомогою секундоміра відмічали час, за який відбирається 1 дм³ перміату.

Концентрацію нітратів визначали потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду АС0117А.

Для розрахунку селективності мембрани (R, %) використовували формулу:

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \% \quad (1)$$

де R – селективність мембрани, %; C₀ та C_n – концентрація нітратів у вихідному розчині та перміаті, відповідно.

Для розрахунку концентрації нітратів в i-й пробі концентрату (C_{ki}, мг/дм³) використовували формулу:

$$C_{ki} = \frac{V_0 \cdot C_0 - \sum_{i=1}^n (C_{ni} \cdot V_{ni})}{V_0 - \sum_{i=1}^n V_{ni}}, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}, \quad (2)$$

де C_{ki} – концентрація нітратів у концентраті після відбору i-ї проби перміату, мг/дм³; C₀ та V₀ – концентрація нітратів у вихідному розчині (мг/дм³) та об'єм вихідного розчину (дм³), відповідно; V_{ni} – об'єм проби перміату, 1 дм³; C_{ni} – концентрація нітратів в i-й пробі перміату, мг/дм³; i – число проб перміату, n=1–9.

Для розрахунку продуктивності мембрани (швидкості трансмембранного потоку) (j, дм³/(м²·год)) використовували формулу:

$$j = \frac{V_n}{S \cdot \Delta \tau}, \frac{\text{дм}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}, \quad (3)$$

де j – продуктивність мембрани, дм³/(м²·год); V_n – об'єм проби перміату, 1 дм³; S – площа мембрани, м²; Δτ – час відбору проби, год.

Результати по ефективності очищення водних розчинів нітрату натрію при концентраціях нітратів 3,0–150,0 мг/дм³ представлені на рис. 1–3.

Навіть при використанні розчину з концентрацією нітратів 3,0 мг/дм³ ефективність їх видалення на мембрані Filmtec TW30-1812-50 була низькою. При збільшенні ступеню відбору перміату з 10 % до 90 % вміст нітратів у перміаті зростав з 1,99 мг/дм³ до 2,71 мг/дм³. При цьому вміст нітратів у концентраті зростав приблизно до 10,0 мг/дм³.

При вихідній концентрації нітратів 10,0 мг/дм³ їх вміст у фільтраті зростав з 6,60 мг/дм³ до 9,24 мг/дм³ при збільшенні ступеню відбору перміату з 10 % до 90 %, при вихідній концентрації нітратів 30,0 мг/дм³ їх вміст у фільтраті зростав з 8,80 мг/дм³ до 27,12 мг/дм³, а при вихідній концентрації нітратів 150,0

мг/дм³ їх вміст у фільтраті зростає з 27,50 мг/дм³ до 130,50 мг/дм³. В концентраті концентрація нітратів при ступені відбору 90 % підвищувалась відповідно до 30,0, 150,0 та 755 мг/дм³. При цьому за концентрації нітратів 3,0 мг/дм³ селективність мембрани була на рівні 34,3–72,9 %, при 10,0 мг/дм³ селективність становила 37,1–69,2 %, при 30,0 мг/дм³ селективність становила 74,9–81,9 %, а при 150 мг/дм³ вона була в межах 82,7–82,9 % (рис. 4).

До певної міри із підвищенням концентрації нітратів у розчині зростає селективність мембрани. Однак, у всіх випадках селективність мембрани спочатку знижувалась, а потім зростала зі збільшенням ступеню відбору перміату. Селективність досить стрімко підвищується при збільшенні вихідної концентрації нітратів від 10 мг/дм³ до 30 мг/дм³. Найвищі показники по селективності мембрани відмічено при початковій концентрації нітратів 50 мг/дм³. Проте при подальшому підвищенні концентрації нітратів у воді до 150 цей показник практично не змінюється. Це може бути пов'язано з явищем концентраційної поляризації на мембрані.

