

12. Volchyn I., Haponych L. Estimate of the sulfur dioxide concentration at thermal power plants fired

by Donetsk coal , *Power Technology and Engineering*, 2014, 48(3), pp. 218–221.

Received April 28, 2016

УДК 628.162:628.3:621. 359.7

**Гомеля Н.Д.<sup>1</sup>, докт. техн. наук, проф., Грабитченко В.Н.<sup>1</sup>,**  
**Трохименко Г.Г.<sup>2</sup>, канд. биол. наук**

**<sup>1</sup> Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев**  
 пр. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина, e-mail: shymasya@mail.ru

**<sup>2</sup> Национальный университет кораблестроения, Николаев**  
 пр. Героев Сталинграда, 9, 54025, Николаев, Украина, e-mail: antr@ukr.net

## **Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов**

Изучены процессы ионообменной очистки воды от нитратов, хлоридов и сульфатов. Установлены зависимости по сорбции нитратов, сульфатов и хлоридов от формы ионита, соотношения и уровня концентраций анионов в растворе. Показано, что при использовании анионита АВ-17-8 в основной, карбонатной или основно-карбонатной форме наряду с выделением из воды анионов происходит ее умягчение. При использовании ионита в основной форме умягчение происходит за счет преимущественного выделения магния, а в карбонатной форме за счет осаждения кальция. Установлено, что при разных соотношениях концентрации анионов при ионообменной очистке наблюдается проскок нитратов. Концентрации нитратов в фильтрате возрастают с увеличением содержания сульфатов и хлоридов, а также по мере насыщения анионита нитратами и сульфатами. *Библ. 17, рис. 7, табл. 1.*

**Ключевые слова:** ионный обмен, нитраты, регенерация, умягчение воды, утилизация концентратов.

### **Постановка проблемы**

Очистка природных и сточных вод от нитратов является весьма актуальной и сложной проблемой. Высокие концентрации нитратов в подземных и грунтовых водах существенно усложняют задачу обеспечения сельского населения, населения малых и средних населенных пунктов питьевой водой. Сброс нитратов со сточными водами приводит к усилению эвтрофикации поверхностных водоемов, сопровождающейся значительным вторичным загрязнением воды, что приводит к деградации водных экосистем.

Повышение концентрации нитратов в природных водоемах происходит за счет сброса сточных вод [1] и за счет природных факторов [2]. Наиболее изученными являются биологические методы очистки воды от соединений азота. Однако эти методы редко используются в водоподготовке, так как сопровождаются бактериальным загрязнением воды, протекают довольно-

но медленно и являются недостаточно эффективными [3]. Недостаточно эффективными являются также сорбционные методы [4] и электрохимические процессы [5–7]. Малоэффективны при выделении нитратов из воды нанофильтрация [8] и обратный осмос [9], где степень очистки не превышает соответственно 50 и 80 %. Наличие в воде хлоридов и сульфатов снижает эффективность баромембранных методов очистки воды от нитратов [10]. Кроме того, в этих процессах не решена проблема утилизации образующихся концентратов. Очистка воды от нитратов каталитическим восстановлением является дорогим методом и сопровождается вторичным загрязнением воды продуктами окисления [11].

Наиболее простым и эффективным методом очистки воды от нитратов является ионный обмен [12]. Этот метод позволяет не только эффективно очищать воду от нитратов при использовании анионитов, но и использовать выделившиеся нитраты при производстве жидких удобрений [13].

Главным недостатком ионообменного метода является повышение содержания хлоридов в воде и регенерационных растворах при использовании анионитов в хлоридной форме. На решение поставленной проблемы направлено данное исследование.

Цель работы — определение эффективности сорбции нитратов на высокоосновном анионите АВ-17-8 в зависимости от формы ионита, концентрации и соотношения анионов в воде, а также изучение процессов десорбции нитратов с ионита для создания малоотходной технологии очистки воды от нитратов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: 1) изучение процессов сорбции нитратов на анионите в основной, карбонатной и хлоридной форме в присутствии хлоридов и сульфатов, определение эффективности очистки воды от нитратов и эффективности умягчения воды на анионите в основной и карбонатной форме; 2) разработка эффективных методов регенерации ионитов с учетом возможных направлений переработки полученных элюатов в жидкие удобрения; 3) выбор и обоснование принципиальной технологической схемы очистки воды от нитратов с переработкой получаемых отходов.

### Экспериментальная часть

Процессы ионообменной очистки воды от нитратов проводили при использовании высокоосновного анионита в хлоридной, основной, карбонатной и основно-карбонатной форме. Для регенерации анионита и перевода его в  $\text{Cl}^-$ -форму использовали 10 %-й раствор хлорида натрия. Для перевода ионита в  $\text{OH}^-$ -форму использовали 4 %-й раствор щелочи, в  $\text{CO}_3^{2-}$ -форму — 10 %-й раствор соды, для регенерации ионита использовали растворы гидроксида калия концентрацией 1 моль/л, карбоната калия концентрацией 0,5 моль/л, 10 %-е растворы аммиака и хлорида натрия.

