

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

**Магістерська робота**  
освітній ступінь - магістр

на тему: **«ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРИТІВ МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ  
УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ»**

Виконала: студентка 2-го року навчання,  
Спеціальності 102-Хімія

Антоненко Вікторія Василівна

Науковий керівник: Коновалова В.В.  
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент \_\_\_\_\_  
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена  
з оцінкою «відмінно»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.  
«08» серпня 2023 р.

Київ – 2023

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

**Магістерська робота**  
освітній ступінь - магістр

на тему: **«ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРИТІВ МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ  
УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ»**

Виконала: студентка 2-го року навчання,  
Спеціальності 102-Хімія

Антоненко Вікторія Василівна

Науковий керівник: Коновалова В.В.  
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент \_\_\_\_\_  
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена  
з оцінкою « \_\_\_\_\_ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 р.

Київ – 2023

## ЗМІСТ

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                           | 5  |
| РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                                    | 7  |
| 1.1 Нітрити та їх застосування.....                                  | 7  |
| 1.2 Основні джерела збільшення концентрації нітритів .....           | 7  |
| 1.3 Вплив нітритів на організм людини та навколишнє середовище ..... | 9  |
| 1.2 Контроль вмісту нітритів у воді .....                            | 11 |
| 1.2.1 Спектрофотометрія .....                                        | 11 |
| 1.2.2 Електрохімічне виявлення .....                                 | 13 |
| 1.2.3 Хемілюмінесценція .....                                        | 15 |
| 1.3 Способи очищення води від нітритів.....                          | 17 |
| 1.3.1 Біологічна очистка .....                                       | 17 |
| 1.3.2 Хімічне очищення .....                                         | 18 |
| 1.3.3 Фізична очистка .....                                          | 21 |
| 1.4 Модифікування ультрафільтраційних мембран .....                  | 22 |
| РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....                               | 25 |
| 2.1 Реактиви та матеріали.....                                       | 25 |
| 2.2 Метод Грісса.....                                                | 28 |
| 2.3 УФ-видима спектроскопія.....                                     | 28 |
| 2.4 Ультрафільтрація .....                                           | 30 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5 Фізичне модифікування промислової ультрафільтраційної мембрани.....                                           | 31 |
| 2.6 Скануюча електронна мікроскопія.....                                                                          | 32 |
| 2.7 Атомно силова мікроскопія .....                                                                               | 33 |
| 2.8 ІЧ-Фур'є спектроскопія .....                                                                                  | 33 |
| 2.9 Метод сидячої краплі.....                                                                                     | 34 |
| 2.10 Електрокінетичний метод .....                                                                                | 34 |
| РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ...                                                        | 35 |
| 3.1 Визначення параметрів процесу очищення водних розчинів нітритів .....                                         | 35 |
| 3.2 Модифікування поліетерсульфонової мембрани .....                                                              | 40 |
| 3.3 Підтвердження модифікування поліетерсульфонової мембрани .....                                                | 43 |
| 3.3.1 Морфологія мембран.....                                                                                     | 43 |
| 3.3.2 Дослідження структури мембрани методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. .                                            | 46 |
| 3.3.3 Вплив модифікування на дзета-потенціал поверхні мембран .....                                               | 48 |
| 3.3.4 Визначення кута змочування поверхні мембран.....                                                            | 50 |
| 3.4 Дослідження процесу вилучення нітритів методом посиленої ультрафільтрації .....                               | 52 |
| 3.4.1 Визначення продуктивності та коефіцієнтів масоперенесення для немодифікованої та модифікованої мембран..... | 52 |
| 3.4.2 Вплив тиску та концентрації зв'язуючого агенту на затримування нітритів.....                                | 54 |
| 3.4.3 Вплив наявності солей на коефіцієнт затримування нітритів.....                                              | 55 |

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 3.5 Повторне використання ретентату ..... | 56 |
| ВИСНОВКИ.....                             | 59 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....          | 61 |

## ВСТУП

В сучасному світі спостерігається достатньо швидкий розвиток промисловості, що призводить до збільшення кількості викидів та різноманітних забруднень. Як і раніше вода є найважливішим ресурсом людства для підтримки життєдіяльності та розвитку, а її якість має вирішальне значення для здоров'я людини та навколишнього середовища. Вода використовується людиною у багатьох сферах: питна вода, промислові потреби, зрошення у сільському господарстві, енергетика, транспорт тощо. Однак це обмежений ресурс, який може бути забруднений або вичерпаний.

В останні роки було виявлено значну кількість джерел поверхневих вод, головним чином із підземних вод, з високими концентраціями нітратів та нітритів, які часто співіснують та накопичуються в ній [1, 2]. Надмірне використання азотних добрив у сільськогосподарських виробничих процесах та скидання стічних вод промисловості, призвело до того, що велика кількість забруднюючих речовин скидається у побутові стічні води, сільськогосподарський стік і поверхневі стоки. Потім вони потрапляють у ґрунтові води, річки та ґрунт[2– 4].

Забруднення нітритами питної води є поширеною проблемою та викликає занепокоєння, якщо вони присутні у високих концентраціях [5]. Забруднення води може мати серйозні наслідки для здоров'я людини та довкілля, включаючи збільшення кількості захворювань, зменшення біорізноманіття, погіршення якості ґрунту та інші проблеми.

Враховуючи стрімкий розвиток промисловості та забруднення водних ресурсів проводиться дослідження, що спрямовані на очищення стічних та ґрунтових вод. Нітрити можуть бути видалені з води за допомогою різних методів, які включають біологічні, хімічні та фізичні процеси [5 – 10]. Однак ці методи очищення складні у виконанні, дорогі, і часто потребують специфічних знань для обслуговування.

Актуальність цієї роботи полягає у розробці нового, економічно вигідного та простого методу видалення нітритів з ґрунтових вод на основі процесу ультрафільтрації. У цьому методі використовуються мембрани, які забезпечують ефективне очищення, при цьому легко відновлюються та можуть бути використанні повторно.

Використання посиленої ультрафільтрації має кілька переваг перед традиційними методами очищення води, наприклад, менші потреби в енергії та хімічних речовинах, компактність установки та менший вплив на навколишнє середовище.

Метою дослідження є розробка методу очищення води від нітритів з використанням промислових ультрафільтраційних мембран.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

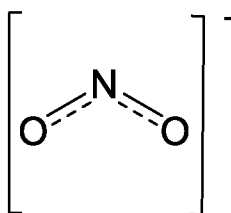
- Розробити та відпрацювати методику очищення води від нітритів методом посиленої ультрафільтрації.
- Дослідити вплив різних параметрів на процес вилучення нітритів із водних розчинів за рахунок зв'язування з поліетиленіміном в процесі ультрафільтрації
  - Відпрацювати методику модифікування промислової поліетерсульфонової мембрани PES020 допаміном та поліакриловою кислотою для покращення транспортних характеристик мембран.
  - Охарактеризувати поверхню немодифікованих та модифікованих мембран за допомогою фізико-хімічних методів, а саме ІЧ-спектроскопії, СЕМ, АСМ, електрокінетичного методу, визначення кутів змочування.
- Порівняти процес вилучення нітритів з води методом посиленої ультрафільтрації на модифікованих та немодифікованих мембранах

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Нітрити та їх застосування

Нітрити - це речовини, що у своєму складі містять один атом азоту та два атоми кисню.



Нітрити мають важливе застосування в хімічній, харчовій та аграрній промисловості, а також в медицині. Вони використовуються як консерванти для продуктів харчування, запобігають згіркненню їжі та розвитку неприємного запаху та присмаку під час зберігання.

В хімічній промисловості нітрити мають велике значення у виробництві барвників, вибухових речовин та виступають антикорозійними агентами в охолоджуючих рідинах.

Застосування нітритів у медичних цілях використовує їхню здатність як судинорозширювальних засобів, пригнічувачів кровообігу та антидотів при отруєнні ціанідами та сірководнем (нітрити натрію та аміл) [11].

#### 1.2 Основні джерела збільшення концентрації нітритів

Нітрити – це сполуки, які потрапляють у ґрунтові води з різних джерел забруднень, зокрема з промислових стічних вод, сільськогосподарських відходів та муніципальних стічних вод. Концентрація нітритів у водах може збільшуватися з часом за різних причин [1, 2, 5, 11, 12]:



- Азотний цикл. Нітрити, як і нітрати, походять із циклу азоту, причому атмосфера є основним резервуаром азоту. Вищі живі істоти не можуть використовувати  $N_2$  з атмосфери і залежать виключно від його фіксації в землі або воді певними мікроорганізмами.

- Розкладання органічних сполук. Сполуки азоту розкладаються гетеротрофними бактеріями та іншими сапрофітними мікроорганізмами, які використовують енергію, накопичену в органічному матеріалі, і вивільняють надлишок  $N_2$  у формі аміаку ( $NH_3$ ) або амонію ( $NH_4^+$ ) як побічних продуктів мікробного метаболізму. Згодом цей  $NH_3$  окиснюється до нітриту у процесі нітрифікації, що відбувається за допомогою автотрофних бактерій родів *Nitrosomonas*, *Nitrococcus*, *Nitrocystis* і *Nitrosogloea*.

- Руйнування біомаси. Нітрити можуть утворюватися під час руйнуванні біомаси водоростей та риб, що може статися в результаті зменшення рівня кисню у воді.

- Забруднення водойми. Нітрити потрапляють у водойми від промислових викидів, відходів та відпрацьованих добрив з сільськогосподарських угідь.

- Застосування азотних добрив. Нітрити можуть утворюватися в результаті застосування азотних добрив у сільському господарстві.

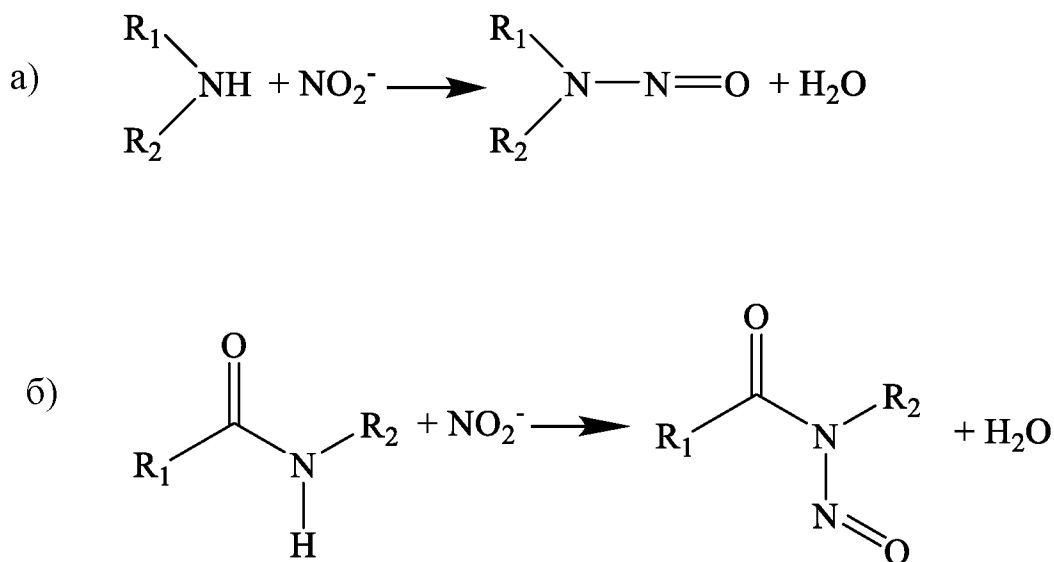
- Забруднення стічних вод. Нітрити можуть утворюватися у стічних водах, які містять відходи від промислових підприємств, житлових будинків тощо.

Зазвичай рід бактерій *Nitrobacter* окиснює  $NO_2$  до  $NO_3$ , причому швидкість реакції окиснення нітритів до нітратів значно вища за швидкість утворення нітритів з аміаку, тому нітрити зустрічаються в невеликих кількостях. Однак вони можуть накопичуватися в лужних ґрунтах, оскільки  $NH_3$  є токсичним для цих бактерій.

### 1.3 Вплив нітритів на організм людини та навколишнє середовище

Високий вміст нітритів у воді має значний вплив як на людину, так і екологію, та може загрожувати збільшенням кількості захворювань, зменшенням біорізноманіття, погіршенням якості води та ґрунту.

Найбільш серйозні наслідки споживання надмірних кількостей нітритів для людини пов'язані з їх взаємодією з амінами в організмі та утворенням нітрозамінів та нітрозамідів (Рис. 1.1) – хімічних сполук, які можуть бути канцерогенними у шлунку та кишечнику [12 – 14].

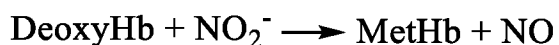


**Рис 1.1** Взаємодія нітритів з амінами з утворенням нітрозаміну (а) та нітрозаміду (б)

Утворення таких нітрозосполук може призвести до таких захворювань, як високий кров'яний тиск, лейкемія, пухлини мозку, рак шлунку та кишечника.

Надмірне споживання води з високим вмістом нітритів може призвести до розвитку метгемоглобінемії, стану, у якому гемоглобін у крові перетворюється

на метгемоглобін (Рис 1.2), який зменшує здатність крові доставляти достатньо кисню до тканин організму[15].



**Рис 1.2.** Взаємодія дезоксигемоглобіну з нітрит-йоном

Такий процес в організмі може призвести до симптомів, таких як блідість, втома, запаморочення та підвищена серцева частота. У важких випадках, це може призвести до смерті.

Нітрати, які часто співіснують у воді з нітридами, стають токсичним після відновлення до нітритів в шлунку або в слині. Немовлята віком до 6 місяців особливо сприйнятливі, оскільки їхній шлунковий сік менш кислий, що сприяє росту нітратвідновлюючих бактерій.

До інших можливих наслідків споживання надмірних кількостей нітритів відносять:

- Порушення функції щитоподібної залози.
- Підвищення кров'яного тиску.
- Погіршення функції печінки та нирок.
- Підвищення ризику виникнення діабету та інших захворювань.

Забруднення води нітридами також може мати серйозний вплив на екологічний баланс водних систем. Наприклад, надмірні рівні нітритів призводять до збільшення росту водоростей та інших водних рослин, що спричиняє зменшення рівня кисню у воді та загибель риб та інших водних організмів.

Поточні стандарти питної води, встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США, складають 1 мг/л для нітритного азоту ( $\text{NO}_2^-$ ), 10 мг/л для нітратного азоту ( $\text{NO}_3^-$ ) і 10 мг/л для суми  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$  [16]. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) встановила рекомендовані значення для питної води 50 мг/л для  $\text{NO}_3^-$ , 3 мг/л (короткочасний вплив) і 0,2 мг/л (тривалий вплив) для  $\text{NO}_2^-$  [17].

## **1.2 Контроль вмісту нітритів у воді**

Контроль вмісту нітритів у воді є важливим завданням для забезпечення якості води з метою споживання та збереження екологічної рівноваги водних систем. Для цього застосовуються різні методи контролю, зокрема: спектрофотометричні [18-25], електрохімічні [26-32], хемілюмінесцентні [33-35], хроматографічний [36, 37], капілярний електрофорез [38] та інші. У кожного методу є свої переваги та недоліки.

Вибір методу залежить від багатьох факторів, включаючи тип водного середовища, концентрацію нітритів, необхідну точність вимірювання та доступність обладнання та реагентів. Крім того, використання не всіх методів є доцільним для визначення вмісту нітритів у воді. Так, наприклад, хроматографія та капілярний електрофорез частіше застосовуються для аналізу біологічних рідин.

### **1.2.1 Спектрофотометрія**

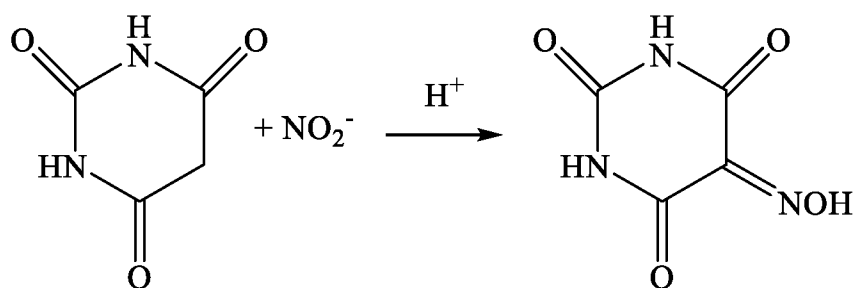
Для визначення вмісту нітритів у воді застосовуються різні лабораторні тести. Одним з найбільш поширених методів є спектрофотометричний аналіз [18], завдяки його простоті та недорогій аналітичній можливості.

Спектрофотометричні методи ґрунтуються на вимірюванні поглинання світла розчином у певному діапазоні довжин хвиль, і базуються зазвичай на реакціях нітриту з деякими детектуючими реагентами (наприклад, реакції діазотування або нітразування). Спектрофотометричні методи, які

використовуються для визначення нітритів і нітратів, можна класифікувати на методи Грісса [19], спектрофотометричні на основі реакції нітрозування [20, 21] і каталітичні спектрофотометричні методи [22, 23].