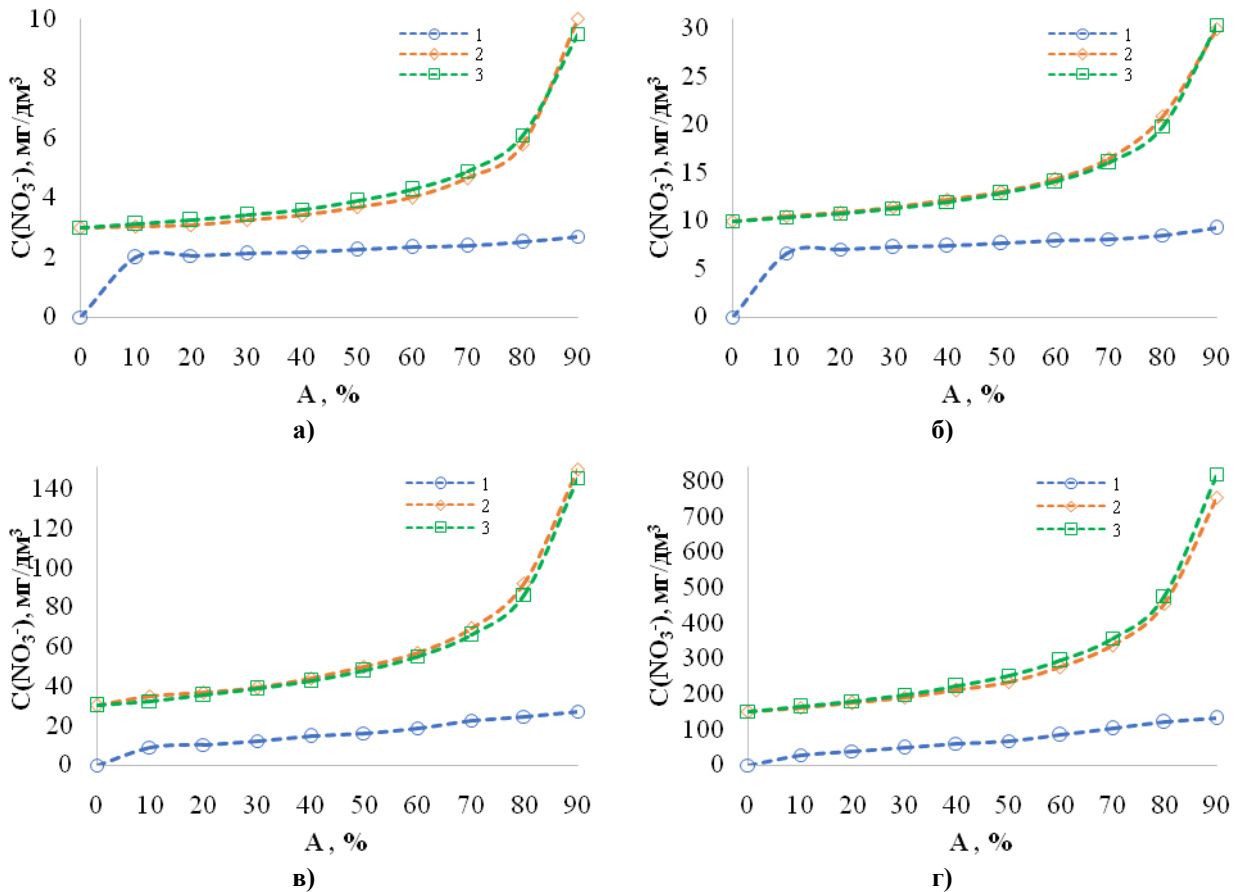


Рис. 1. Залежність концентрації нітратів у перміаті (1), концентраті (2; 3) (реальна (2) і розрахована (3)) від ступеню відбору перміату (A, %) при робочому тиску 4,0 атм. при фільтруванні розчину NaNO₃ з різною початковою концентрацією: а) C_{вх}(NaNO₃) = 3,0 мг/дм³; б) C_{вх}(NaNO₃) = 10,0 мг/дм³; в) C_{вх}(NaNO₃) = 30,0 мг/дм³; г) C_{вх}(NaNO₃) = 150,0 мг/дм³

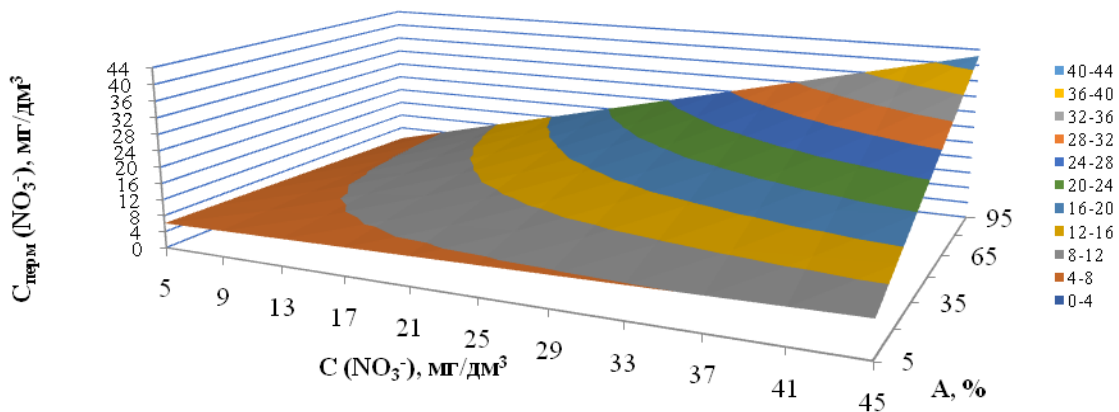


Рис. 2. Залежність концентрації нітратів у перміаті від вихідної концентрації NaNO₃ та ступеню відбору перміату при робочому тиску 4,0 атм.