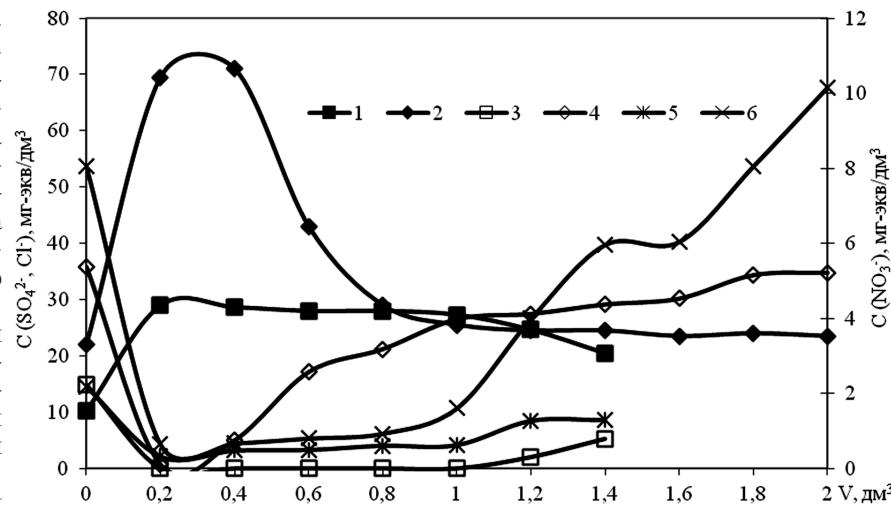
В качестве рабочих растворов при изучении сорбции нитратов в динамических условиях использовали артезианскую воду, 976 мг-экв/дм<sup>3</sup>; ПОДЕ<sub>3</sub> = содержащую нитраты ( $\bar{J}_K = 438 \text{ мг-экв/дм}^3$ ); Рис.1. Зависимость выходных концентраций хлоридов (1, 2), сульфатов (3, 4) и нитратов (5, 6) от пропущенного объема водных растворов ( $C(\text{Cl}^-) = 10,25 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{SO}_4^{2-}) = 15,00 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{NO}_3^-) = 2,18 \text{ мг-экв/дм}^3$ , pH 7,52) (1, 3, 5) и ( $C(\text{Cl}^-) = 22,00 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{SO}_4^{2-}) = 35,83 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{NO}_3^-) = 8,06 \text{ мг-экв/дм}^3$ , pH 8,34) (2, 4, 6) через ионит АВ-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в  $\text{Cl}^-$ -форме (ПОДЕ<sub>3</sub> = 1314 мг-экв/дм<sup>3</sup>, ПОДЕ<sub>4</sub> = 208 мг-экв/дм<sup>3</sup>; ПОДЕ<sub>5</sub> = 438 мг-экв/дм<sup>3</sup>).

4,32 мг-экв/дм<sup>3</sup>, Л = 3,44 мг-экв/дм<sup>3</sup>, С( $\text{Cl}^-$ ) = 3,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>, С( $\text{NO}_3^-$ ) = 3,55 мг-экв/дм<sup>3</sup>, pH 8,3), модельные растворы, содержащие хлориды, сульфаты, нитраты и ионы жесткости.

Сорбцию проводили при фильтровании растворов через колонку диаметром 19 мм с расходом 10–15 см<sup>3</sup>/мин (скорость фильтрования 2–3 м/ч). При регенерации растворы фильтровали со скоростью 0,2–0,6 м/ч. Объем ионита 20 см<sup>3</sup>. В пробах в процессах сорбции определяли содержание хлоридов, сульфатов, нитратов, остаточные жесткость, щелочность, pH, в отдельных опытах определяли остаточное содержание ионов кальция и магния. Обменную динамическую емкость и степень регенерации ионита рассчитывали по известным методикам [13].

### Результаты и обсуждение

В работах [13, 14] описаны процессы сорбции нитратов на анионитах в хлоридной форме в присутствии хлоридов. Кроме того, в работе [14] показано, что на анионитах возможно разделять сульфаты и нитраты. Однако в природных, сточных или шахтных водах часто наряду с нитратами присутствуют хлориды и сульфаты, поэтому на начальном этапе исследований определяли эффективность очистки воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов. В качестве модельных растворов использовали



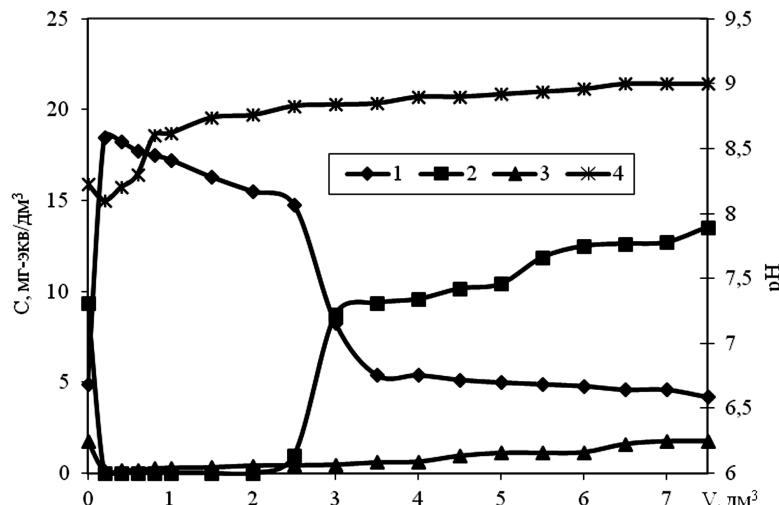


Рис.2. Зависимость выходных концентраций хлоридов (1), сульфатов (2), нитратов (3) и pH (4) раствора ( $C(Cl^-) = 4,90$  мг-экв/дм $^3$ ,  $C(SO_4^{2-}) = 9,38$  мг-экв/дм $^3$ ,  $C(NO_3^-) = 1,77$  мг-экв/дм $^3$ , pH = 8,23), пропущенного через ионит АВ-17-8 ( $V_i = 20$  см $^3$ ) в Cl $^-$ -форме (ПОДЕ<sub>2</sub> = 1162,3 мг-экв/дм $^3$ ; ПОДЕ<sub>3</sub> = 344 мг-экв/дм $^3$ ).