Найбільш часто використовуваним підходом до спектрофотометричного виявлення нітриту є метод Грісса, який включає реакцію діазосполучення. Взаємодія реактиву сульфанілової кислоти та 1-аміно-2-нафтолу з нітрит-йонами утворює азосполуку червоно-рожевого кольору, інтенсивність якого залежить від концентрації нітритів у розчині [24]. Однак було визнано, що чутливість цього методу погіршується з наявністю інших іонів, таких як  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  та  $\text{I}^-$  [19].

Для визначення нітритів також застосовуються реакція нітрозування. Наприклад, взаємодія нітриту з барбітуровою кислотою в кислому середовищі (Рис. 1.3), в результаті чого утворюється віолурова кислота (нітрозопохідна).



**Рис. 1.3.** Реакція між барбітуровою кислотою та нітрит-іоном

На основі цієї взаємодії розроблено спектрофотометричний метод визначення нітритів у воді [20]. За аналітичної довжини хвилі 310 нм закон Бера виконується в діапазоні концентрацій 0,00 ~ 3,22 ppm нітриту. Проте, враховуючи максимум поглинання, на визначення значно впливатиме  $\text{Fe}^{3+}$ .

Розроблені каталітично-спектрофотометричні методи визначення нітритів. Ці методи в основному ґрунтуються на каталітичній дії нітриту на окиснення деяких індикаторних або органічних барвників відповідними окисниками. У більшості випадків використовуються такі барвники: заміщені похідні фенотіазину; триарилметанові лужні барвники; триарилметанові кислотні барвники; пірогалол червоний; азобарвники; метиловий червоний; хінонімінові барвники [18]. До окисників, які використовуються в каталітично-спектрофотометричних методах, відносяться бромат калію, хлорат калію, перманганат калію і пероксид водню, серед яких найбільш часто використовується бромат калію. Каталітично-спектрофотометричні методи широко застосовуються для визначення нітритів у харчових продуктах, воді та біологічних пробах. Однак такі методи займають багато часу та вразливі до впливу сторонніх йонів:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$  [25].

### 1.2.2 Електрохімічне виявлення

Іншим методом визначення вмісту нітритів є іонометрія. Цей метод базується на вимірюванні потенціалу іонселективного електроду у розчині нітритів. Електрохімічне визначення нітриту проводять шляхом відновлення або окислення, при цьому електрохімічне окислення забезпечує різноманітні переваги, зокрема відсутність інтерференції нітратів і молекулярного кисню, які є основними обмеженнями методу катодного визначення [26, 27].

Потенційна низька вартість і мобільність електроаналітичних пристроїв забезпечують ряд привабливих варіантів. Як правило, нітрит є електроактивним на електродах із платини, золота, міді, алмазу, скловуглецю і оксидів перехідних металів [28, 29]. Однак застосування електродів обмежене, оскільки поверхню електрода легко отруїти іншими йонами, тим самим знизити чутливість і точність. У сучасному світі перевагу віддають електрохімічним методам, з використанням різних модифікованих електродів, через притаманну їм простоту, високу чутливість і вибірковість. Модифіковані електроди з відповідним

каталізатором не тільки покращують реакцію відновлення нітриту, але й розширюють динамічний діапазон аналітичних визначень [18].

На сьогоднішній день існує широка різноманітність модифікованих електродів, що використовуються для визначення нітритів. До них відносяться електроди з наночастинками та нанокластерами металів та оксидів металів, вуглецевими нанотрубками, хітозаном, органічними та неорганічними речовинами, електрополімеризованими плівками, їх модифікації та комбінації.

Вуглецеві нанотрубки [30] стали надзвичайно привабливими завдяки своїм унікальним властивостям, таким як сильна адсорбційна здатність, хороша електропровідність і висока хімічна стабільність.

Металеві наночастинки: золота (Au), платини (Pt), паладію (Pd), міді (Cu), нікелю (Ni) і наночастинки срібла (Ag), можуть запропонувати вищу каталітичну ефективність завдяки їх великому співвідношенню поверхні до об'єму. Тож їх можна використовувати для підвищення електрохімічної активності. Загалом електроди, модифіковані металевими наночастинками, демонструють хороші характеристики, такі як каталіз, покращене масоперенесення, висока ефективна площа поверхні та хороша біосумісність [26].

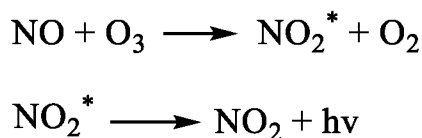
Хітозан – це лінійний гідрофільний полісахарид, отриманий шляхом деацетилювання природного хітину. Як привабливий біосумісний, біорозкладаний і нетоксичний природний біополімер, який демонструє чудову здатність до плівкоутворення, хітозан широко використовується як іммобілізаційна матриця. Проте, його провідність є поганою, тому його зазвичай поєднують з вуглецевими нанотрубками, окисно-відновними медіаторами або металевими наночастинками [31, 32]. Таким чином, металеві наночастинки/вуглецеві нанотрубки/хітозан композитні матеріали можуть знайти потенційне застосування як електрохімічні сенсорні платформи.

Незважаючи на широке застосування модифікованих електродів з метою визначення нітритів, ці методи все ще мають деякі недоліки. Наприклад, їх межі виявлення обмежені мкМ або мМ, тому є необхідність вдосконалення. Також, багато з описаних методів насправді не підходять для аналізу реальних зразків, оскільки вони чутливі до впливу домішок.

### 1.2.3 Хемілюмінесценція

Хемілюмінесценція (ХЛ) – це метод аналізу, в основі якого лежить фіксування світла що випромінюється в результаті хімічної реакції.

Нітрит і нітрати можна виявити, попередньо відновивши їх до оксиду азоту, який потім вступає в реакцію з озоном (Рис. 1.4):



**Рис. 1.4.** Взаємодія оксиду азоту з озоном

Під час цієї реакції відбувається випромінювання світла, яке може бути виміряне за допомогою фотометра. Інтенсивність світла, що випромінюється, пропорційна концентрації нітритів у воді.

Хемілюмінесценція – це аналітичний метод, який має численні переваги, такі як простота виконання, широкий діапазон вимірювань, низька вартість аналізу, безпечність та контрольована швидкість випромінювання. Завдяки цим перевагам останнім часом методи ХЛ широко застосовуються для визначення нітритів [33-35].



У поєднанні з потоково-інжекційною системою методи ХЛ набувають додаткових переваг, таких як висока ефективність розділення та низькі межі виявлення (менше 0,01 мг/л) [33]. Однак істотним недоліком газофазних методів ХЛ є необхідність високих температур горіння ( $600^{\circ}\text{C}$ ). Навіть незначна кількість кисню в системі буде реагувати з NO з утворенням  $\text{NO}_2$ , таким чином зменшуючи інтенсивність ХЛ. За високих температур ( $600^{\circ}\text{C}$ )  $\text{NO}_2$  може знову відновлюватись до NO, компенсуючи вплив кисню. Крім того, у цьому методі для видалення оксиду азоту з водної фази потрібен інертний газ, що призводить до ускладнення процесу та зменшення чутливості [25].

Окрім газофазної хемілюмінесценції, існує багато інших методів ХЛ, заснованих на таких реагентах, як люмінол (5-аміно-2,3-дигідрофталазин-1,4-діон), люцигенін, трис(2,2 біпіридил)рутений(II) і похідні пероксиоксалату. У цих реакції, як окисники для визначення нітриту використовуються перманганат, гексаціаноферат (III) або перекис водню.

ХЛ часто описують як техніку темного поля, оскільки відсутність джерела світла зменшує фоновий шум і покращує межі виявлення. Однак на інтенсивність випромінювання ХЛ легко впливають фактори навколишнього середовища, а стабільність і відтворюваність ХЛ завжди погані. Крім того, реагенти ХЛ, які можна використовувати для визначення нітритів, дуже обмежені.

На основі всіх описаних методів вже розроблено та впроваджено обладнання для дистанційного моніторингу вмісту нітритів у водоймах. Сенсорні датчики, встановленні у різних місцях, збирають інформацію про стан води та передають дані за допомогою бездротових засобів зв'язку на централізований сервер, де вони обробляються та аналізуються.

Дистанційний моніторинг нітритів дозволяє вчасно виявляти та реагувати на забруднення води нітритами, що допомагає підтримувати якість водного середовища та забезпечувати безпеку питної води. Крім того, це дає можливість

швидко реагувати на виникнення проблем та вчасно приймати заходи для їх усунення. Дистанційний моніторинг є важливим елементом стратегії збереження водних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки.

### **1.3 Способи очищення води від нітритів**

Крім контролю вмісту нітритів, важливо також розробляти та використовувати ефективні методи очищення води від нітритів. Для цього можна використовувати різні методи, що базуються на біологічних, хімічних та фізичних процесах.

#### **1.3.1 Біологічна очистка**

Одним з найбільш ефективних методів видалення нітритів є метод біологічної очистки. Цей метод використовує спеціальні бактерії, які здатні використовувати нітрити як джерело енергії.

Метод біологічної очистки води від нітритів використовується для очищення водних середовищ від надмірних концентрацій нітритів. Цей метод полягає в тому, що вода, що містить нітрити, пропускається через біореактор з мікроорганізмами (нітритоокислюючих бактерій), які окиснюють нітрити до нітратів, що менш токсичні для людей та тварин [39].

Окиснення нітритів до нітратів відбувається за допомогою бактерій, що належать до групи нітритоокиснюючих бактерій, таких як *Nitrosomonas* та *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* бактерії перетворюють аміак на нітрити, а *Nitrobacter* бактерії окислюють нітрити до нітратів [40, 41]. Обидві групи бактерій є важливими складовими біологічної очистки води.

У біореакторі вода з нітритами надходить до контакту з мікроорганізмами, що перетворюють нітрити до нітратів. Для забезпечення оптимальних умов для життєдіяльності бактерій, вода повинна мати оптимальну температуру, рівень кисню та інші умови, що підтримують ріст та життєдіяльність бактерій [41, 42].

Очищена вода, що виходить з біореактора, містить нітрати, що можуть бути безпечними для людей та тварин при збалансованому споживанні. Однак недоліком методу є ризик забруднення води бактеріями та метаболічними речовинами. Тому необхідна фільтрація та дезінфекція бактерицидними засобами очищеної води, що збільшує витрати на процес [43].

Метод біологічної очистки води від нітритів є ефективним та стійким методом, який не потребує використання хімічних речовин та енергозатрат. Однак, для його застосування необхідно мати спеціальне обладнання та знання про біологічні процеси, що відбуваються в біореакторі.

### **1.3.2 Хімічне очищення**

Хімічна очистка води від нітритів - це процес, в якому використовуються різні хімічні реактиви для перетворення нітритів на менш токсичні речовини. Цей метод використовується, коли інші методи очищення води від нітритів не ефективні або недостатньо ефективні.

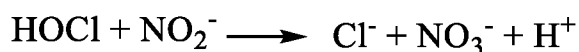
Одним з найпоширеніших методів хімічної очистки води від нітритів є процес окиснення. У цьому методі використовують різні окисники, такі як хлор, бром або перекис водню, які взаємодіють з нітритами, утворюючи осад. Осад потім видаляється з води за допомогою фільтрування або відстійника. Окиснення може бути проведене на різних стадіях очищення води, наприклад, на стадії фільтрації або на стадії обробки води.

Хлорування є одним із методів очищення води від нітритів. Цей метод полягає в додаванні хлору до води. Хлор, в газоподібній або іонній формі, після додавання до води швидко гідролізується з утворенням вільного хлору, гіпохлоритної кислоти ( $\text{HOCl}$ ) (Рис. 1.5) і гіпохлориту ( $\text{OCl}^-$ ), які є активними сполуками для дезінфекції [44].  $\text{HOCl}$  є більш реакційноздатним, ніж його дисоційована форма,  $\text{OCl}^-$ , і є сильнішим дезінфікуючим засобом і окисником.



**Рис. 1.5.** Гідроліз газоподібного хлору з утворенням гіпохлоритної кислоти

Гіпохлоритна кислота взаємодіє з нітритами, перетворюючи їх на нітрати ( $\text{NO}_3^-$ ) (Рис. 1.6), які не є менш токсичними для людини.



**Рис. 1.6.** Окиснення нітриту до нітрату

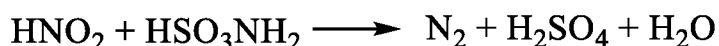
Процес хлорування може бути проведений у різних умовах, зокрема за різних рівнів рН, концентрацій хлору та час контакту між хлором та водою.

Недоліком методу є те що, при хлоруванні можуть утворюватися хлорати та хлорорганічні сполуки [45], які також можуть бути шкідливими для здоров'я людини, тому у промислових очисних спорудах дезінфекція зазвичай проводиться за допомогою хлораміну, а не вільного хлору [44]. Інші характеристики, такі як низька реактивність і мінімальний незадовільний запах, роблять монохлорамін кращим вибором для очищення води від нітритів. Дезінфекція хлораміном у присутності нітритів є особливо складним процесом, оскільки характеризується швидкою втратою хлораміну, який неможливо регенерувати.

В загальному, хлорування є ефективним методом очищення води від нітритів, якщо його застосовують з обережністю та відповідно до рекомендацій експертів у галузі очищення води.

Іншим методом хімічної очистки води від нітритів є відновлення. У процесі хімічного відновлення нітритів, реагенти, які містять відновні властивості, додаються до води з метою зменшення концентрації нітритів. Такі реагенти можуть включати сульфідні сполуки, такі як сульфід натрію або сульфамінова кислота [46], а також інші хімічні реагенти, які можуть каталізувати реакцію відновлення [1, 47, 48]. Відновлення, як і окиснення, може бути проведене на різних стадіях очищення води.

Під час реакції відновлення, відновник взаємодіє з нітритами, забираючи у них електрони і перетворюючи їх на менш токсичні сполуки. Наприклад, у результаті реакції нітритів з сульфаміновою кислотою утворюється азот (Рис. 1.7):



**Рис. 1.7.** Відновлення нітритної кислоти сульфаміновою кислотою

Після виконання хімічного відновлення нітритів, отримана вода може бути піддана подальшим процесам очищення, які спрямовані на видалення утворених інших залишкових реагентів.

Хімічне та каталітичне відновлення нітритів має декілька переваг. Воно є ефективним методом зниження концентрації нітритів у воді, забезпечуючи кращу якість води та знижуючи ризик для здоров'я людей та навколишнього середовища. Крім того, цей процес може бути економічно вигідним, оскільки каталізатори можуть бути використані повторно та вимагають мінімальних додаткових затрат.

Отже хімічна очистка води від нітритів може бути ефективною, але цей метод має свої недоліки. Наприклад, хімічні реактиви, використовувані в

процесі, можуть бути токсичними та погіршувати якість води, якщо їх не видалити повністю. Крім того, процес хімічної очистки води може бути витратним і складним у виконанні.

### **1.3.3 Фізична очистка**

Фізичні методи очищення води від нітритів зазвичай базуються на процесах фільтрації або іонного обміну, та дозволяють вилучити нітрити з води без використання хімічних реакцій. До основних фізичних методів очищення відносять іонний обмін, зворотній осмос та ультрафільтрацію.

Процес іонного обміну є найбільш придатним для очищення води, забрудненої нітритами, на невеликих підприємствах, через його простоту, ефективність, селективність, легку регенерацію та відносно низьку вартість [49, 50].

Процес іонного обміну передбачає проходження води, насиченої нітритами, через шар смоли, що містить сильноосновні аніонообмінні смоли, на яких відбувається обмін іонів нітритів на хлорид, доки обмінна здатність смоли не вичерпається. Відпрацьована смола регенерується за допомогою концентрованого розчину хлориду натрію [50].

Іншим ефективним методом очищення води від нітритів є баромембранні методи, такі як зворотний осмос та ультрафільтрація.

Зворотний осмос (ЗО) – фізичний процес, у якому прикладений зовнішній тиск змушує воду проходити крізь напівпроникну мембрану, тоді як більшість розчинених матеріалів затримується нею [51]. Процес ЗО можна використовувати для одночасного відокремлення багатьох забруднень, таких як іони, мінеральні солі та органічні складові.

У процесі зворотного осмосу використовуються мембрани з мікроскопічними порами, розмір яких досить малий, щоб утримувати нітрити,

але пропускати воду [52]. Під високим тиском вода протікає через мембрану, а нітрити та інші забруднюючі речовини затримуються і видаляються. Метод ультрафільтрації працює за схожим принципом, проте за рахунок використання мембран з більшими порами, він не потребує дуже високих тисків, але й не здатен вилучати низькомолекулярні сполуки без додаткової модифікації процесу [53, 54].

Перевагами методів зворотного осмосу та ультрафільтрації для очищення води від нітритів є висока ефективність очищення та простота експлуатації систем.

Метод зворотного осмосу дозволяє уникнути використання хімічних реагентів, що робить його екологічно безпечним. Проте варто відзначити, що цей процес вимагає високого тиску та енергетичних витрат, а також потребує регулярного обслуговування та заміни мембран для підтримання ефективності системи.