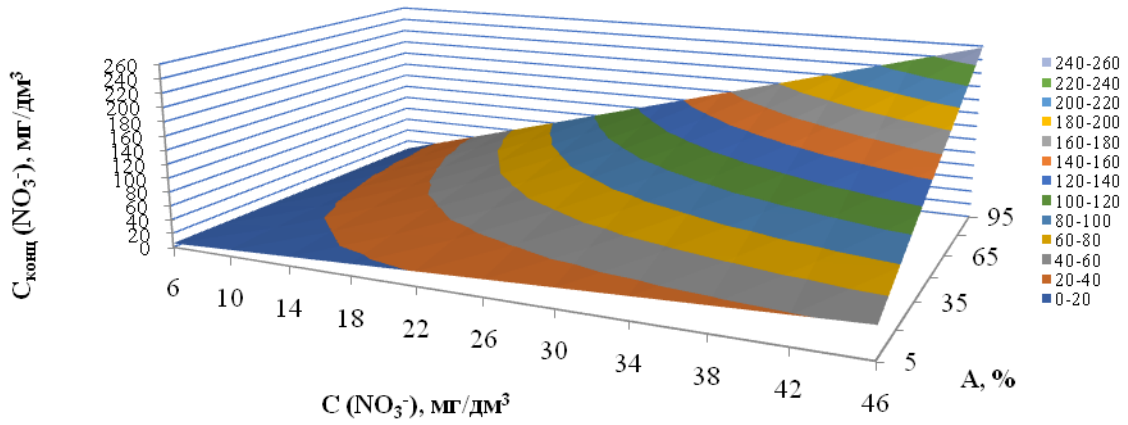


Рис. 3. Залежність концентрації нітратів у концентраті від вихідної концентрації NaNO_3 та ступеню відбору перміату при робочому тиску 4,0 атм.

Продуктивність мембрани в усіх випадках була високою, очевидно це можна пояснити невисокою концентрацією нітратів у воді (рис. 4). Проте при зростанні концентрацій нітратів у воді спостерігалось зниження продуктивності. Отримані результати свідчать про невисоку ефективність мембрани Filmtec TW30-1812-50 при очищенні води від нітратів. Для підвищення ефективності процесу зворотньоосмотичного видалення нітратів із води можна використовувати полікатіоніти для зв'язування нітратів, однак це робить технологію досить складною і унеможливає використання фільтрів зворотного осмосу в побуті.

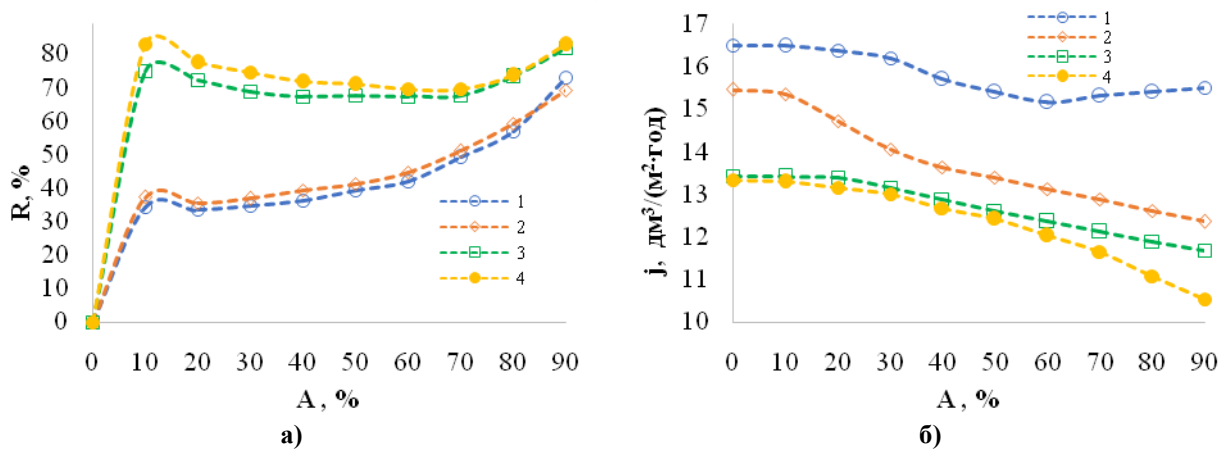


Рис. 4. Залежність продуктивності і селективності при робочому тиску 4,0 атм. від ступеню відбору перміату при фільтруванні через зворотньо-осмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW30-1812-50 розчинів NaNO_3 при вихідних концентраціях розчинів по нітратах (мг/дм^3): 3,0 (1), 10,0 (2), 30,0 (3), 150,0 (4): а) селективність; б) продуктивність