растворы, по составу близкие к шахтным водам (рис.1). Несмотря на высокую концентрацию сульфатов и хлоридов в растворах сорбция нитратов проходила достаточно эффективно. Полная обменная емкость ионита по нитратам при концентрации сульфатов около 36 мг-экв/дм $^3$  и концентрации нитратов 8,34 мг-экв/дм $^3$  достигала 438 мг-экв/дм $^3$ . Емкость по сульфатам достигла 1314 мг-экв/дм $^3$ . При более низкой концентрации нитратов обменная емкость по ним снизилась до 208 мг-экв/дм $^3$ . В целом со-

отношение между количеством сорбированных сульфатов и нитратов меньше, чем соотношение концентраций данных ионов в растворе, что свидетельствует о более высокой селективности данного ионита по нитратам по сравнению с сульфатами. Однако проскок по нитратам в обоих случаях наблюдался с первых проб, а по сульфатам при их концентрации 15 мг-экв/дм $^3$  он наступил только после фильтрования 1 дм $^3$  раствора, что довольно много для данного объема ионита.

Снижение содержания в растворе сульфатов и нитратов сопровождается эквивалентным увеличением в растворе концентрации хлоридов. Подобная зависимость отмечена при более низких концентрациях анионов

в воде (рис.2). В данном случае на начальном этапе сорбции отмечено практическое полное извлечение сульфатов из воды при концентрации нитратов 5–30 мг/дм $^3$ . Концентрация хлоридов при этом достигает 500–700 мг/дм $^3$ , что выше допустимого уровня для питьевой воды и выше допустимого уровня на сброс в канализацию или пресные водоемы. Емкость по сульфатам в этом случае достигла 1162 мг-экв/дм $^3$ , по нитратам – 344 мг-экв/дм $^3$ .

В дальнейшем для очистки воды от нитратов использовали анионит в основной и карбонатной форме. Очевидно, что при ионном обмене в данном случае в воду будут переходить гидроксид или карбонат-анионы. Это может способствовать эффективному умягчению природной воды [15] или концентратов, образующихся при ее очистке [16]. При этом уровень минерализации воды будет снижаться в отличие от использования ионита в Cl $^-$ -форме.

Как видно из рис.3, при использовании анионита в OH $^-$ - и CO<sub>3</sub> $^{2-}$ -форме на первом этапе обработки воды наблюдается снижение концентрации и нитратов, и хлоридов. При этом происходит повышение щелочности воды при существ-

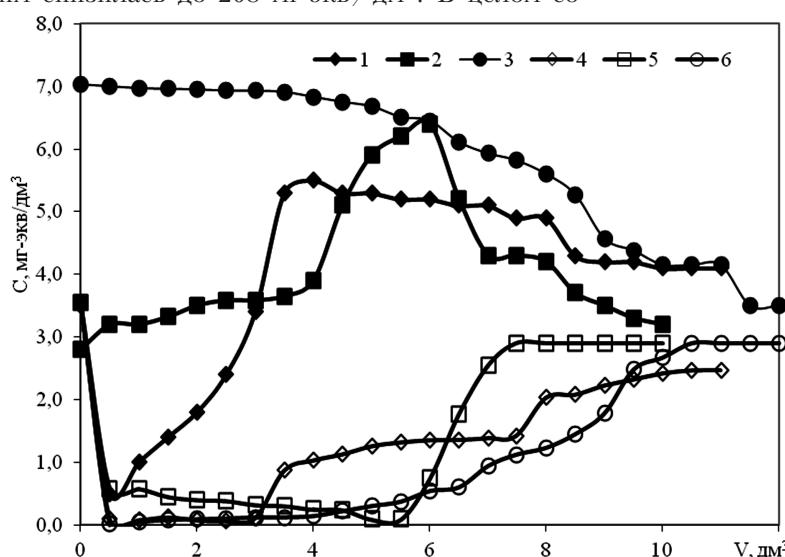


Рис.3. Зависимость выходных концентраций хлоридов (1-3) и нитратов (4-6) от пропущенного объема раствора ( $\mathcal{K} = 4,32$  мг-экв/дм $^3$ ,  $L = 3,44$  мг-экв/дм $^3$ ,  $C(Cl^-) = 3,5$  мг-экв/дм $^3$ ,  $C(NO_3^-) = 3,55$  мг-экв/дм $^3$ , pH = 8,3) через ионит АВ-17-8 ( $V_i = 20$  см $^3$ ) в OH $^-$  (1, 4), CO<sub>3</sub> $^{2-}$  (2, 5) та Cl $^-$  (3, 6) форме (ПОДЕ<sub>1</sub> = 117 мг-экв/дм $^3$ ; ПОДЕ<sub>2</sub> = 40 мг-экв/дм $^3$ , ПОДЕ<sub>4</sub> = 1232 мг-экв/дм $^3$ ; ПОДЕ<sub>5</sub> = 1150 мг-экв/дм $^3$ , ПОДЕ<sub>6</sub> = 1320 мг-экв/дм $^3$ ).

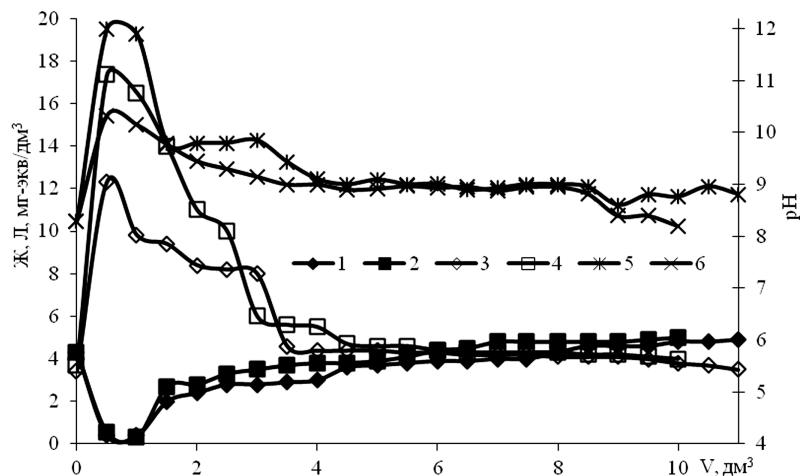
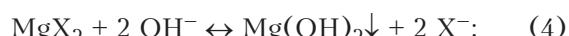
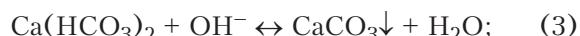
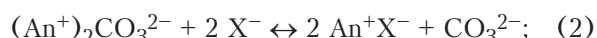
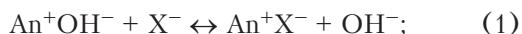