#### **1.4 Модифікування ультрафільтраційних мембран**

Для надання нових властивостей комерційним полімерним мембранам їх піддають структурним змінам, за рахунок хімічних або фізичних перетворень. Перспективним способом покращення транспортних та експлуатаційних властивостей мембран є їх модифікування [54].

Модифікування це швидкий та економічно вигідний метод для отримання мембран з покращеними властивостями, необхідними для ефективного очищення води. Такий підхід дозволяє застосовувати сучасні високоефективні методики, які за рахунок фізичного, фізико-хімічного або хімічного впливу на активну поверхню мембрани наділяє уже сформовану мембрану новими властивостями, корисними в процесах розділення. Основними напрямками модифікування є:

- зміна гідрофільності робочої поверхні мембрани з метою збільшення коефіцієнту масоперенесення та зменшення впливу концентраційної поляризації;
- надання мембранам додаткового поверхневого заряду, що дозволяє покращити затримуючі властивості мембран по одно- і багатозарядних йонах;
- зміна розмірів пор в робочому шарі;
- надання мембранам цільових адсорбційних властивостей, які дозволять розширити їх функціональність в процесах баромембранного розділення і концентрування розведених біологічних розчинів;
- зменшення впливу забруднюючих речовин на транспортні властивості, забезпечення легкого очищення та можливість повторного використання;
- покращення адгезивних властивостей стосовно клеїв в процесі формування мембран та зниження швидкості старіння мембран під впливом хімічної або мікробіологічної деградації [53].

Поверхнєве модифікування – це один з найбільш ефективних способів захисту ультрафільтраційних мембран від забруднень. Таке модифікування засноване на створенні гідрофільного шару з полімерних ланцюгів або наноматеріалів, забезпечуючи таким чином бар'єр, що перешкоджає адсорбції забруднюючих речовин на поверхні мембран. До таких методів модифікування зазвичай відносять обробку мембран розчинами хімічно-активних полімерів, лугів та амінів, а також прищеплення тонкого полімерного шару із сильно гідрофільних сполук до поверхневих макромолекул [54]. Так, наприклад, прищеплення поліакрилової кислоти або поліетиленгліколю часто застосовується з метою гідрофілізації поверхні поліамідних, поліетиленових, полісульфонових та інших мембран [55].

Поверхнєве модифікування мембран в результаті адсорбції [56, 57] або прищеплення [58, 59] різних поверхнево-активних речовин дозволяє керувати



ступенем гідрофільності, змінювати знак і величину заряду та деякі інші характеристики мембрани.

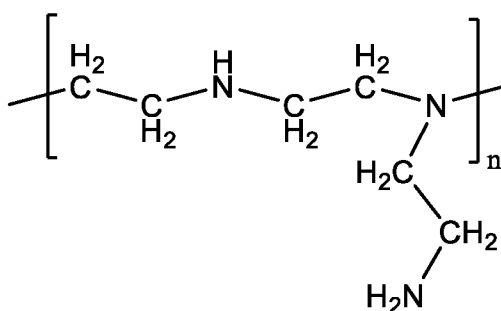
Зміна гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні мембрани досягається в результаті дії розчинів поверхнево-активних речовин, спиртів, ацетону, поліетиленгліколю тощо [54, 60]. При цьому може спостерігатись зменшення адсорбційної активності поверхні відносно біополімерів.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

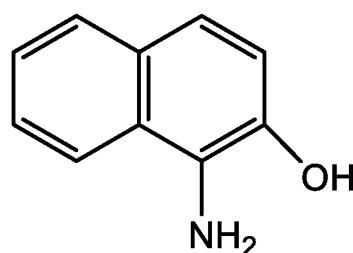
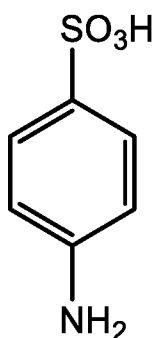
#### 2.1 Реактиви та матеріали

Для приготування модельного розчину нітритів використовували сіль нітриту натрію (Sigma-Aldrich, США), розгалужений поліетиленімін (Sigma-Aldrich, США), як зв'язуючий агент, з молекулярною масою 25 кДа.

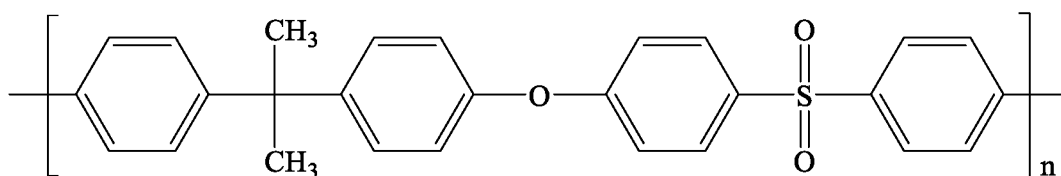


Для одержання необхідного рівня pH використовували 0,1 М розчин хлоридної кислоти (HCl) та гідроксиду калію (KOH). Додатково, для дослідження впливу солей на очищення води від нітритів застосували амоній сульфат ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та натрій хлорид (NaCl).

Для якісного і кількісного виявлення нітритів використано реактив Грісса – суміш розчинів сульфанілової кислоти й α-нафтиламіну.



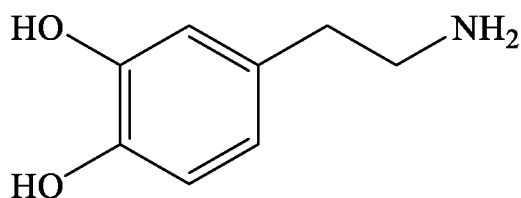
Для ультрафільтраційного розділення використовували комерційні поліетерсульфонові мембрани Mucrodyn Nadir (Німеччина) з cut-off 10 та 20 кДа.



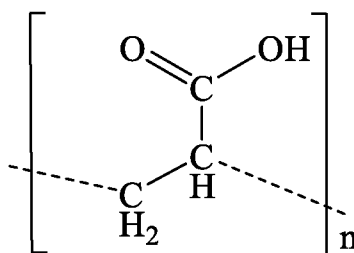
Модифікування мембран проводили з використанням:

- комерційного розчину допаміну виробництва ТМ «Дарниця».

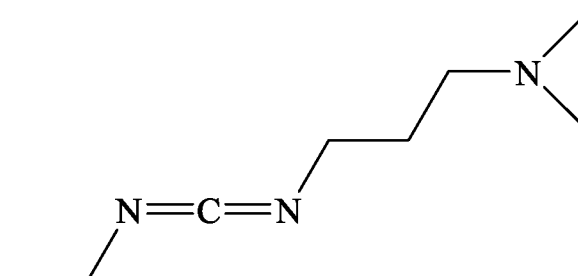
Початкова концентрація розчину 40 мг/мл, рН = 4



- розчину поліакрилової кислоти (ПАК) з молекулярною масою 5 кДа (Sigma-Aldrich) та концентрацією  $C = 0,5\%$  (мас).



- концентрованого розчину 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл)-карбодііміду (ЕДАК) (SigmaAldrich, США), як активуючий агент для утворення пептидного зв'язку між аміно-групами допаміну та карбоксильними групами ПАК.



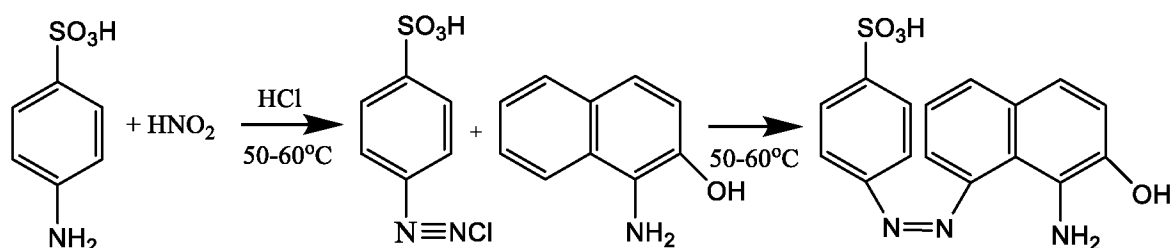
Обладнання:

- ультрафільтраційна комірка непроточного типу Amicon 8200 (Milipore, США);
- магнітна мішалка IKA ® KMO 2 electronic (IKA LABORTECHNIK Janke & Kunkel GmbH & CO. KG, Німеччина);
- рН-метр ELMETRON CP-401 (Польща)
- аналітичні ваги Radwag (Польща)
- УФ-спектрометр Dynamica Halo DB-20S (Techcomp Europe, Велика Британія)
- ІЧ-спектрометр TENSOR-37 (Bruker, Німеччина)
- електрокінетичний аналізатор SurPASS<sup>TM</sup> (Anton Paar, Австрія)
- гоніометр Attention Theta (Biolin Scientific, Фінляндія)
- Скануючий електронний мікроскоп Quanta 3D FEG (ThermoFisher Scientific, США)
- Атомно-силовий мікроскоп MultiMode NanoScope IIIa (Veeco, США)

## 2.2 Метод Грісса

Найбільш часто використовуваним підходом до спектрофотометричного виявлення нітриту є метод Грісса, який характеризується реакцією діазосполучення.

Основний принцип методу полягає в тому, що в кислих умовах нітрит реагує з сульфаніловою кислотою з утворенням катіону діazonію, який згодом з'єднується з ароматичним аміном 1-нафтиламіном, утворюючи червоно-фіолетовий азобарвник (Рис. 2.1)



**Рис. 2.1.** Реакція нітриту з реактивом Грісса

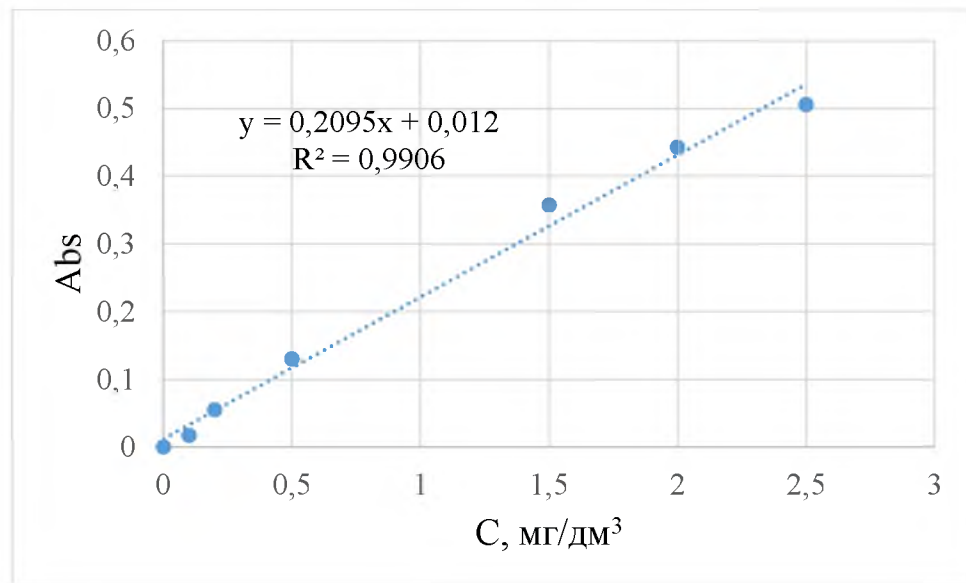
Інтенсивність кольору залежить від концентрації нітритів у розчині.

Метод Грісса є швидким та простим методом виявлення нітритів, який може бути застосований в лабораторних умовах. Чутливість методу 0,01мкг.

## 2.3 УФ-видима спектроскопія

УФ-видима спектроскопія (ультрафіолетова спектроскопія) - це метод аналізу речовин за їх здатністю до поглинання світла в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру від 10 до 760 нм. УФ-видима спектроскопія використовується для визначення концентрації та ідентифікації різних органічних сполук, таких як білки, полімери, фармацевтичні препарати, нуклеїнові кислоти та інші.

Для кількісного визначення нітритів у пермеаті аналізували зразок на довжині хвилі 520 нм по відношенню до суміші дистильованої води та реактиву Грісса. Вміст нітритів у мікрограмах обчислювали за калібрувальним графіком (Рис. 2.2).



**Рис. 2.2.** Калібрувальний графік для УФ-видимої спектроскопії по розчину нітритів

Для визначення коефіцієнт затримування використовували формулу 2.1

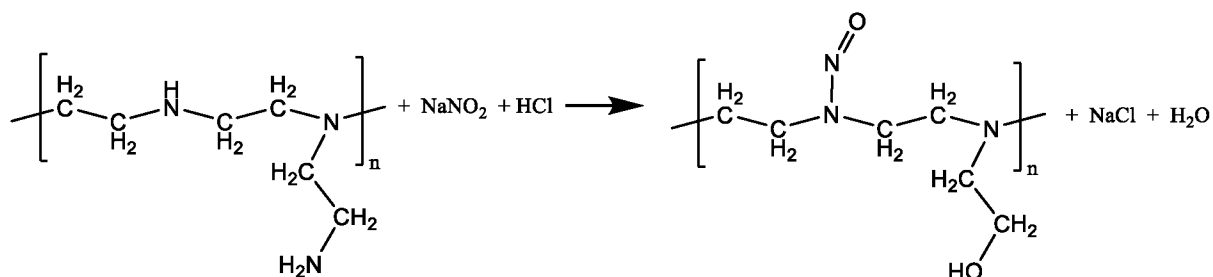
$$R = (C_0 - C)/C_0 \quad (2.1)$$

де  $C_0$  – концентрації нітритів у початковому розчині,  $C$  – концентрація нітритів у пермеаті.

## 2.4 Ультрафільтрація

Ультрафільтрація – це баромембранний процес розділення речовин, що використовується для концентрування, розділення або фракціонування розчинених речовин або колоїдів. Основний принцип роботи ультрафільтрації полягає в тому, що тверді частинки та розчиненні сполуки з високою молекулярною масою затримуються напівпроникною мембраною, тоді як вода і розчинені речовини з низькою молекулярною масою під тиском проходять через мембрану в пермеат.

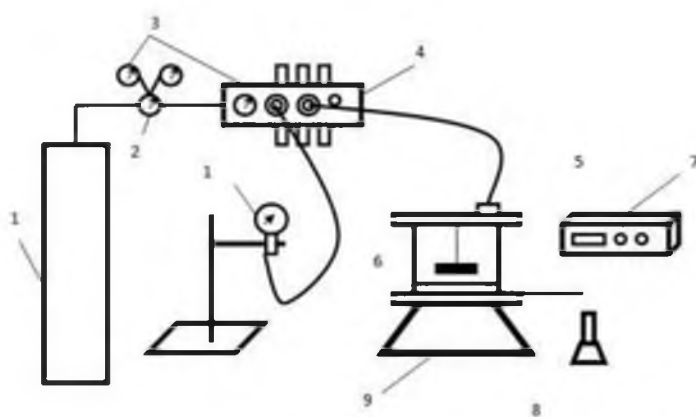
У зв'язку з тим, що неорганічні солі мають невелику молекулярну масу і не можуть бути видалені ультрафільтрацією, є необхідність у їх зв'язуванні для подальшого вилучення. Для цього був застосований поліетеленімін, як зв'язуючий агент (Рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** Реакція зв'язування нітритів на допомогою поліетеленіміну

Для очищення водного розчину нітритів використовували циліндричну комірку непроточного типу, внутрішній об'єм комірки 200 мл, площа робочої поверхні мембрани  $34,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Елементи комірки, які мають контакт розчинами, виготовлені з некорозійних матеріалів.

Схематично ультрафільтраційна установка непроточного типу представлена на рис.2.4.



**Рис. 2.4.** Схема ультрафільтраційної установки непроточного типу: 1 - балон зі стиснутим азотом; 2 - газовий редуктор; 3 - манометри; 4 - розподільувач газу; 5 - мембранна комірка; 6 - мембрана; 7 - індикатор швидкості обертання пристрою для перемішування (строботометр); 8 - збірник фільтрату; 9 - магнітна мішалка; 10 - манометр.

Для зменшення впливу концентраційної поляризації комірка обладнана магнітною мішалкою. Під час процесу розділення швидкість обертання мішалки становить 350 об/хв. Ультрафільтрацію водних розчинів нітритів проводили за кімнатної температури  $293 \pm 2$  К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого повітря та змінювали від 0,5 до 4 Бар.

## **2.5 Фізичне модифікування промислової ультрафільтраційної мембрани**

Для покращення ефективності процесу вилучення нітритів з води провели двостадійне модифікування комерційних мембран.

Перший етап – адсорбція полідопаміну на поверхні мембрани. Для початку комерційний розчин допаміну розвели до концентрації  $10 \text{ мг/дм}^3$  та довели рН до позначки 8 за допомогою розчину KOH, для ініціювання реакції самополімеризації. Комерційну мембрану помістили у комірку непроточного типу та перенесли туди 20 мл розчину допаміну ( $C = 10 \text{ мг/мл}$ ,  $\text{pH} = 8,0$ ). Зразок



мембрани витримували в комірці з допаміном за кімнатної температури протягом 20 годин для проведення процесу самополімеризації на її поверхні. Після цього мембрану промили дейонізованою водою.