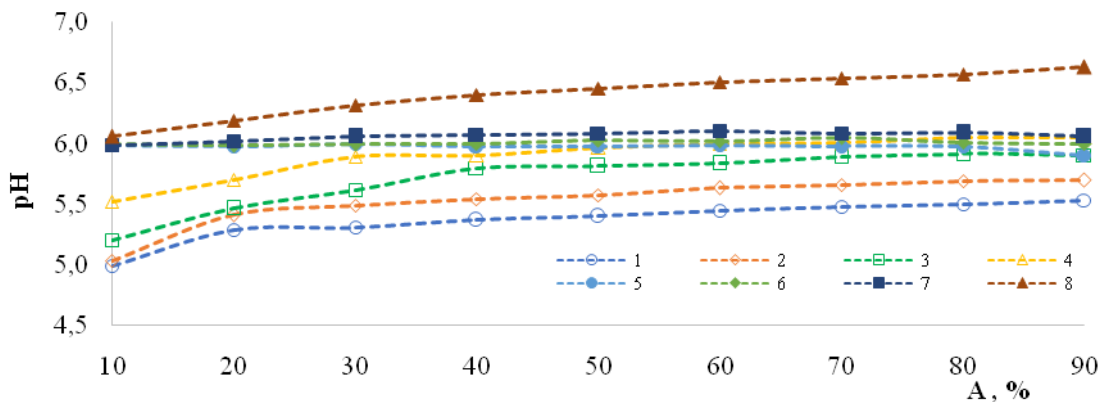


Рис. 5. Залежність рН середовища у перміаті (1; 2; 3; 4) та концентраті (5; 6; 7; 8) при робочому тиску 4,0 атм. в залежності від ступеню відбору перміату при фільтруванні через зворотньо-осмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW30-1812-50 розчинів NaNO_3 при вихідних концентраціях розчинів по нітратах (мг/дм^3): 3,0 (1; 5), 10,0 (2; 6), 30,0 (3; 7), 150,0 (4; 8)

У ході досліджень по очищенню води від нітратів на зворотньо-осмотичній мембрані було визначено динаміку зміни рН середовища фільтрату і концентрату зі збільшенням ступеню відбору перміату (рис. 5). В усіх дослідах спостерігалось певне зниження рН у перміаті і підвищення рН у концентраті. Це, імовірно,

пов'язано з вищою селективністю мембрани по відношенню до катіонів натрію порівняно з протонами.

Отже, очищення води від нітратів мембранними методами є недостатньо ефективним, тому іонообмінне вилучення нітратів із води є більш перспективним методом для застосування.

Висновки

Вивчено процеси зворотньоосмотичного очищення води від нітратів на мембранах низького тиску. Встановлено, що залишкові концентрації нітратів в перміаті збільшенні ступеню відбору перміату та при підвищенні вихідних концентрацій з 3 до 150 мг/дм³ зростають. Визначено, що дані мембрани дозволяють знизити вміст нітратів у перміаті до 1,99–27,5 мг/дм³, та мають досить низьку селективність (34,2–82,9 %) та високу продуктивність (10,53 – 16,55 дм³/м²) в діапазоні концентрацій нітратів 3–150 мг/дм³.

References

1. Abascal E., Gómez-Coma L., Ortiz I., Ortiz A. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. *Science of the total environment*. 2022. Т. 810. Р. 152233.
2. Sharma S. K., Sobti R. C. Nitrate removal from ground water: a review. *E-Journal of Chemistry*. 2012. Т. 9. №. 4. С. 1667–1675.
3. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Т. 279. С. 372-378.
4. Trus I., Gomelya M., Halysh V., Tverdokhlib M., Makarenko I., ... Zaitsev H. Low waste technology for the removal of nitrates from water. *Archives of Environmental Protection*. 2023. № 49 (1). Р. 74-78.
5. Trus I., Gomelya M. Low-waste technology of water purification from nitrates on highly basic anion exchange resin. *Journal of Chemical Technology and Metallurg*. 2022. № 57 (4). Р. 765-772.