Рис.4. Зависимость остаточной жесткости (1, 2), щелочности (3, 4) и pH (5, 6) раствора ( $\text{Ж} = 4,32 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $\text{Л} = 3,44 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{Cl}^-) = 3,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{NO}_3^-) = 3,55 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 8,3$ ) от пропущенного объема через ионит AB-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в  $\text{OH}^-$  (1, 3, 5) и  $\text{CO}_3^{2-}$  (2, 4, 6) форме.

ввенном снижении ее жесткости (рис.4), что обусловлено такими процессами:



где  $\text{An}^+$  – фрагмент полимера анионита;  $\text{X}^-$  –  $\text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ .

На начальном этапе обработки воды ее жесткость снижается до 0,3–0,4 мг-экв/дм<sup>3</sup>. В дальнейшем жесткость воды поднимается до начального уровня.

При использовании анионита в основной форме (см. рис.3) нитраты почти полностью выделяются в первых 3 дм<sup>3</sup> воды.

Обменная динамическая емкость по нитратам до проскока составила 532 мг-экв/дм<sup>3</sup>, полная обменная емкость достигла 1240 мг-экв/дм<sup>3</sup>. На анионите в карбонатной форме обменная емкость до проскока по нитратам достигла 890 мг-экв/дм<sup>3</sup> при полной обменной динамической емкости 1050 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Хлориды сорбировались на анионите на начальном этапе, 20 см<sup>3</sup>) в  $\text{Cl}^-$  (1, 5),  $\text{OH}^-$  (2, 6),  $\text{CO}_3^{2-}$  (3, 7) и  $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$  (4, 8) форме.

пока шел обмен гидроксидионов на хлориды или нитраты. В дальнейшем, после перехода ионита в солевую форму, происходит вытеснение хлоридов нитратами, поэтому концентрация хлоридов на выходе почти в 2 раза превышает их исходную концентрацию. Подобная зависимость наблюдается и при использовании ионита в карбонатной форме. Однако, в целом, хлоридов выделяется меньше, чем при использовании анионита в хлоридной форме (рис.3, кривая 3). Это очень важно, если учитывать возможность получения регенерационных растворов, не содержащих хлоридов, и их дальнейшую переработку в удобрения.

Менее эффективно происходит выделение нитратов на анионите из более концентрированных растворов. При концентрации хлоридов 1068 мг-экв/дм<sup>3</sup> емкость ионита по нитратам при исходной концентрации 60 мг/дм<sup>3</sup> была весьма низкой независимо от формы ионита и не превышала 78 мг-экв/дм<sup>3</sup> (рис.5).

В таблице приведена зависимость остаточных значений pH, жесткости, концентрации ионов кальция в воде ( $\text{Ж} = 26,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{Ca}^{2+}) = 10,2 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{Mg}^{2+}) = 17,3 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{Cl}^-) = 30,09 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{NO}_3^-) = 80 \text{ мг/дм}^3$ ), степени ее умягчения ( $Z$ ) и очистки от ионов кальция (A) от пропущенного объема через анионит AB-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в  $\text{OH}^-$  (I),  $\text{CO}_3^{2-}$  (II) и в  $\text{OH}^-$  и

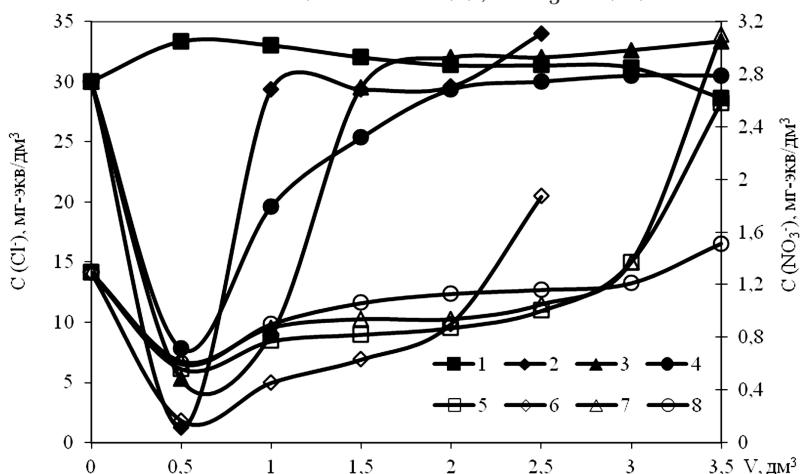


Рис.5. Зависимость выходных концентраций хлоридов (1–4) и нитратов (5–8) от пропущенного объема раствора воды ( $\text{Ж} = 26,50 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $\text{Л} = 5,60 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{Cl}^-) = 30,00 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $C(\text{NO}_3^-) = 1,29 \text{ мг-экв/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 8,2$ ) через ионит AB-17-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в  $\text{Cl}^-$  (1, 5),  $\text{OH}^-$  (2, 6),  $\text{CO}_3^{2-}$  (3, 7) и  $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$  (4, 8) форме.