Наступний етап модифікування – прищеплення поліакрилової кислоти. До мембрани, поміщеної у комірку, додали 0,5 % розчин ПАК та реагент ЕДАК, і витримували протягом 2 год. за кімнатної температури. Після чого мембрану знову ретельно промили дейонізованою водою.

Цей двоетапний метод модифікування поверхні досить простий у реалізації, дає змогу використовувати доступні реагенти і характеризується м'якими умовами реакцій. Мембрани, модифіковані таким методом, легко регенеруються та придатні для повторного використання.

## **2.6 Скануюча електронна мікроскопія**

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) – метод зображення поверхні матеріалів з високою роздільною здатністю, який використовує електрони замість світла для формування зображень.

Для аналізу за допомогою СЕМ зразок покривається тонким шаром провідного матеріалу, такого як золото або платина, щоб уникнути заряджання зразка під час випромінювання електронів. Електронний промінь збільшується і сканує поверхню зразка, а електрони, що розсіюються від поверхні, збираються за допомогою детекторів, що розташовані над зразком. Зібрана інформація передається на комп'ютер, який формує зображення.

СЕМ має велику роздільну здатність, що дозволяє отримувати зображення з високою деталізацією. Використання СЕМ також дозволяє проводити аналіз хімічного складу поверхні зразка за допомогою рентгенівської спектроскопії та енергетичної дисперсійної спектроскопії.

## **2.7 Атомно силова мікроскопія**

За допомогою атомно-силової мікроскопії (AFM) досліджено шорсткість поверхні немодифікованої та модифікованої мембран.

Атомно-силова мікроскопія заснована на взаємодії між атомами досліджуваної поверхні і атомами зонда. Вирішальну роль у цих взаємодіях відіграють кулонівські та ван-дер-ваальсові сили, які залежно від відстані супроводжуються притяганням або відштовхуванням.

Атомно-силовий мікроскоп генерує зображення шляхом сканування руху зонда над поверхнею зразка. Зонд складається з невеликого важеля та наконечника. Гострий наконечник на кінці кантилевера (важеля) торкається поверхні, згинаючи його і змінюючи кількість лазерного світла, відбитого на фотодіод. Потім висота кантилевера регулюється для відновлення сигналу відповіді, в результаті чого виміряна висота кантилевера відстежує поверхню.

## **2.8 ІЧ-Фур'є спектроскопія**

Появу нових функціональних груп у структурі мембрани дослідили за допомогою ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням.

ІЧ-спектроскопія з Фур'є перетворенням (ІЧ-Фур'є-спектроскопія) - це метод аналізу речовин на основі їх взаємодії з інфрачервоним світлом. ІЧ-спектроскопія використовується для визначення структури та складу різних органічних та неорганічних сполук, зокрема полімерів, мінералів, фармацевтичних препаратів, харчових продуктів та інше.

У ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням вимірюється інтенсивність світла, яке поглинається зразком за різних частот інфрачервоного випромінювання. Ці дані потім обробляються з використанням Фур'є-перетворення, що дозволяє отримати ІЧ-спектр зразка.

## **2.9 Метод сидячої краплі**

Зміну гідрофільності мембрани після модифікування дослідили методом визначення поверхневого натягу рідини шляхом вимірювання кута змочування поверхні.

Метод «сидячої краплі» полягає у нанесенні краплі рідини на досліджувану поверхню і вимірюванні кута між поверхнею твердого тіла та краплею. Цей кут залежить від поверхневого натягу рідини та хімічних властивостей поверхні твердого тіла.

## **2.10 Електрокінетичний метод**

За допомогою електрокінетичного аналізатора дослідили зміну заряду поверхні мембран на кожному етапі модифікування.

Визначення дзета-потенціалу поверхні мембрани виконане за допомогою методу електроосмосу. У цьому методі використовується непровідна рідина, яка знаходиться у контакті з поверхнею мембрани. Після прикладання електричного поля рідина рухається під впливом заряду поверхні мембрани. За допомогою вимірювання швидкості руху рідини можна визначити дзета-потенціал. Цей метод вимагає стабільності рідини та точного вимірювання швидкості руху рідини.

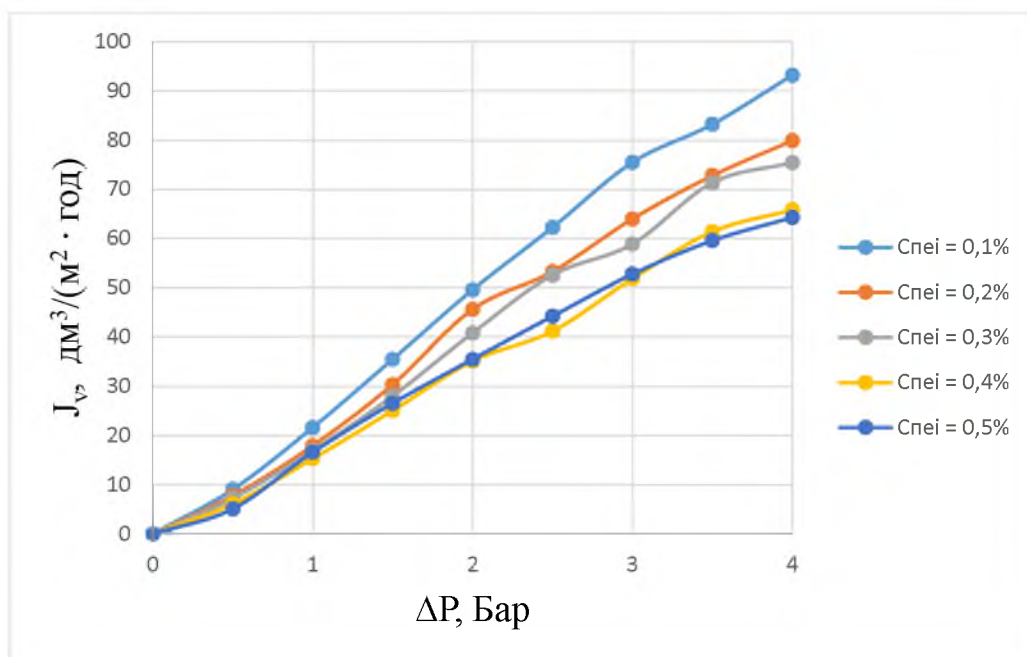
## РОЗДІЛ 3

### АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Визначення параметрів процесу очищення водних розчинів нітритів

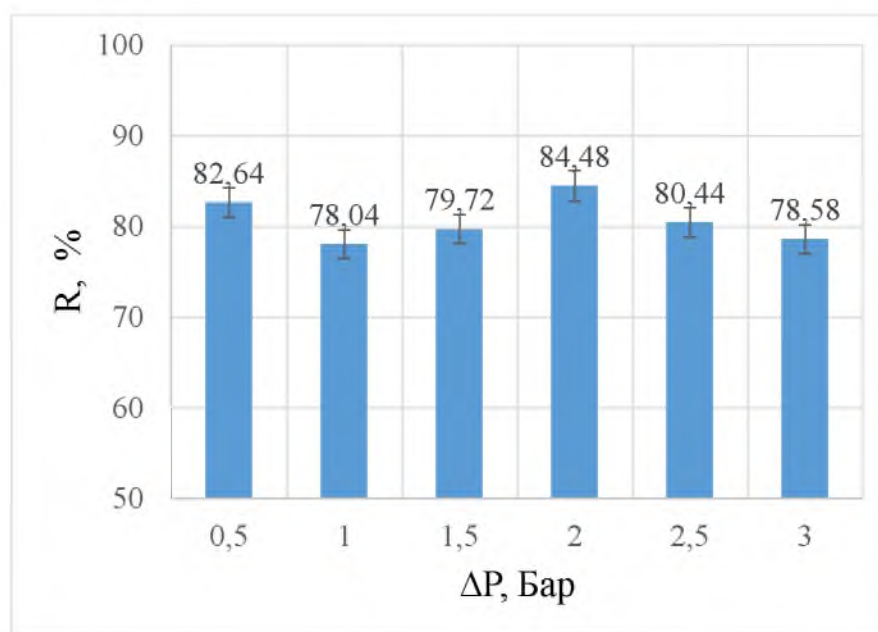
В основу методу вилучення нітритів із водних розчинів за допомогою посиленої ультрафільтрації покладено ідею їх зв'язування з поліетиленіміном (ММ 25кДА). В кислому середовищі нітроти вступають в реакцію з вторинними та первинними аміно-групами ПЕІ, після чого поліетиленімін затримується на ультрафільтраційних мембранах.

Для дослідження процесу очищення водного розчину нітритів необхідно підібрати найбільш оптимальні умови, що будуть забезпечувати найвищий коефіцієнт затримування. Для визначення параметрів процесу було визначено залежності об'ємного потоку від тиску (Рис 3.1) за різних концентрацій поліетиленіміну, а також залежності коефіцієнту затримування нітритів від тиску (Рис 3.2), від рН розчину (Рис 3.3), від концентрації поліетиленіміну (Рис 3.4).



**Рис 3.1.** Залежність об'ємного потоку комерційної мембрани PES20 від тиску за різних концентрацій поліетиленіміну.  $C_{\text{пелі}} \text{ NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 4$ , 350 об/хв.

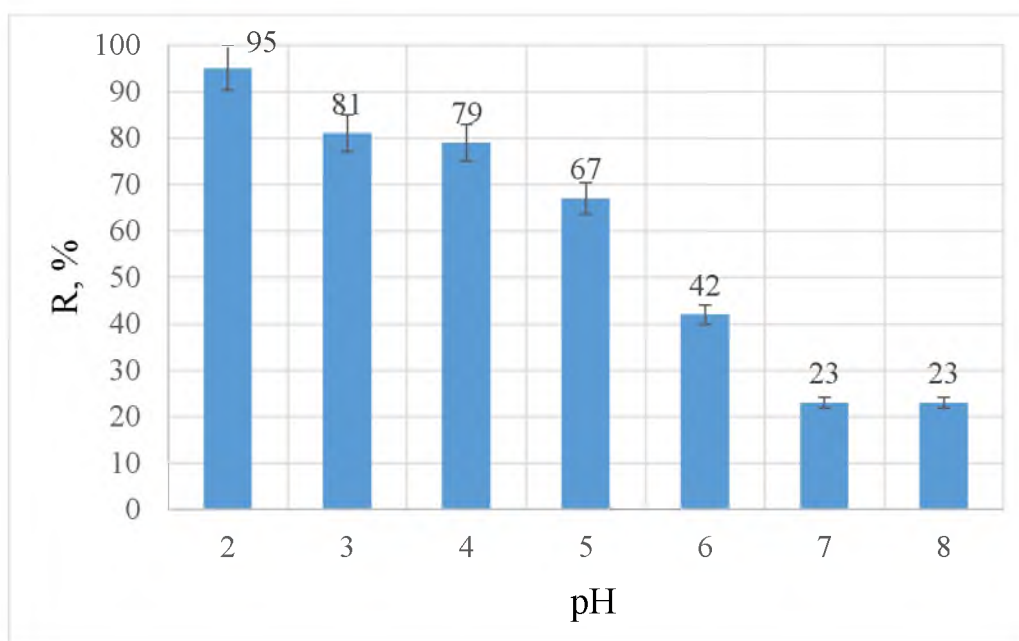
Як видно з рис. 3.1 для комерційної мембрани PES20 спостерігається класична залежність продуктивності від концентрації, тобто зменшення об'ємного потоку зі збільшенням концентрації поліетиленіміну. Крім того, дана залежність демонструє те, що для досліджуваних розчинів не спостерігається досягнення граничної концентрації за високих значень тиску, що свідчить про незначний вплив концентраційної поляризації на транспортні характеристики мембрани.



**Рис 3.2.** Залежність коефіцієнту затримування нітритів від тиску.  
 $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,1\%$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\omega = 350 \text{ об/хв}$ .

Залежність коефіцієнту затримування нітритів від тиску (Рис 3.2) демонструє високі значення очистки розчинів від нітритів за усіх значень тиску  $R = 81 \pm 2 \%$ . Проте, враховуючи дослідження проведені раніше та спрямовані на визначення коефіцієнту затримування полімерів від тиску [54], спостерігається незначне зменшення коефіцієнту затримування з підвищенням тиску, що пояснюється ефектом деформації і орієнтації полімеру. Оскільки нітрити зв'язані з розгалуженим полімером можуть утворювати нітрозаміни, що є канцерогенними речовинами, то для подальшого дослідження було обране значення тиску  $P = 1,5 \text{ Бар}$ . Таким чином є можливість забезпечити високе затримування нітритів з мінімальним забруднення пермеату небезпечними нітрозосполуками.

Наступним етапом було визначення впливу pH розчину на затримування нітритів.



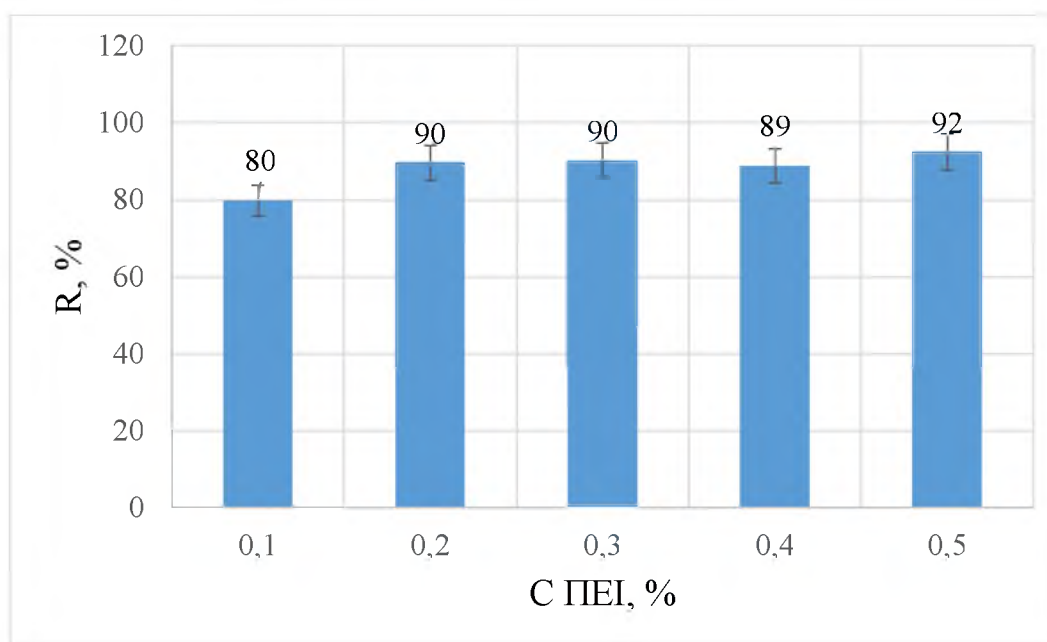
**Рис 3.3.** Залежність коефіцієнту затримування нітратів від рН.  
 $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,1\%$ ,  $\omega = 350 \text{ об/хв}$

Як видно з рисунку 3.3 коефіцієнт затримування значним чином залежить від рН середовища. Так для значення  $\text{pH} = 2$  коефіцієнт затримування становить  $95 \pm 5 \%$ , а для значень 7 та 8 зменшується до 23%.

Оскільки нітрити в розчині існують у вигляді солей, то у сильно кислому середовищі утворюється більша кількість нітритної кислоти, яка вступає у реакцію з поліетиленіміном. За рахунок зв'язування нітритів з високомолекулярним поліетиленіміном і відбувається процес очищення водних розчинів від нітритів.

Для наступних досліджень обрано  $\text{pH} = 4$ , оскільки таке значення забезпечує високий коефіцієнт затримування, та дозволяє легко відновити рН баланс води до нейтрального, використавши мінімальну кількість реагентів.

Крім визначення впливу тиску та рН розчину на коефіцієнт затримування нітритів, визначено залежність від концентрації поліетиленіміну.



**Рис. 3.4.** Залежність коефіцієнту затримування від концентрації поліетиленіміну.  $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\omega = 350 \text{ об/хв}$

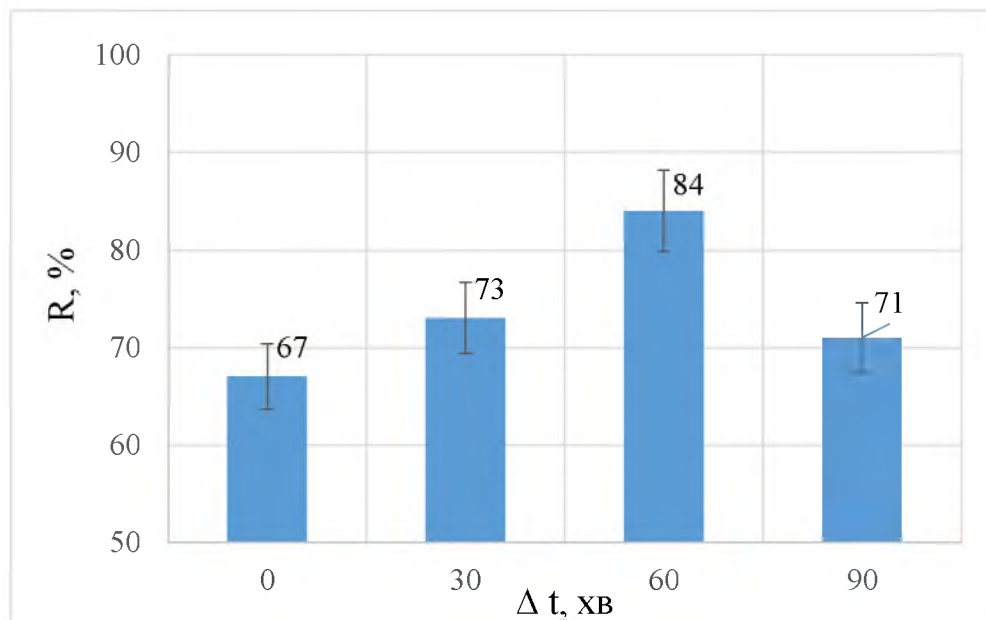
Як видно з рис. 3.4 коефіцієнт затримування збільшується зі збільшенням концентрації поліетиленіміну на  $12 \pm 5 \%$ , тобто більша кількість нітритів зв'язується з полімером за рахунок збільшення концентрації аміно-груп.