Таблица

| V, дм <sup>3</sup> | рН    |      |       | Ж, мг-экв/дм <sup>3</sup> |      |      | С (Ca <sup>2+</sup> ), мг-экв/дм <sup>3</sup> |      |     | Z, % |      |      | A, % |      |      |
|--------------------|-------|------|-------|---------------------------|------|------|---|------|-----|------|------|------|------|------|------|
|                    | I     | II   | III   | I                         | II   | III  | I   | II   | III | I    | II   | III  | I    | II   | III  |
| 0,5                | 11,88 | 10,3 | 10,40 | 2,25                      | 17,4 | 16,0 | 2,25  | 1,2  | 0,4 | 91,8 | 34,3 | 39,6 | 77,9 | 88,2 | 96,0 |
| 1,0                | 10,36 | 9,93 | 10,05 | 15,0                      | 17,4 | 17,5 | 5,5   | 1,3  | 1,1 | 45,5 | 34,3 | 34   | 42,2 | 87,2 | 89,2 |
| 1,5                | 9,60  | 8,60 | 9,43  | 22,5                      | 24,0 | 18,0 | 6,0   | 6,7  | 7,1 | 18,2 | 9,4  | 32,1 | 41,2 | 34,3 | 30,4 |
| 2,0                | 8,60  | 8,17 | 8,20  | 22,5                      | 24,5 | 22,0 | 6,0   | 9,5  | 7,6 | 18   | 7,5  | 17   | 40,0 | 6,9  | 25,5 |
| 2,5                | 8,11  | 7,82 | 7,93  | 23,6                      | 25,0 | 24,5 | 7,0   | 9,9  | 8,0 | 14,2 | 5,6  | 7,5  | 31,1 | 2,9  | 21,6 |
| 3,0                | 8,10  | 7,81 | 7,42  | 24,7                      | 25,1 | 24,7 | 9,2   | 10,0 | 8,0 | 6,8  | 6,3  | 6,8  | 9,8  | 2,0  | 21,6 |
| 3,5                | 8,05  | 7,73 | 7,37  | 25,2                      | 25,4 | 24,8 | 9,9   | 10,1 | 8,0 | 4,9  | 4,2  | 6,4  | 2,9  | 1,0  | 21,6 |
| 4,0                | 8,00  | 7,69 | 7,35  | 25,8                      | 25,5 | 25,0 | 10,2  | 10,2 | 8,0 | 2,6  | 3,8  | 5,7  | 0,0  | 0,0  | 21,6 |

СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> (III) в смешанной форме. Умягчение воды при использовании ионита в основной и карбонатной форме было значительным только в первых одной-двух пробах объемом по 500 см<sup>3</sup>, что близко к результатам, полученным в растворах, не содержащих нитратов [14]. Кальций лучше связывается при использовании анионита в карбонатной форме.

При использовании анионита в основной и карбонатной форме более эффективно происходит очистка воды от нитратов при невысоком уровне ее минерализации. Как видно из рис.4, при очистке воды от нитратов также происходит частичное умягчение воды. Из вышеприведенных данных видно, что нитраты и сульфаты имеют селективность выше по сравнению с хлоридами, поэтому после очистки воды ионит переходит в основном в нитратную или нитратно-сульфатную форму.

При высоком содержании хлоридов (см. рис.5) сорбция нитратов протекает неэффективно.

В данном случае направление процесса определяется соотношением концентраций анионов.

Использование ионитов в процессах очистки воды возможно при обеспечении высокой эффективности регенерации ионообменных материалов. В данной работе для регенерации анионита использовали растворы гидроксида калия концентрацией 1 моль/л, карбоната калия концентрацией 0,5 моль/л, 10 %-е растворы аммиака и хлорида натрия. Растворы гидроксида и карбоната калия, а также раствор аммиака использовали с учетом возможной их переработки на жидкие удобрения.

Как видно из рис.6, растворы карбоната и гидроксида калия обеспечивают полную регенерацию ионита при удельном расходе раствора реагента 7 дм<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> ионита. Для гидроксида калия полная десорбция нитратов достигнута при удельном расходе реагента 7–8 дм<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> ионита. При удельном расходе данных регенерационных растворов 5 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> степень регенерации достигает 87–90 %.

Менее эффективно использование аммиака, основность которого недостаточна, для полного перевода анионита в основную форму, как в случае гидроксида калия. В данном случае при удельном расходе 10 %-го раствора аммиака 5–10 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> степень десорбции нитратов достигает 35–54 %, а степень десорбции сульфатов не превышает 3,1 %.

Хлорид натрия, как и хлорид аммония [13], обеспечивает эффективную десорбцию нитратов и сульфатов. Однако в этом случае проблема утилизации отработанных растворов, содержащих хлориды, становится достаточно сложной.

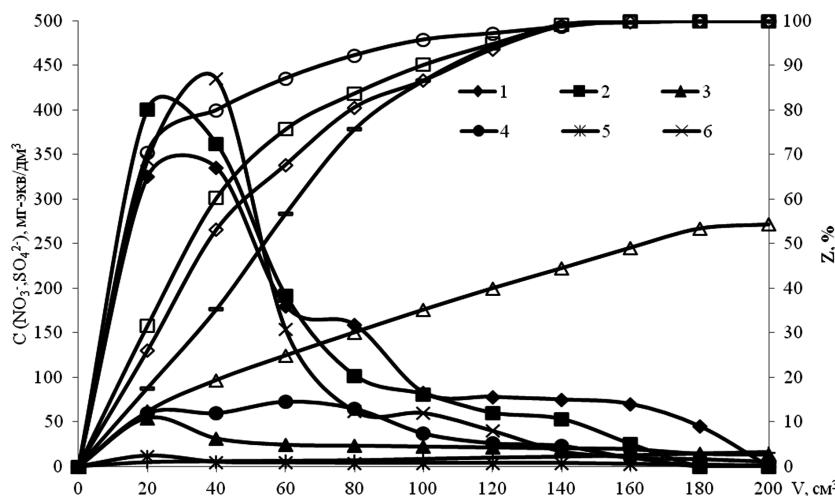


Рис.6. Зависимость выходной концентрации нитратов (1–4) и сульфатов (5, 6), степени десорбции нитратов (7–10) и сульфатов (11, 12) от расхода регенерационного раствора: КОН концентрацией 1 моль/л (1, 7) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> концентрацией 0,5 моль/л (2, 8), 10 %-й NH<sub>4</sub>OH (3, 5, 9, 11), 10 %-й NaCl (4, 6, 10, 12) – через анионит АВ-17-8 (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) в NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1, 2, 7, 8) и в NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3–6; 9–12) форме.

Если исходить из требований к составу сточных вод, которые можно сбрасывать в канализацию или природные водоемы, то концентраты, образующиеся при ионообменном или баромембранным обессоливании воды, не допускается сбрасывать без предварительной очистки, поэтому в разработанной технологической схеме (рис.7) очистки воды от нитратов предусмотрена полная переработка жидкого отхода.

Технология предусматривает использование высокоосновного анионита в основной или карбонатной форме. Нитраты ча раствора на переработку улавливаются на анионите, а хлориды в случае превышения допустимых концентраций выделяются на обратноосмотической установке [16]. Регенерационные растворы из анионита используются для производства жидких удобрений, а концентраты, содержащие хлориды, используются для получения щелочи и окисленных соединений хлора [17].

Если в воде наряду с хлоридами и нитратами присутствуют сульфаты, то при выбранной схеме очистки воды нитраты и сульфаты выделяются из воды на анионите в основной форме (1), хлориды выделяются на обратноосмотической установке (9). При этом в случае использования анионита в основной или карбонатной форме происходит подщелачивание воды с ее умягчением. Осадки гидроксида магния и карбоната калия отделяются в осветлителе (2) с дальнейшим обезвоживанием на фильтр-прессе (5) и подачей на переработку. Умягченная и осветленная вода после доочистки на фильтре (6) подается на обратноосмотическую установку, где происходит ее полное обессоливание. После корректирования уровня минерализации такую воду можно использовать в производстве и в качестве питьевой воды.

При наличии в воде только нитратов, хлоридов и гидрокарбонатов ионообменный фильтр (1) можно регенерировать растворами гидроксида или карбоната калия. Выбор реагента зависит от соотношения в воде концентраций кальция и магния. При высоком содержании кальция и низком содержании гидрокарбонатов ионит лучше использовать в карбонатной форме и регенерировать карбонатом калия. При высоком содержании магния или при высоких концентрациях гидрокарбонатов в исходной воде лучше использовать при регенерации гидро-

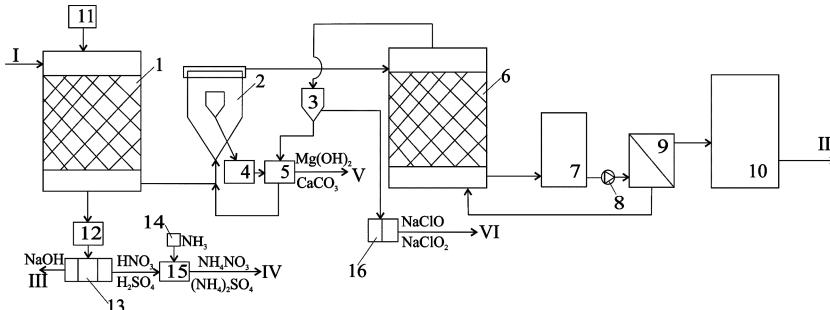


Рис.7. Принципиальная схема деминерализации воды, содержащей нитраты, хлориды и сульфаты: 1 – анионообменный фильтр; 2 – осветлитель со взвешенным осадком; 3 – резервуар-отстойник; 4 – шламохранилище; 5 – фильтр-пресс; 6 – механический фильтр; 7 – резервуар умягченной воды; 8 – насос; 9 – обратноосмотический фильтр; 10 – резервуар обессоленной воды; 11 – расходный бак регенерационного раствора; 12 – резервуар отработанного раствора; 13, 16 – электролизеры; 14 – расходный бак раствора аммиака; 15 – реактор; I – подача воды к потребителю; II – подача воды на переработку; III – отбор раствора щелочи; IV – подача раствора на переработку; V – осадок на переработку; VI – раствор для обеззараживания воды.

ксид калия с переводом анионита в основную форму. Отработанные регенерационные растворы, содержащие нитрат калия, направляются на производство жидких удобрений.

Если в воде, кроме хлоридов и нитратов, присутствуют сульфаты, то на анионите сорбируются в основном нитраты и сульфаты. Регенерация такого ионита аммиаком не эффективна, поэтому для регенерации лучше использовать 4 %-й раствор щелочи. При электролизе регенерационного раствора в трехкамерном электролизере с катионной и анионной мембранами получают щелочь и смесь серной и азотной кислот. После нейтрализации кислот аммиаком получают смесь сульфата и нитрата аммония, которые также являются удобрениями. Концентрат, образующийся при обессоливании воды на обратноосмотическом фильтре, содержит хлориды, ионы натрия и катионы жесткости. Согласно работе [17], в двухкамерном электролизере из таких концентратов можно получать растворы для обеззараживания воды, содержащие окисленные соединения хлора: гипохлориты, хлораты и др.

Предложенная технология обеспечивает получение обессоленной воды с переработкой отходов в продукты, пригодные для дальнейшего использования.

## Выводы

Изучены процессы ионообменной очистки воды от нитратов на анионите АВ-17-8 в основной, карбонатной и солевой (хлоридной) форме в присутствии сульфатов и хлоридов. Показано, что при использовании ионита в основной, карбонатной и солевой форме при концентрации хлоридов в воде до 200 мг/дм<sup>3</sup> происходит

эффективная очистка воды от сульфатов и нитратов при незначительной сорбции хлоридов на анионите в основной и карбонатной форме. При концентрации хлоридов больше 1000 мг/дм<sup>3</sup> нитраты плохо сорбируются на ионите в основной и карбонатной форме. Наряду с очисткой воды от нитратов, сульфатов или хлоридов происходит умягчение воды.