Отже, визначивши вплив різних параметрів на процес очищення води від нітритів за допомогою комерційної поліетерсульфонової мембрани з cut-off 20 кДа, обрано найбільш оптимальні умови для виділення нітритів:  $\Delta P = 1,5 \text{ Бар}$ ,  $\text{pH} = 4$ , а також підтверджено, що збільшуючи концентрацію поліетиленіміну можливо збільшити коефіцієнт затримування.

Проведено визначення впливу пористості мембрани на очищення води від нітритів. Було порівняно комерційні поліетерсульфонові мембрани з cut-off 10 та 20 кДа, так мембрана з меншим розміром пор показала вищий коефіцієнт затримування  $84 \pm 5 \%$ , тоді як для більш широкопористої мембрани коефіцієнт затримування становив  $77 \pm 5 \%$ , що пояснюється незначним проскоком ПЕІ.



Крім того досліджено час встановлення хімічної рівноваги у реакції зв'язування поліетиленіміну та нітритів (Рис. 3.5)



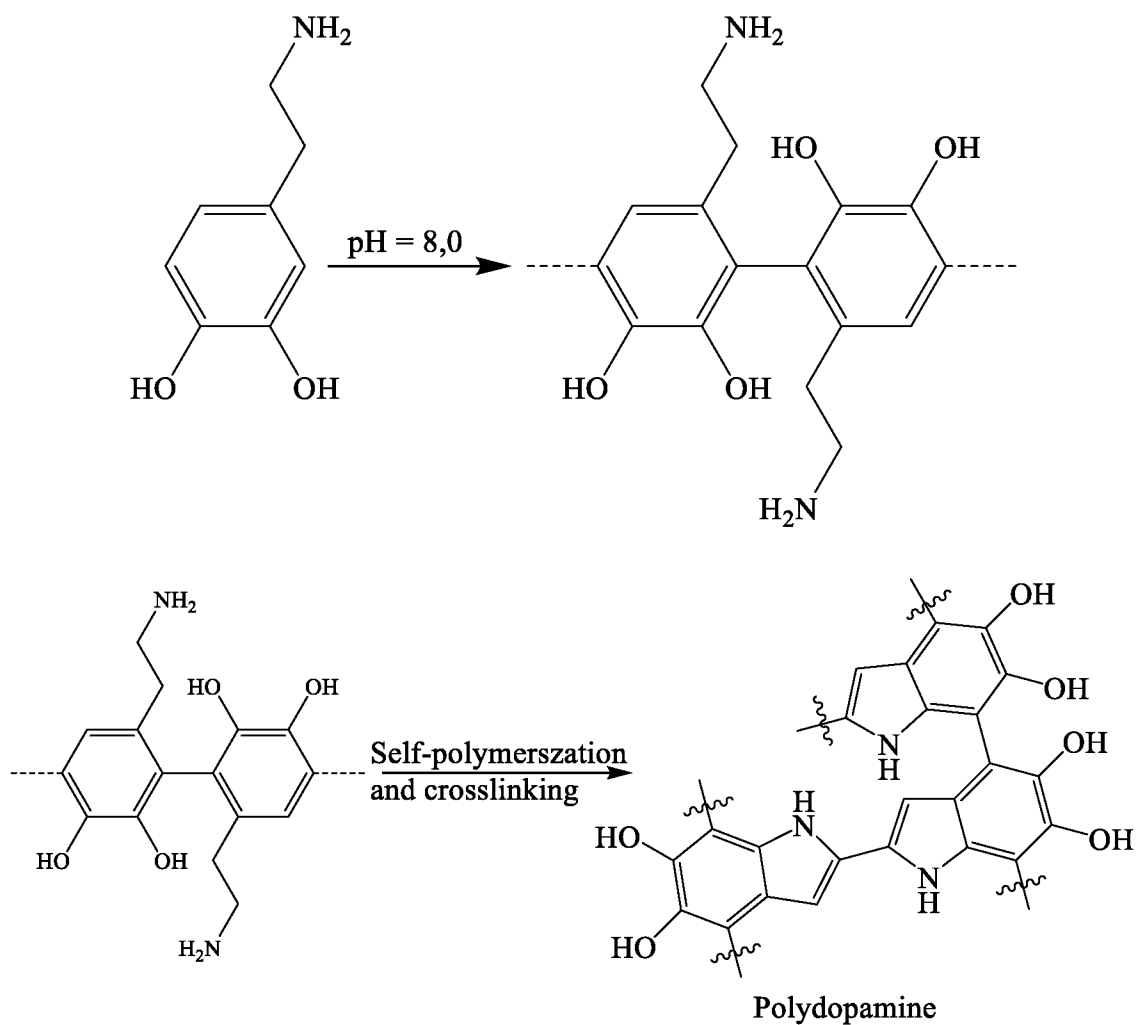
**Рис. 3.5.** Залежність коефіцієнту затримування нітритів від часу проведення реакції зв'язування нтритів поліетиленіміном.  $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,01 \%$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\omega = 350 \text{ об/хв}$

Як видно з рис. 3.5 для встановлення хімічної рівноваги реакції зв'язування нітритів необхідно близько години. Збільшення вмісту нітритів у пермеаті за більш тривалого витримування може пояснюватись частковим окисненням нітритів до нітратів, які не вступають в реакцію з поліетиленіміном.

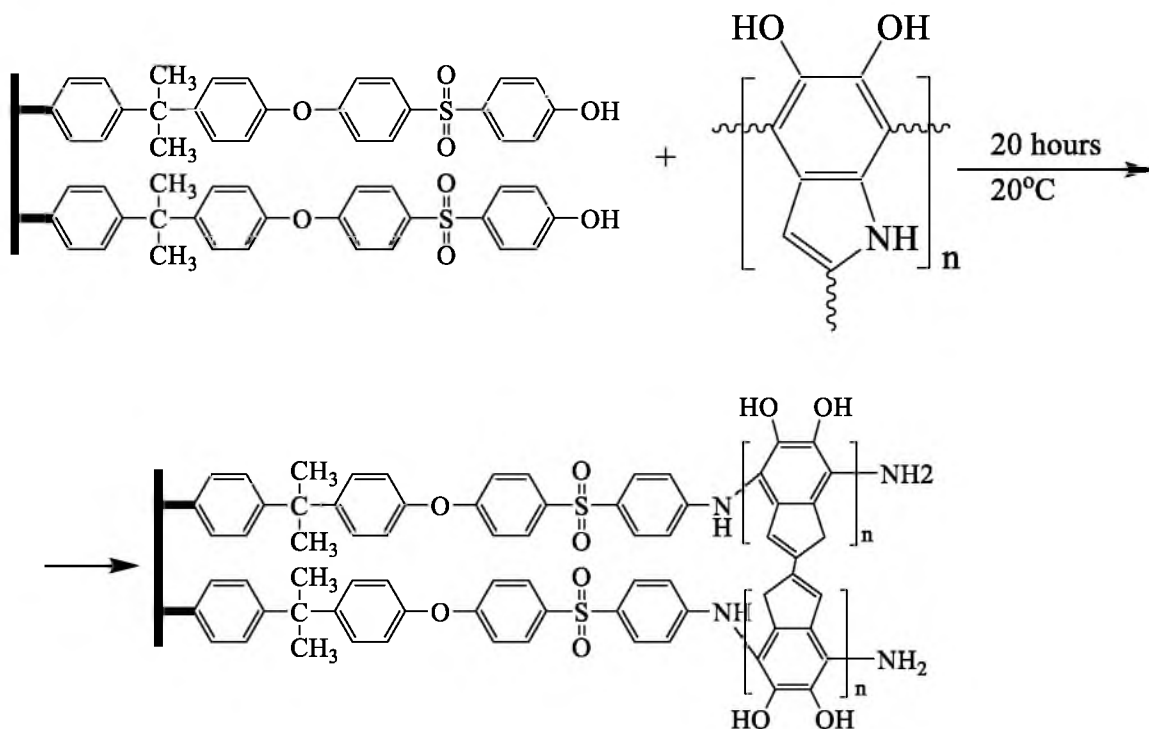
### 3.2 Модифікування поліетерсульфонової мембрани

З метою покращення процесу очищення водного розчину нітритів за допомогою ультрафільтрації було проведено фізичне модифікування комерційних поліетерсульфонових мембран з cut-off 10 та 20 кДа допаміном та поліакриловою кислотою.

Полідопамінове покриття – це простий та ефективний метод отримання універсальної платформи для вторинної модифікації, а отже шар полідопаміну дає можливість прищеплювати речовини з різними функціональними групами.

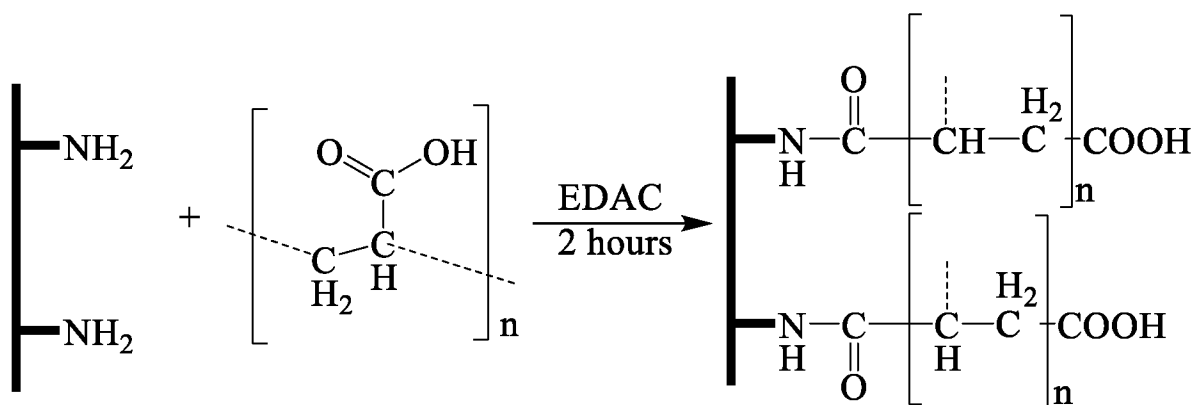


**Рис. 3.6.** Механізм реакції самополімеризації допаміну



**Рис. 3.7.** Імобілізація полідопаміну на поверхні поліетерсульфонової мембрани

В результаті імобілізації полідопаміну на поверхні мембрани (Рис 3.7) з'являється велика кількість реакційноздатних аміно-груп, які здатні прищепити поліакрилову кислоту (ПАК) до робочої поверхні мембрани (Рис. 3.8), за рахунок утворення ковалентного амідного зв'язку між карбоксильною групою ПАК та аміно-групою полідопаміну.



**Рис. 3.8.** Прищеплення поліакрилової кислоти до мембрани з адсорбованим шаром полідопаміну

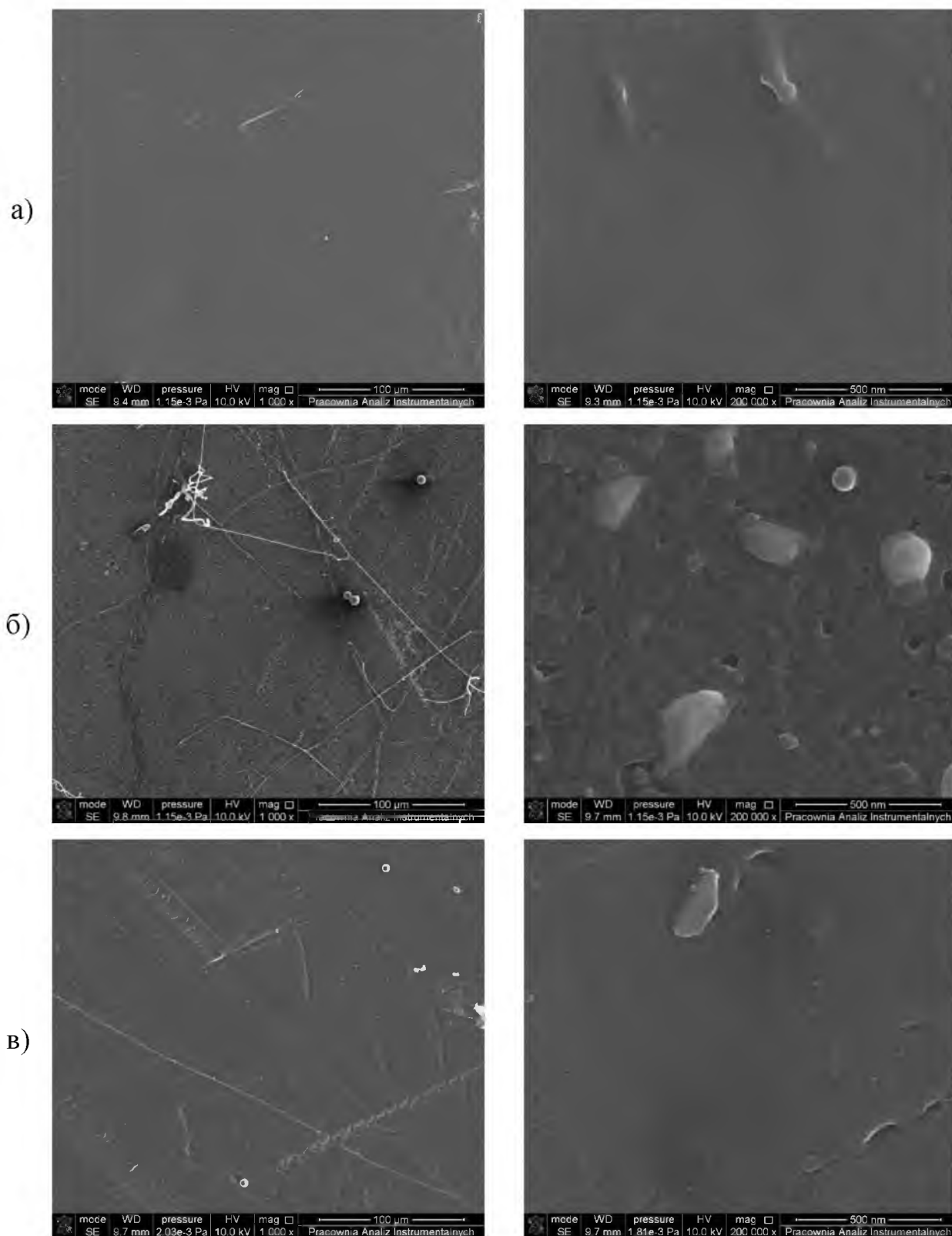
Така методика модифікування промислових мембран є простою у виконанні, не вимагає дорогих реагентів та характеризується м'якими умовами проведення. Отримані таким методом модифіковані мембрани легко очищаються, мають додатковий заряд поверхні та придатні для багаторазового використання.

### 3.3 Підтвердження модифікування поліетерсульфатової мембрани

Для підтвердження ефективного модифікування було проведено ряд фізичних методів дослідження: скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, ІЧ-Фур'є спектроскопія, визначення дзета потенціалів, визначення гідрофільності мембран.

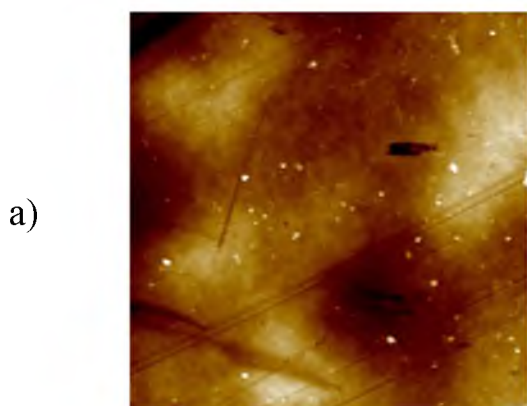
#### 3.3.1 Морфологія мембран

Досліджено морфологію мембран методом скануючої електронної мікроскопії (Рис. 3.9) та атомно-силової мікроскопії (Рис. 3.10).

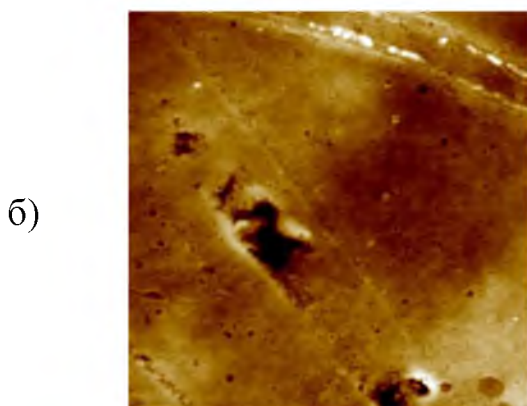
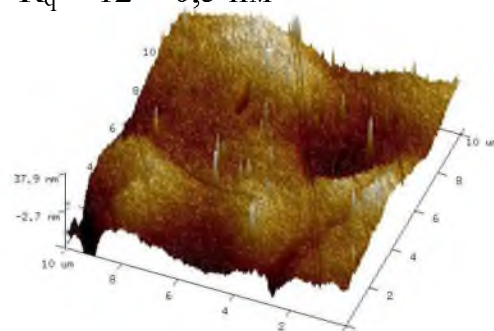


**Рис 3.9.** СЕМ-зображення: а) комерційної PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

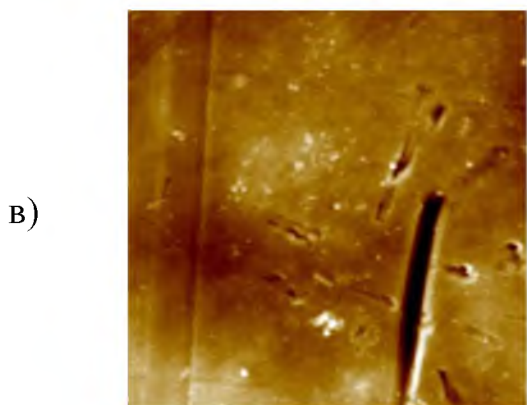
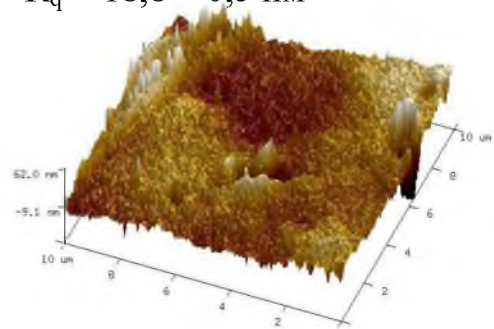
Отримані СЕМ-зображення демонструють зміну морфології мембран. Після іммобілізації допаміну спостерігається поява вкраплень самополімеризованого полідопаміну на поверхні, що підтверджує його адсорбцію. Поліакрилова кислота взаємодіє з аміно-групами, утворюючи однорідне покриття на поверхні мембран.



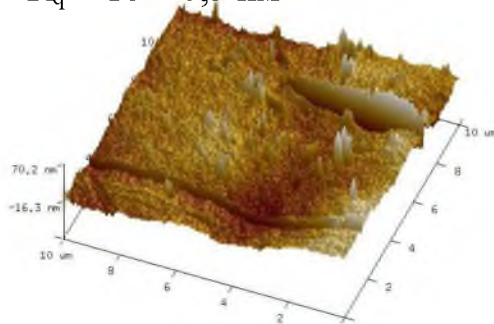
$$R_q = 12 \pm 0,5 \text{ нм}$$



$$R_q = 18,8 \pm 0,5 \text{ нм}$$



$$R_q = 18 \pm 0,5 \text{ нм}$$

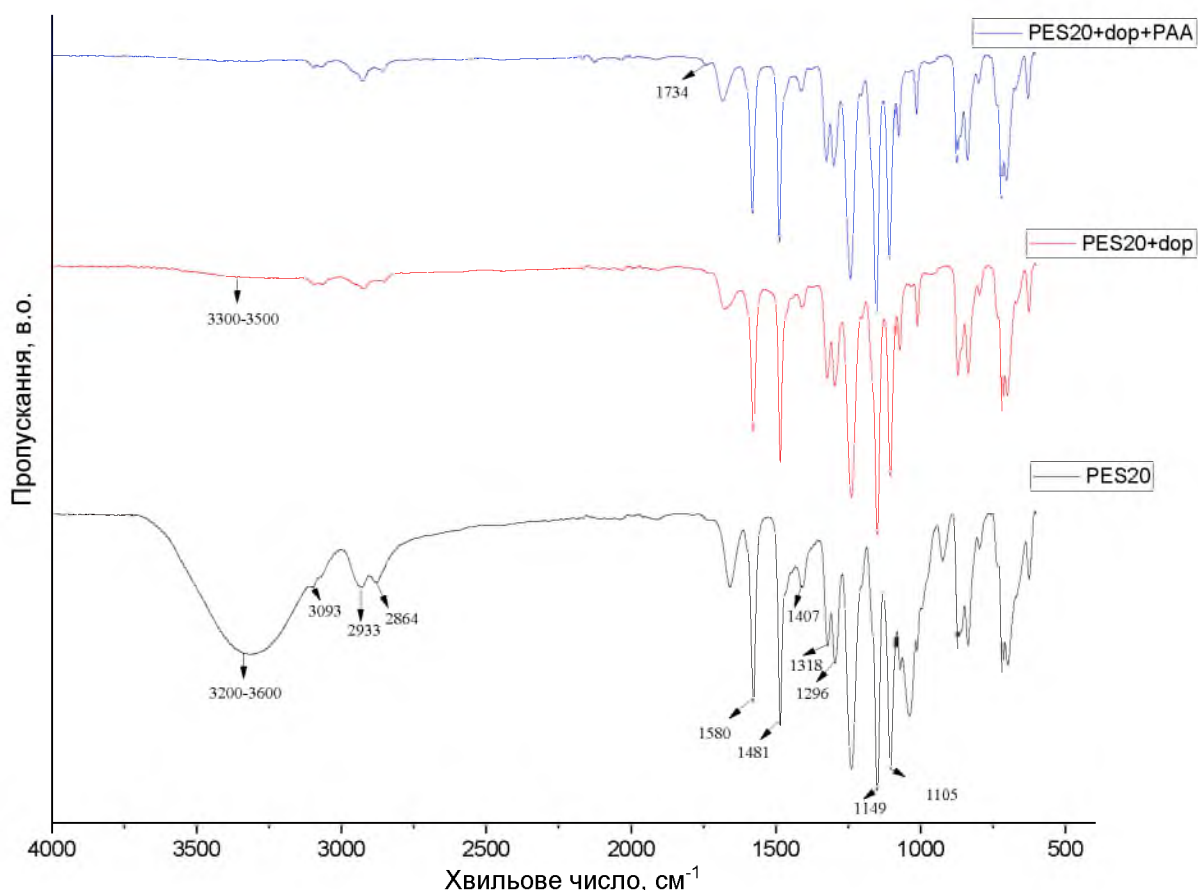


**Рис 3.10.** AFM-зображення: а) комерційної PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

За допомогою атомно-силової мікроскопії визначено зміну параметрів шорсткості мембран на кожному етапі модифікування. Адсорбція полідопаміну на поверхні мембрани збільшує її шорсткість з  $12 \pm 0,5$  нм до  $18,8 \pm 0,5$  нм. Це пояснюється тим, що утворюється нерівномірне полідопамінове покриття, що підтверджується СЕМ-зображеннями. Після прищеплення поліакрилової кислоти спостерігається зменшення шорсткості поверхні до  $18 \pm 0,5$  нм.

### **3.3.2 Дослідження структури мембрани методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.**

Для підтвердження появи нових функціональних груп у структурі комерційної поліетерсульфонової мембрани на кожному етапі модифікування проведено ІЧ-Фур'є спектроскопічний аналіз (Рис. 3.11).



**Рис 3.11.** ІЧ-Фур'є спектри: комерційної PES мембрани (чорним); PES мембрани, модифікованої допаміном (червоним); PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК (синім)

На кожному спектрі спостерігаються смуги поглинання характерні хімічній структурі PES, а саме три важливі функціональні групи: бензол, ефір і сульфон. Наявність бензольних кілець демонструють три смуги поглинання в діапазоні від  $1600\text{ cm}^{-1}$  до  $1400\text{ cm}^{-1}$ :  $1407\text{ cm}^{-1}$ ,  $1481\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Наявність ароматичного етеру було підтверджено завдяки наявності двом смугам поглинання за хвильового числа  $1296\text{ cm}^{-1}$  та  $1318\text{ cm}^{-1}$ . Дві смуги поглинання, що вказують на наявність сульфенової групи, також наявні на спектрі усіх трьох зразків за значень  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$ . Крім того, спостерігаються смуги у діапазоні  $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ : смуги  $2864\text{ cm}^{-1}$ ,  $2933\text{ cm}^{-1}$  характерні валентним



коливанням метильної групи,  $3093\text{ см}^{-1}$  – валентні коливання ароматичних C-H зв'язків.

На немодифікованій мембрані присутня широка смуга поглинання, що пояснюється присутністю гідроксильних груп у структурі поліетерсульфону. Ця смуга широка оскільки гідроксильні групи здатні до утворення водневих зв'язків, тому на поверхні є велика кількість зв'язаної води.

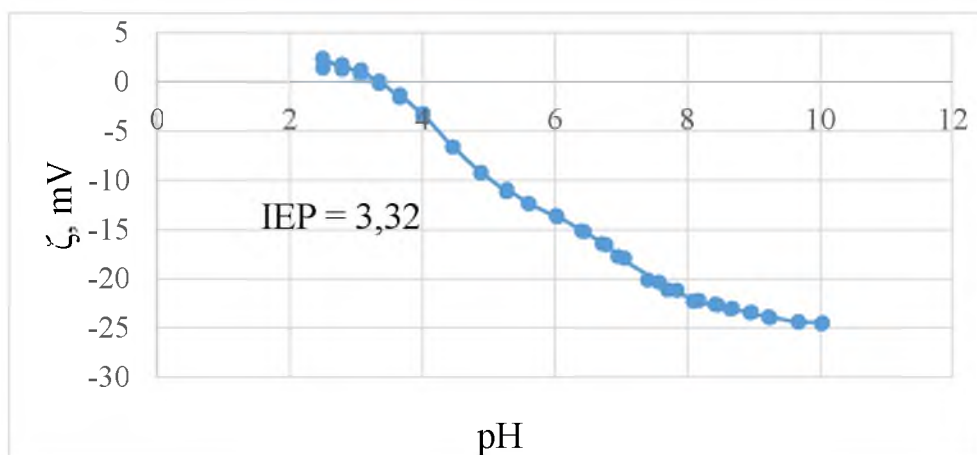
Після адсорбції допаміну на поверхні мембрани помітно, що широка смуга поглинання в області  $3200 - 3600\text{ см}^{-1}$  майже повністю зникає, що пояснюється заміщенням гідроксильної групи на полідопамін. Проте, не спостерігається чіткої смуги поглинання характерної для аміно-групи в діапазоні  $3300-3500\text{ см}^{-1}$ . Це можна пояснити тим, що полідопамін замістив не всі гідроксильні групи, і тому можливе перекривання смуг характерних для аміно-групи та гідроксильної групи.

Після прищеплення поліакрилової кислоти до поверхні спостерігається поява смуги поглинання за значення хвильового числа  $1734\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням C=O групи.

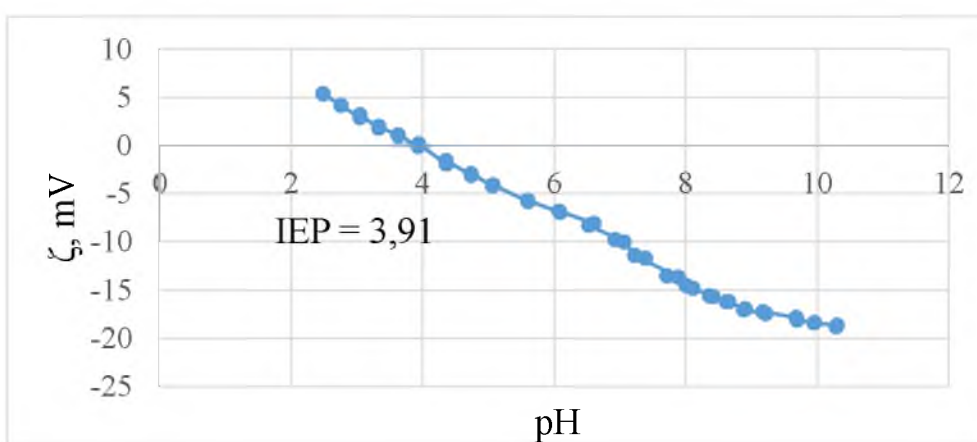
### **3.3.3 Вплив модифікування на дзета-потенціал поверхні мембран**

Для характеристики поверхні немодифікованої та модифікованої мембран було отримано залежності  $\zeta$ -потенціалів від pH на кожному етапі модифікування.

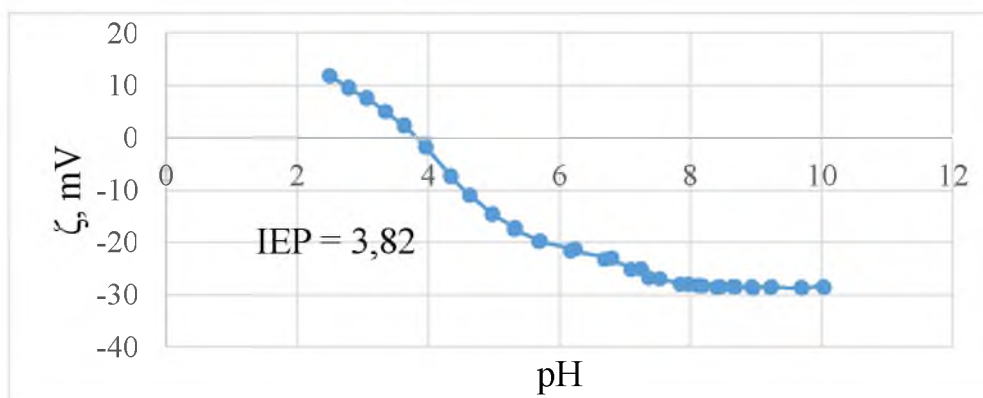
а)



б)



в)



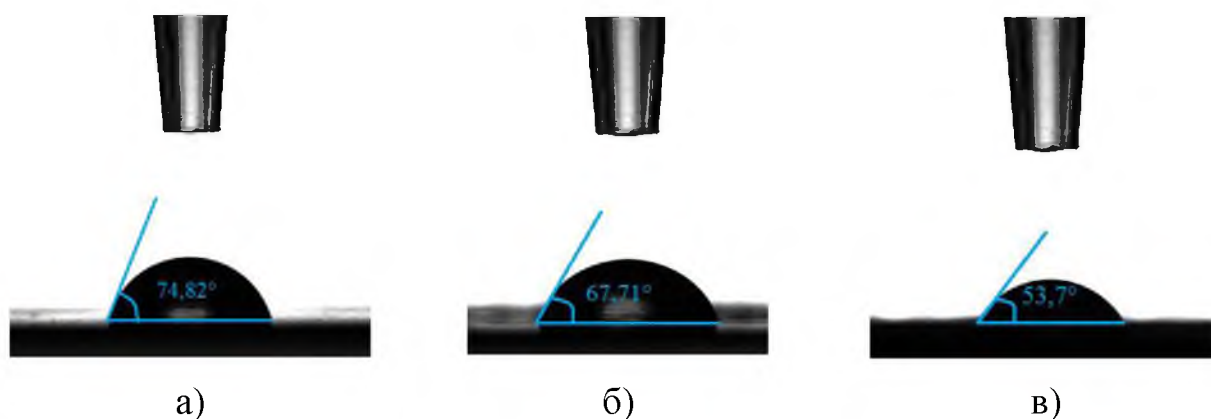
**Рис. 3.12.** Зміна дзетта-потенціалу поверхні мембран в залежності від рН: а) PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

Як видно з рис. 3.12 на кожному етапі модифікування ізоелектрична точка зміщується, що пояснюється появою нових функціональних груп. Так

комерційна PES має ізоелектричну точку 3,32 за рахунок присутності великої кількості сульфогруп. Імобілізація полідопаміну зміщує ізоелектричну точку в бік лужного середовища через появу основних аміно-груп. Прищеплення поліакрилової кислоти збільшує негативний заряд на поверхні мембрани, і зміщує ізоелектричну точку до значення  $pH = 3,82$  за рахунок вільних карбоксильних груп.