Определена эффективность реагентов при регенерации анионита в NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-форме. Установлено, что высокой степени регенерации ионита (90–100 %) можно достичь при использовании гидроксида и карбоната калия, а также раствора хлористого натрия при удельном расходе регенерационного раствора 5–10 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>. Отработанные растворы, содержащие нитраты калия, можно использовать для производства жидких удобрений.

Разработана принципиальная технологическая схема очистки воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов. В предложенной технологии нитраты выделяются в виде растворов нитрата калия или смеси сульфата и нитрата аммония, которые можно использовать для производства жидких удобрений. Хлориды выделяются в виде растворов окисленных соединений хлора, которые можно использовать для обеззараживания воды.

### Список литературы

- Piatek K.B., Mitchell M.J., Silva S.R., Kendal C. Sources of nitrate in snowmelt discharge : evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate // Water, Air and Soil Pollut. – 2005. – Vol. 165, № 4. – P. 13–35.
- Singleton M.J., Woods K.N., Conrad M.E. et al. Tracking sources of unsaturated zone and groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen isotopes at the Hanford Site, Washington // Environ. Sci. and Technol. – 2005. – Vol. 39, № 10. – P. 3563–3570.
- Гомеля М.Д., Чеверда О.П., Шаблій Т.О. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод // Вост.-Європ. журн. передових технологій. – 2012. – Т. 2/6, № 56. – С. 33–36.
- Oeztuerk N., Ennil T. Bektas Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials // J. Hazardous Mater. – 2004. – Vol. 112, № 1–2. – P. 155–162.
- Menkouchi Sahli M.A., Tahaikt M., Achary I. et al. Technical optimization of nitrate removal from ground water by electrodialysis using a pilot plant // Desalination. – 2004. – № 10. – P. 359.
- Polatides C., Dortsou M., Kyriacou G. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis // Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50, № 25–26. – P. 5237–5241.
- Медянцева Д.Г., Шинкина С.В. Электродиализ нитратных растворов // Изв. вузов Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. – 2008. – Спец. вып. – С. 94–97, 136.
- Иевлева О.С., Бадеха В.П., Гончарук В.В. Влияние низкомолекулярных аминов на извлечение нитратов методомnanoфильтрации // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 438–447.
- Гончарук В.В., Балакіна М.М., Осипенко В.О. и др. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту // Доп. Нац. акад. наук України. – 2010. – № 3. – С. 194–199.
- Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Бильк Ю.С. и др. Очистка сточных вод от биогенных элементов // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 5. – С. 386–397.
- Лозовский А.В., Столяров И.В., Приходько Р.В., Гончарук В.В. Исследование фотокатализитической активности Ag/TiO<sub>2</sub> катализаторов реакции восстановления нитрат-ионов в водных средах // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 631–642.
- Mackiewicz Jo., Dziubek A. Usuwanie azotanow z wod podziemnych na selektywnych zywicach anionjwymiennych IONAC // Ochr. Srod. – 2005. – № 4. – С. 45–47.
- Гомеля М.Д., Голтвяницька О.В., Шаблій Т.О. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2012. – № 1. – С. 84–90.
- Грабітченко В.М., Трус І.М., Гомеля М.Д. Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води // Вісн. Нац. техн. ун-ту «КПІ». – 2014. – № 2. – С. 72–75.
- Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8 // Схід.-Європ. журн. передових технологій. – 2013. – Т. 2/11, № 62. – С. 35–38.
- Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Шаблій Т.А. Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обессоливании воды // Металург. и горноруд. пром-сть. – 2014. – № 5. – С. 119–122.
- Trus I., Hrabitchenko V., Gomelya M. Electrochemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine // British Journal of Science, Education and Culture. – 2014. – № 2. – P. 103–108.

Поступила в редакцию 25.04.16

**Гомеля М.Д.<sup>1</sup>, докт. техн. наук, проф., Грабітченко В.М.<sup>1</sup>,**  
**Трохименко Г.Г.<sup>2</sup>, канд. біол. наук**

**1 Національний технічний університет України «КПІ», Київ**  
 пр. Перемоги, 37, корп. 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: shymasya@mail.ru

**2 Національний університет кораблебудування, Миколаїв**  
 пр. Героїв Сталінграду, 9, 54025 Миколаїв, Україна, e-mail: antr@ukr.net

## **Іонообмінна очистка води від нітратів у присутності хлоридів та сульфатів**

Вивчено процеси іонообмінної очистки води від нітратів, хлоридів та сульфатів. Встановлено залежності щодо сорбції нітратів, сульфатів та хлоридів від форми іоніту, співвідношення та рівня концентрацій аніонів у розчині. Показано, що при застосуванні аніоніту АВ-17-8 в основній, карбонатній чи основно-карбонатній формі разом з видаленням із води аніонів відбувається її пом'якшення. При використанні іоніту в основній формі пом'якшення відбувається за рахунок переважного виділення магнію, а в карбонатній формі за рахунок осадження кальцію. Встановлено, що при різних співвідношеннях концентрації аніонів при іонообмінному очищенні спостерігається просок нітратів. Концентрації нітратів у фільтраті підвищуються із збільшенням вмісту сульфатів та хлоридів, а також по мірі насищення аніоніту нітратами та сульфатами. Бібл. 17, рис. 7, табл. 1.