### 3.3.4 Визначення кута змочування поверхні мембран

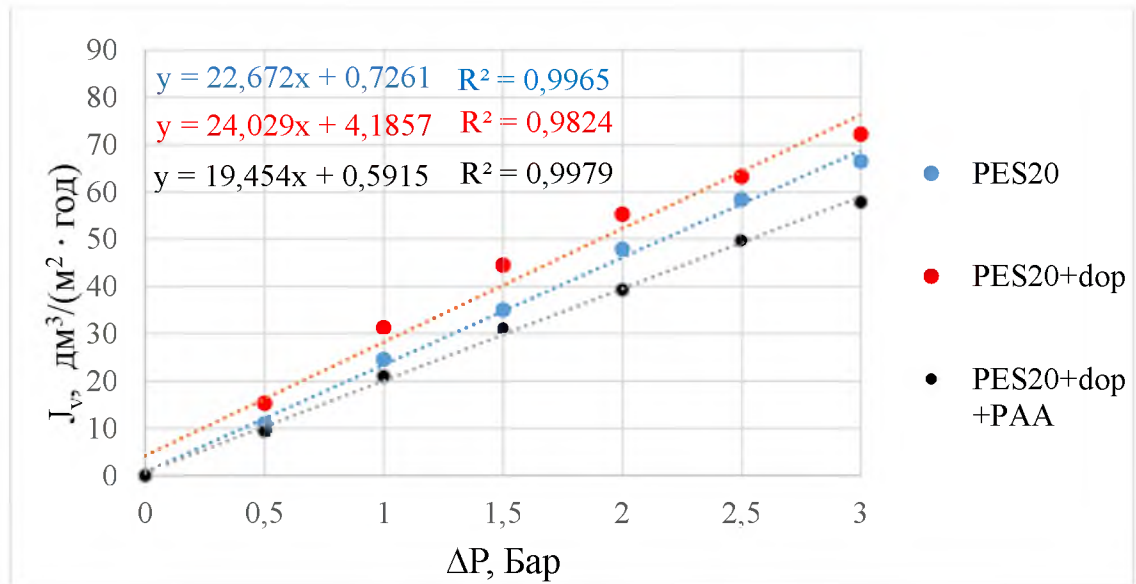
Модифікування промислової мембрани допаміном та поліакриловою кислотою передбачає збільшення її гідрофільності. Для дослідження зміни характеристик поверхні мембран визначено кути змочування (Рис. 3.13) та коефіцієнт водопроникності (Рис. 3.14) на кожному етапі модифікування.



**Рис. 3.13.** Кут змочування мембран: а) PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

Як відомо, полісульфонові мембрани маю гідрофобний характер поверхні, тому адсорбція полідопаміну, з великою кількістю гідрофільних аміно-груп, сприяє її гідрофілізації. Подальше прищеплення поліакрилової кислоти спричиняє зменшення кута змочування за рахунок появи карбоксильних груп на поверхні мембрани.

Коефіцієнт водопроникності мембран визначено на кожному етапі модифікування як кут нахилу залежності об'ємного потоку води через мембрану від прикладеного тиску.



**Рис 3.14.** Залежність об'ємного потоку від прикладеного тиску

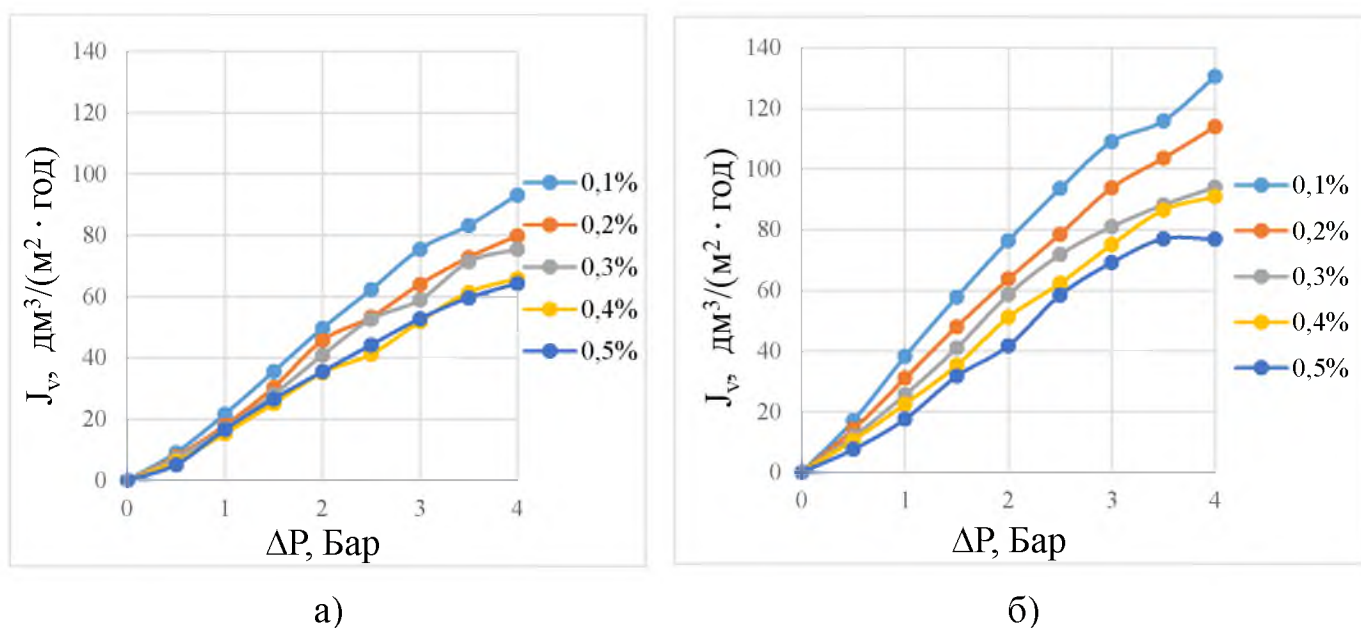
Як видно з рис. 3.12, коефіцієнт водопроникності ( $L_p$ ) немодифікованої мембрани становить  $22,67 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Бар})$ . Після іммобілізації полідопаміну на поверхні мембрани  $L_p$  зростає і дорівнює  $24,03 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Бар})$  за рахунок збільшення гідрофільності поверхні з появою у структурі мембрани високогідрофільних аміно-груп. Прищеплення поліакрилової кислоти на поверхні мембрани відбулося в результаті утворення пептидного зв'язку між функціональними групами допаміну ( $-\text{NH}_2$ ) та ПАК ( $-\text{COOH}$ ). З даних залежностей видно, що коефіцієнт водопроникності зменшується і становить  $19,45 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Бар})$ . Таке зниження об'ємного потоку пояснюється іммобілізацією ПАК не лише на поверхні мембрани, а і в порах, зменшуючи їх ефективний діаметр.

### 3.4 Дослідження процесу вилучення нітритів методом посиленої ультрафільтрації

Задля дослідження ефективності використання методу посиленої ультрафільтрації проведено порівняння транспортних характеристик немодифікованих та модифікованих мембран.

#### 3.4.1 Визначення продуктивності та коефіцієнтів масоперенесення для немодифікованої та модифікованої мембран

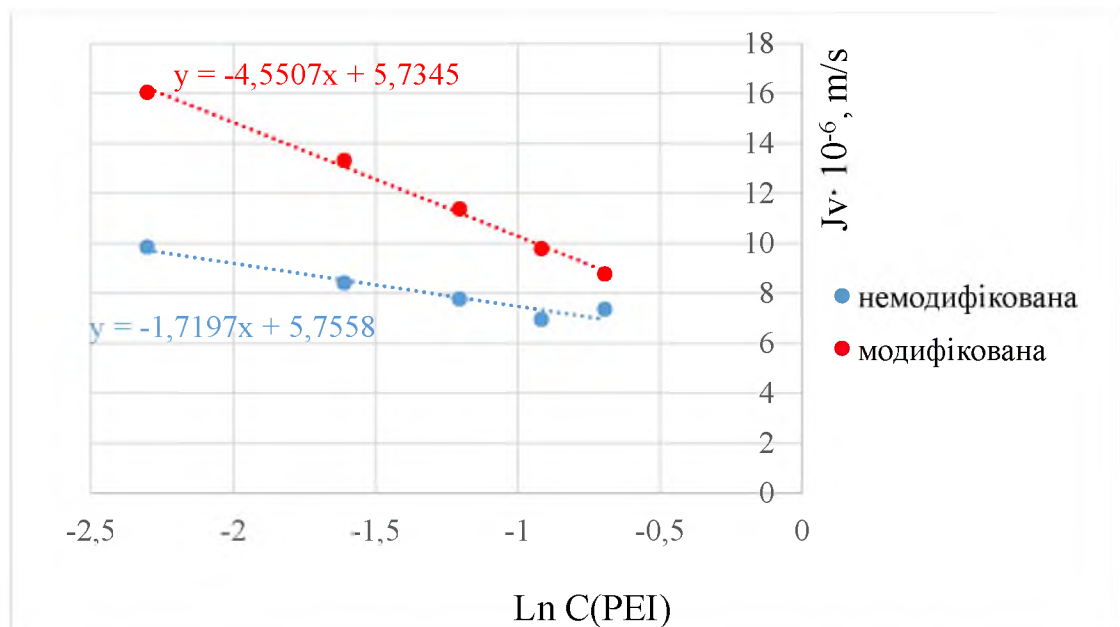
Визначено величину об'ємного потоку розчину нітритів через не модифіковану та модифіковану мембрани в залежності від прикладеного тиску та концентрації ПЕІ (Рис. 3.15).



**Рис. 3.15.** Залежність об'ємного потоку від тиску водного розчину ПЕІ через немодифіковану (а) та модифіковану (б) мембрани.  $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\omega = 350 \text{ об/хв}$

Залежності продуктивності немодифікованої та модифікованої мембран демонструють збільшення об'ємного потоку після модифікування і його зміну зі зміною концентрації поліетиленіміну. Так для  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,1 \%$  – потік вищий на 63 %, для  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,2 \%$  - на 58 %, для  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,3 \%$  - на 46 %, для  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,4 \%$  - на 41 %, для  $C_{\text{ПЕІ}} = 0,5 \%$  - на 19 %.

Визначення об'ємних потоків водних розчинів нітритів від концентрації полімеру дало змогу визначити коефіцієнт масоперенесення (тангенс кута нахилу) для немодифікованої та модифікованої мембран (Рис. 3.16)



**Рис. 3.16.** Визначення коефіцієнту масоперенесення для немодифікованої та модифікованої мембран.

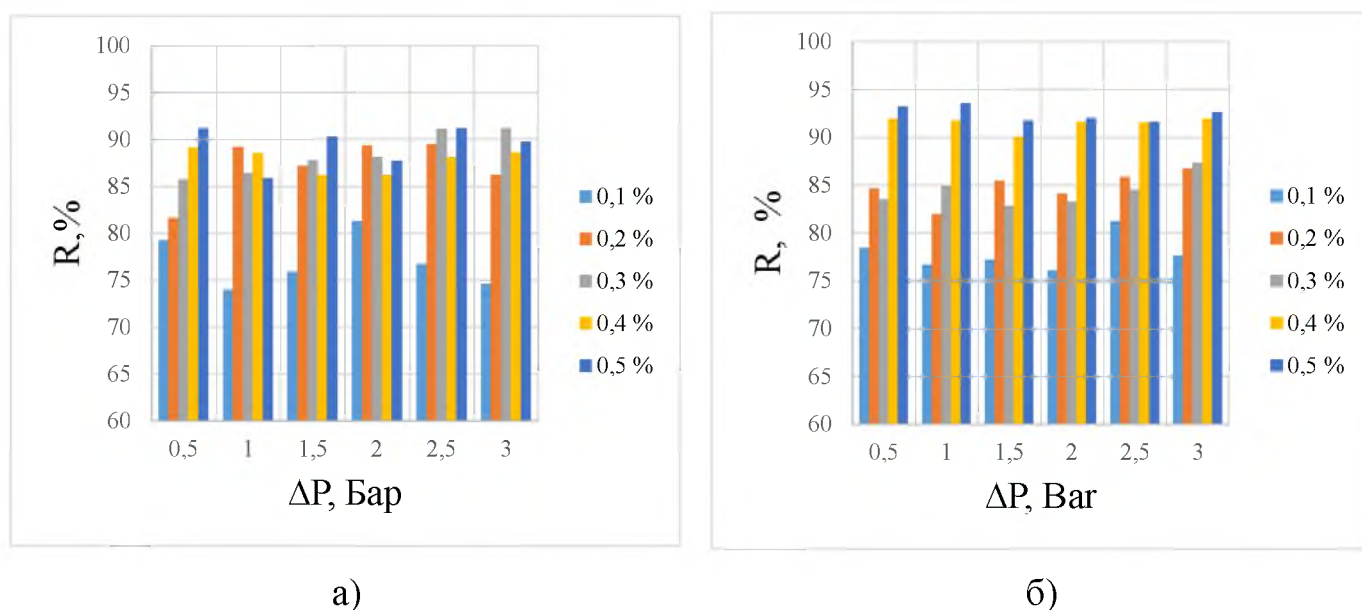
Визначення коефіцієнтів масоперенесення показало, що для мембрани модифікованої допаміном та поліакриловою кислотою  $k = 4,55 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ , тоді як для комерційної мембрани  $k = 1,72 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ . А отже, після адсорбції полідопаміну та прищеплення поліакрилової кислоти на поверхні мембрани коефіцієнт масоперенесення зростає у 2,65 рази. Зростання коефіцієнту

перенесення пов'язане зі зміною гідрофільно-гідрофобного балансу та, як результат, зміною гідродинамічних умов під час прикладання тиску.

Отримані залежності, що характеризують транспортні властивості, демонструють що модифікування промислових мембран дає можливість очищувати більшу кількість води за менші проміжки часу.

### 3.4.2 Вплив тиску та концентрації зв'язуючого агенту на затримування нітритів

Модифікування мембрани не погіршує затримування нітритів, і для підтвердження ефективності їх видалення визначено коефіцієнт затримування (Рис. 3.17)



**Рис. 3.17.** Залежність коефіцієнту затримування від тиску за різних концентрацій ПЕІ для немодифікованої (а) та модифікованої (б) мембран

Залежності коефіцієнтів затримування від тиску, демонструють для модифікованої мембрани приблизно рівні значення, тобто коефіцієнт

затримування майже не залежить від тиску. Тоді як для немодифікованої мембрани характерна стрибкоподібна зміна затримуючої здатності зі зміною тиску.

Покращення коефіцієнту затримування зі збільшенням концентрації поліетиленіміну має передбачуваний характер, що пояснюється більшою кількістю зв'язаних нітритів у розчині.

### 3.4.3 Вплив наявності солей на коефіцієнт затримування нітритів

Проведено експериментальне визначення впливу наявності сульфатів та хлоридів на коефіцієнт затримування нітритів в процесі ультрафільтрації. Отримані результати представлені у Таблиці 3.1.

**Таблиця 3.1**

| № | Йон                                                | С йонів у розчині, мг/дм <sup>3</sup> | R, % PES    | R, % PES-доп | R, % PES-доп-ПАК |
|---|----------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|--------------|------------------|
| 1 | розчин без вмісту сторонніх йонів                  |                                       | $90 \pm 5$  | $90 \pm 5$   | $92 \pm 5$       |
| 2 | Cl <sup>-</sup>                                    | 350                                   | $67 \pm 5$  | $86 \pm 5$   | $72 \pm 5$       |
| 3 |                                                    | 500                                   | $62 \pm 5$  | $78 \pm 5$   | $27 \pm 5$       |
| 4 | (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>                   | 350                                   | $64 \pm 5$  | $89 \pm 5$   | $68 \pm 5$       |
| 5 |                                                    | 500                                   | $56 \pm 5$  | $86 \pm 5$   | $65 \pm 5$       |
| 6 | Cl <sup>-</sup> + (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> | 350 + 350                             | $73 \pm 5$  | $87 \pm 5$   | $60 \pm 5$       |
| 7 |                                                    | 350 + 500                             | $73 \pm 5$  | $87 \pm 5$   | $56 \pm 5$       |
| 8 |                                                    | 500 + 500                             | $776 \pm 5$ | $81 \pm 5$   | $53 \pm 5$       |



### Продовження Таблиці 3.1

|    |                                    |           |            |            |            |
|----|------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| 9  | $\text{Cl}^- + (\text{SO}_4)^{2-}$ | 500 + 350 | $70 \pm 5$ | $87 \pm 5$ | $57 \pm 5$ |
| 10 | водопровідна вода pH = 4           |           | $84 \pm 5$ | $83 \pm 5$ | $71 \pm 5$ |

Умови визначення:  $C_{\text{поч}} \text{NO}_2^- = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{ПЕГ}} = 0,5\%$ , pH = 4,  $\omega = 350$  об/хв.

Як видно з отриманих результатів наявність солей має вплив на коефіцієнт затримування, що може бути пов'язане зі зміною йонної сили розчину. Так за значення pH = 4 поліетиленімін протонований, що супроводжується розгортанням полімерного ланцюга, і як результат більша кількість нітритів має можливість до зв'язування. Додавання солей-електролітів зменшує поліелектролітний ефект та впливає на конформацію поліетиленіміну, тому більшість вторинних аміно-груп стають недоступними для нітритів.

Крім того, додавання солей-електролітів зменшує дзета-потенціал поверхні мембрани, і як результат коефіцієнт затримування може збільшуватись за рахунок електростатичного відштовхування протонованої молекули поліетиленіміну від мембрани з великою кількістю вільних аміно-груп.

### 3.5 Повторне використання ретентату

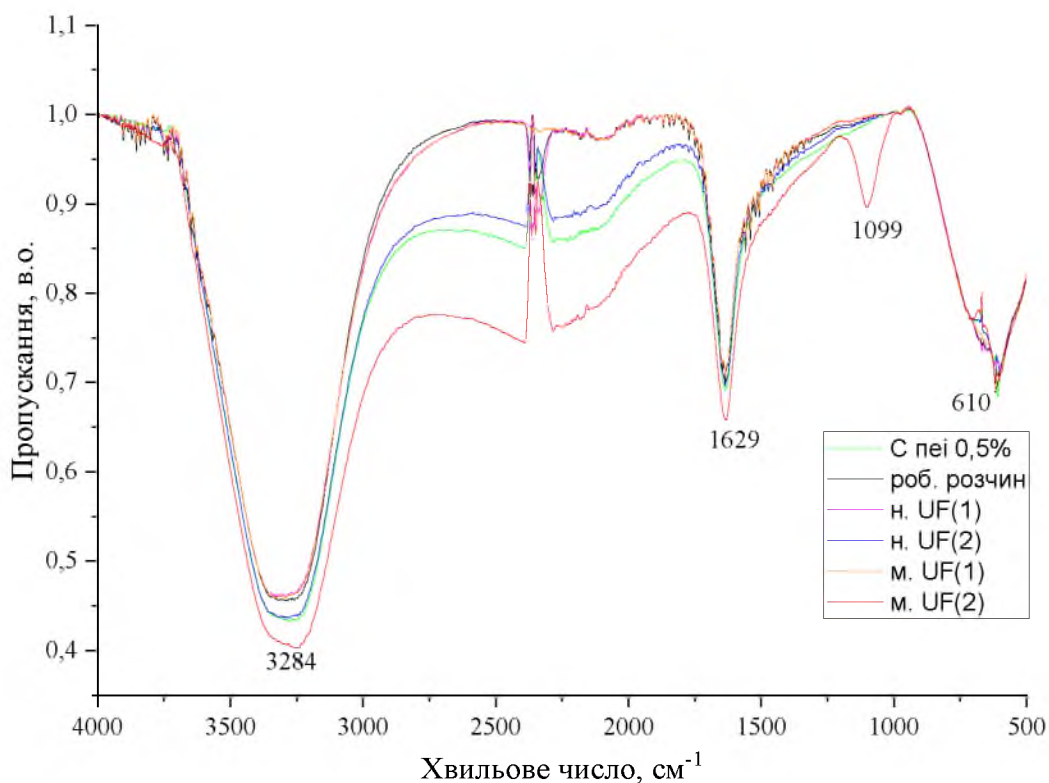
Досліджено можливість повторного використання ретентату, з метою зменшення витрат на зв'язуючий реагент для ультрафільтрації (Табл. 3.2).

Таблиця 3.2

|                                                                                                                          | R, % UF (1) | R, % UF (2) | C NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , UF (1) | C NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , UF (2) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Умови визначення: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 100 мг/дм <sup>3</sup> ; C <sub>ПЕІ</sub> = 0,5 %; pH = 4; мембрана PES20 |             |             |                                         |                                         |
| Немодифікована мембрана                                                                                                  | 86 ± 5      | 77 ± 5      | 14                                      | 23                                      |
| Модифікована мембрана                                                                                                    | 84 ± 5      | 31 ± 5      | 16                                      | 69                                      |
| Умови визначення: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 10 мг/дм <sup>3</sup> ; C <sub>ПЕІ</sub> = 0,5 %; pH = 4; мембрана PES20  |             |             |                                         |                                         |
| Немодифікована мембрана                                                                                                  | 92 ± 5      | 80 ± 5      | 0,82                                    | 1,99                                    |
| Модифікована мембрана                                                                                                    | 84 ± 5      | 84 ± 5      | 1,6                                     | 1,56                                    |
| Умови визначення: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 10 мг/дм <sup>3</sup> ; C <sub>ПЕІ</sub> = 0,1 %; pH = 4; мембрана PES20  |             |             |                                         |                                         |
| Немодифікована мембрана                                                                                                  | 77 ± 5      | 55 ± 5      | 2,25                                    | 4,5                                     |
| Модифікована мембрана                                                                                                    | 61 ± 5      | 52 ± 5      | 3,8                                     | 4,8                                     |

Отримані дані демонструють, що повторне використання ретентату дозволяє проводити вилучення нітритів в процесі ультрафільтрації. Для підтримування необхідного відсотку затримування необхідно використовувати розчин ПЕІ з концентрацією 0,5%.

Для дослідження ретентату була проведена ІЧ-спектроскопія сконцентрованого робочого розчину після першого процесу розділення та після повторного (Рис. 3.18). Об'єм ретентату складав 5 % від початкового об'єму.



**Рис. 3.18.** ІЧ-спектри контрольного розчину ПЕІ з концентрацією 0,5%, робочого розчину для ультрафільтрації та ретентатів отриманих після процесу ультрафільтрації через немодифіковану мембрану та модифіковану.

На отриману ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання характерні хімічній структурі поліетиленіміну, а саме дві важливі функціональні групи: аміно-групи та вторинного аміну ( $R_2NH$ ). Наявність вторинного аміну демонструє смуга поглинання  $1629\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням, а також смуга поглинання  $610\text{ см}^{-1}$ , характерна деформаційним коливанням C-N зв'язку.

Оскільки ІЧ-аналіз був проведений з 0,5 % розчину поліетиленіміну та на спектрі спостерігається широка смуга поглинання в діапазоні  $3500 - 3000\text{ см}^{-1}$ , характерна коливанням гідроксильної групи присутній у воді.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику очищення води від нітритів методом посиленої ультрафільтрації за рахунок їх зв'язування з водорозчинним поліетиленіміном та з використанням комерційних поліетерсульфонових мембран та мембран модифікованих допаміном та поліакриловою кислотою.

2. Досліджено вплив рН середовища та концентрації поліетиленіміну (ПЕІ) на процес зв'язування нітритів із водних розчинів. Визначено оптимальні параметри процесу: рН = 4 та концентрація ПЕІ = 0,5 %, час зв'язування 60 хв.

3. Відпрацьовано методику модифікування поліетерсульфонових мембран з використанням допаміну та поліакрилової кислоти.

Встановлено умови модифікування: концентрація розчину допаміну 10 мг/мл, рН = 8,  $T = 298\text{ K}$ , час проведення модифікування 20 год, концентрація поліакрилової кислоти 0,5 %,  $T = 298\text{ K}$ , час модифікування 2 год в присутності ЕДАК.

4. Підтверджено ефективність модифікування та наявність нових функціональних груп на поверхні мембрани методом інфрачервоної спектроскопії. Показано зміну поверхні мембран після модифікування методом скануючої електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії. Досліджено зміну дзета-потенціалу поверхні мембрани до та після модифікування. Показано, що модифікування поверхні зменшує кут змочування до  $54^\circ$  та призводить до покращення гідрофільності поверхні.

5. Проведено порівняння транспортних властивостей немодифікованих та модифікованих промислових мембран PES020 у процесі ультрафільтрації. Продуктивність модифікованих мембран вища ніж не модифікованих на 20 - 60 %, що може компенсувати незначне зниження коефіцієнту затримування у процесі вилучення нітритів. Коефіцієнт масоперенесення зростає у 2,65 рази.

Результати роботи апробовано в рамках XIX Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2023».

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hybrid process for the purification of water contaminated with nitrites: Ion exchange plus catalytic reduction / G. Mendow et al. Chemical Engineering Research and Design. 2017. Vol. 125. P. 348–360.
2. Fabrication of PVDF/CdS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Bacillus/PVA hybrid membrane for efficient removal of nitrite / X. Xiang et al. Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 275. P. 119195.
3. Selective Nitrate-to-Ammonia Transformation on Surface Defects of Titanium Dioxide Photocatalysts / H. Hirakawa et al. ACS Catalysis. 2017. Vol. 7, №. 5. P. 3713–3720.
4. Land use and episodic rainfall as drivers of nitrogen exports in subtropical rivers: Insights from  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ ,  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  and  $^{222}\text{Rn}$  / P. D. Wadnerkar et al. Science of The Total Environment. 2021. T. 758. C. 143669.
5. Yang H., Cheng H. Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination. Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 56, №. 3. P. 392–396.
6. Catalytic membrane in denitrification of water: a means to facilitate intraporous diffusion of reactants / O. M. Ilinich et al. Separation and Purification Technology. 2000. Vol. 21, №. 1-2. P. 55–60.
7. Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge / K. Marouf-Khelifa et al. Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 50, №. 3. P. 373–379.
8. Lin S. H., Wu C. L. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. Water Research. 1996. Vol. 30, №. 8. P. 1851–1857.
9. Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration / L. Paugam et al. Desalination. 2003. Vol. 152, №. 1-3. P. 271–274.
10. Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis / A. El Midaoui et al. Separation and Purification Technology. 2002. Vol. 29, №. 3. P. 235–244.

11. (2014). Nitrites. // Gutiérrez, A.J. et al. Encyclopedia of Toxicology. 2014. P. 532–535.
12. Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A systematic review with meta-analysis / R. Picetti et al. Environmental Research. 2022. Vol. 210. P. 112988.
13. Microbiota, diet and the generation of reactive nitrogen compounds / M. Carlström et al. Free Radical Biology and Medicine. 2020. Vol. 161. P. 321–325.
14. Kobayashi J. Effect of diet and gut environment on the gastrointestinal formation of N-nitroso compounds: A review. Nitric Oxide. 2018. Vol. 73. P. 66–73.
15. Catalytic generation of  $N_2O_3$  by the concerted nitrite reductase and anhydrase activity of hemoglobin / S. Basu et al. Nature Chemical Biology. 2007. Vol. 3, №. 12. P. 785–794. .
16. US Environmental Protection Agency. "National primary drinking water regulations". 2009.
17. World Health Organization, and WHO. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, 2004. Vol. 1.
18. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review / Q.-H. Wang et al. Talanta. 2017. Vol. 165. P. 709–720.
19. Tsikas D. Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: Appraisal of the Griess reaction in the l-arginine/nitric oxide area of research. Journal of Chromatography B. 2007. Vol. 851, №. 1-2. P. 51–70.
20. Aydin a., Ercan o., Tascioglu s. A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water. Talanta. 2005. Vol. 66, №. 5. P. 1181–1186. .
21. Simple flow-injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples / R. Burakham et al. Talanta. 2004. Vol. 64, №. 5. P. 1259–1265.

22. Nouroozi S., Mirshafian R. Flow injection kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite. *Talanta*. 2009. Vol. 79, №. 4. P. 1149–1153.
23. Ensafi A. A., Amini M. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. Vol. 147, №. 1. P. 61–66.
24. Базель Я.Р., Шкумбатьок Р.С., Сухарева О.Ю., Воронич О.Г. Навчальний посібник з курсу «Аналітична хімія». Частина 1. Якісний хімічний аналіз. – Ужгород: в-во УжНУ, 2010. – ч. 1. -116 с.
25. Moorcroft M. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*. 2001. Vol. 54, №. 5. P. 785–803.
26. Electrochemical preparation of gold nanoparticles on ferrocenyl-dendrimer film modified electrodes and their application for the electrocatalytic oxidation and amperometric detection of nitrite / J. Losada et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. Vol. 788. P. 14–22.
27. Sohail, M. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering // *ELECTRODES / Ion-Selective Electrodes*. 2013.
28. Milhano C., Pletcher D. The electrodeposition and electrocatalytic properties of copper–palladium alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 614, №. 1-2. P. 24–30.
29. Electrocatalytic oxidation of nitrite to nitrate mediated by Fe(III) poly-3-aminophenyl porphyrin grown on five different electrode surfaces / F. Armijo et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 268, №. 1-2. P. 148–154.
30. Electrochemical determination of nitrite based on poly(amidoamine) dendrimer-modified carbon nanotubes for nitrite oxidation / N. Zhu et al. *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11, №. 12. P. 2308–2311.
31. Simultaneous Electrochemical Determination of Sulphite and Nitrite by a Gold Nanoparticle/Graphene-Chitosan Modified Electrode / X. WANG et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 41, №. 8. P. 1232–1237.



32. Fabrication of nano-copper/carbon nanotubes/chitosan film by one-step electrodeposition and its sensitive determination of nitrite / S. Yang et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. Vol. 145, №. 2. P. 762–768.
33. Nagababu E., Rifkind J. M. Measurement of plasma nitrite by chemiluminescence without interference of S-, N-nitroso and nitrated species. *Free Radical Biology and Medicine*. 2007. Vol. 42, №. 8. P. 1146–1154.
34. CdTe nanocrystals-enhanced chemiluminescence from peroxynitrous acid–carbonate and its application to the direct determination of nitrite / H. Zhang et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 85, №. 1. P. 217–222.
35. Peroxynitrous-acid-induced chemiluminescence detection of nitrite based on Microfluidic chip / J. Wu et al. *Talanta*. 2016. Vol. 154. P. 73–79.
36. Zuo Y., Wang C., Van T. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Talanta*. 2006. Vol. 70, №. 2. P. 281–285.
37. Effective indirect enrichment and determination of nitrite ion in water and biological samples using ionic liquid-dispersive liquid–liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography / L. He et al. *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218, №. 23. P. 3595–3600.
38. Fukushi K., Nakayama Y., Tsujimoto J.-i. Highly sensitive capillary zone electrophoresis with artificial seawater as the background electrolyte and transient isotachopheresis as the on-line concentration procedure for simultaneous determination of nitrite and nitrate in seawater. *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 1005, №. 1-2. P. 197–205.
39. Windey K., De Bo I., Verstraete W. Oxygen-limited autotrophic nitrification–denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater. *Water Research*. 2005. Vol. 39, №. 18. P. 4512–4520.
40. Interrogating Nitritation at a Molecular Level: Understanding the Potential Influence of *Nitrobacter* spp. / L. Smoot et al. *Water Research*. 2022. P. 119074.

41. Temperature affects the oxidation kinetics of co-cultured *Nitrobacter winogradskyi* and *Nitrobacter hamburgensis* in nitrite-oxidizing bioreactor / H. Sun et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, №. 5. P. 106262.
42. Differential kinetics of ammonia- and nitrite-oxidizing bacteria: A simple kinetic study based on oxygen affinity and proton release during nitrification / G. Ciudad et al. *Process Biochemistry*. 2006. Vol. 41, №. 8. P. 1764–1772.
43. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal / Kei Mizuta et al. *Bioresource Technology*. 2004. Vol. 95, №. 3. P. 255–257.
44. Chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment: A full factorial design experiments / R. Khawaga et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, №. 1. P. 104903.
45. Chlorine disinfection by-products in wastewater effluent: Bioassay-based assessment of toxicological impact / K. Watson et al. *Water Research*. 2012. Vol. 46, №. 18. P. 6069–6083.
46. Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge / K. Marouf-Khelifa et al. *Separation and Purification Technology*. 2006. Vol. 50, №. 3. P. 373–379.
47. Chinthaginjala J. K., Lefferts L. Support effect on selectivity of nitrite reduction in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 101, №. 1-2. P. 144–149.
48. Pintar A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catalysis Today*. 2003. Vol. 77, №. 4. P. 451–465.
49. Boumediene M., Achour D. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. *Desalination*. 2004. Vol. 168. P. 187–194.
50. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins / S. Samatya et al. *Reactive and Functional Polymers*. 2006. Vol. 66, №. 11. P. 1206–1214.
51. Zhai Y., Liu G., van der Meer W. G. J. One-step reverse osmosis based on riverbank filtration for future drinking water purification. *Engineering*. 2021.

52. Брык М. Т. Мембранная технология в пищевой промышленности / М. Т. Брык, В. Н. Голубев, А. П. Чагаровский. – Киев: Урожай, 1991. – 224 с.
53. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапук. – Киев: Наукова думка, 1989. – 288 с.
54. Антоненко В.В. Модифікування поліетерсульфонових мембран допаміном та поліакриловою кислотою. Кваліфікаційна робота. НаУКМА. Київ – 2021
55. Коновалова В. В. Модифікування полісульфонових мембран магнітними наночастинками / В. В. Коновалова, Г. А. Побігай, О. І. Іваненко, С. М. Царик, А. Ф. Бурбан, П. І. Перхун // Наукові записки НаУКМА. – 2015 – Т.183 : Хімічні науки та технології – Ст. 3-7.
56. Ethève J., Déjardin P., Boissière M. Adsorption of lysozyme on a hemodialysis sulfonated polyacrylonitrile membrane, with and without preadsorbed poly(ethyleneimine) on the external faces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003. Vol. 28, №. 4. P. 285–293.
57. Polysulfone based ultrafiltration membranes with dopamine and nisin moieties showing antifouling and antimicrobial properties / J.-j. Kim et al. *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 202. P. 9–20.
58. Surface modification of polymeric films and membranes to achieve antibacterial properties / L. Cen et al. *Surface and Interface Analysis*. 2004. Vol. 36, №. 8. P. 716–719.
59. Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter / J. E. Kilduff et al. *Desalination*. 2000. Vol. 132, №. 1-3. P. 133–142.
60. Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer - I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties/ A. V. R. Reddy et al. *Journal of Membrane Science*. 2003. Vol. 214. P. 211-221.