**Ключові слова:** іонний обмін, регенерація, пом'якшення води, утилізація концентратів.

**Gomelya M.D.<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, Professor,**  
**Hrabitchenko V.M.<sup>1</sup>, Trokhymenko G.G.<sup>2</sup>, Candidate of Technical Sciences**

**1 National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev**  
 37, Peremogy Ave., build. 4, 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: shymasya@mail.ru

**2 Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Nikolaev**  
 9, Stalingrad Heroes Ave., 54025 Mykolaiv, Ukraine, e-mail: antr@ukr.net

## **Nitrates Removal from Water by Ion-Exchange Purification in the Presence of Chlorides and Sulfates**

Nitrates, chlorides and sulfates removal from water by ion-exchange purification processes were examined. Relations on persorption of nitrates, sulfates and chlorides on ion-exchanger form, relations and level of anions concentrations in the solution were determined. It is shown that when using anion exchanger AB-17-8 in the basic; carbonate form or basic-carbonate form there alongside with extraction of anions from water it gets softer. When using the ion-exchanger in the basic form the softening is primarily caused by extraction of magnesium and in the carbonate form due to settling of calcium. It is determined that with different ratios of anions concentrations during ion-exchange purification there nitrates breakthrough occurs. The nitrates concentrations in the filtrate get higher with increase of sulfates and chlorides content as well as in proportion to saturation of the anion exchanger with nitrates and sulfates. Bibl. 17, Fig. 7, Table 1.

**Key words:** ion-exchange, regeneration, water softening, concentrations utilization.

## References

1. Piatek K.B. Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate / Kathryn B. Piatek, Myron J. Mitchell, Steven R. Silva, Carol Kendal, *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2005, 165 (4), pp. 13–35.
2. Singleton Michael J. Tracking sources of unsaturated zone and groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen isotopes at the Hanford Site, Washington / Michael J. Singleton, Katharine N. Woods, Mark E. Conrad, Donald J. Depaolo, P. Evan Dresel, *Environ. Sci. and Technol.*, 2005, 39 (10), pp. 3563–3570.
3. Gomelja M.D. Removal of nitrates from purified municipal wastewater / M.D. Gomelja, O.P. Cheverda, T.O. Shablij, *Vostochno-Europejskij zhurnal peredovoyh tehnologij*, 2012, 2/6 (56), pp. 33–36. (Ukr.)
4. Oeztuerk N. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials / Nese Oeztuerk N., Ennil T. Bektash, *J. Hazardous Mater.*, 2004, 112 (1–2), pp. 155–162.
5. Menkouchi Sahli M. A. Technical optimization of nitrate removal from ground water by electrodialysis using a pilot plant / Sahli M.A. Menkouchi, M. Tahaikt, I. Achary, M. Taky, F. Alhanouni, M. Hafsi, M. Elmghari, A. Ellmidaouia, *Desalination*, 2004, (10), pp. 359.
6. Polatides C. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis / C. Polatides, M. Dortsiou, G. Kyriacou, *Electrochim. Acta*, 2005, 50 (25–26), pp. 5237–5241.
7. Medjanceva D.G. Electrodialysis of nitrate solutions / D.G. Medjanceva, S.V. Shinkina, *Izv. Vuzov Sev. Kav. region. Estestv. N.*, 2008, Spec. vyp, pp. 94–97, 136. (Rus.)
8. Ievleva O.S. Influence of low molecular weight amines to extract nitrates by nanofiltration / O.S. Ievleva, V.P. Badeha, V.V. Goncharuk, *Himija i tehnologija vody*, 2010, 32 (4), pp. 438–447. (Rus.)
9. Opportunities of low-pressure reverse osmosis in the purification of natural waters from mineral nitrogen / V.V. Goncharuk, M.M. Balakina, V.O. Osipenko, D.D. Kucheruk, V.Z. Shvidenko, *Dopovid Nacinal'noi akademii nauk Ukrainsi*, 2010, (3), pp. 194–199. (Ukr.)
10. Balakina M. N. Wastewater treatment from biogenic elements / M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, Ju.S. Bilyk, V.O. Osipenko, Z.N. Shkavro, M.V. Aleksandrov, V.V. Goncharuk, *Himija i tehnologija vody*, 2013, 35 (5), pp. 386–397. (Rus.)
11. Lozovskij A.V. Investigation of the photocatalytic activity of Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts, the reduction reaction of nitrate ions in aqueous solutions / A.V. Lozovskij, I.V. Stoljarov, R.V. Prihod'ko, V.V. Goncharuk, *Himija i tehnologija vody*, 2009, 31 (6), pp. 631–642. (Rus.)
12. Mackiewicz Jolanta. Usuwanie azotanow z wod podziemnych na selektywnych zywicach anionjwywiennych IONAC / Jolanta Mackiewicz, Andrzej Dziubek, *Ochr. Srod.*, 2005, (4), pp. 45–47. (Pol.)
13. Gomelja M.D. Evaluation of efficiency of anion exchange resin in the purification of water from nitrates / M.D. Gomelja, O.V. Goltvjanic'ka, T.O. Shablij, *Visnik Nacinal'nogo tehnichnogo universitetu «KhPI»*, 2012, (1), pp. 84–90. (Ukr.)
14. Grabitchenko V. M. Separation of sulfates and nitrates during ion exchange water desalination / V. M. Grabitchenko, I. M. Trus, M. D. Gomelja, *Visnik Nacinal'nogo tehnichnogo universitetu «KPI»*, 2014, (2), pp. 72–75. (Ukr.)
15. Kucherik G. V Investigation of softening processes in the mine water demineralization on anion exchange resin AB-17-8 / G.V. Kucherik, Ju.A. Omel'chuk, M.D. Gomelja, *Shidno-Europejs'kij zhurnal peredovih tehnologij*, 2013, 2/11 (62), pp. 35–38. (Ukr.)
16. Trus I.N. Separation of chloride and sulfate during ion exchange demineralization of water / I.N. Trus, N.D. Gomelja, T.A. Shablij, *Metalurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'*, 2014, (5), pp. 119–122. (Rus.)
17. Trus I. Electrochemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine / I. Trus, V. Hrabitchenko, M. Gomelya, *British Journal of Science, Education and Culture*, 2014, (2), pp. 103–108.

Received April 25, 2016