

О.С. Иевлева, В.П. Бадеха, В.В. Гончарук

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ
ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ НИТРАТ-ИОНОВ
БАРОМЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
olga_ievleva@ukr.net

Предложена комплексная технологическая схема очистки природных вод от нитрат-ионов, включающая стадии реагентно-усиленной нанофильтрации (для удаления нитратов) и ультрафильтрации (для рационального использования реагента). На примере очистки природной подземной воды из источника с концентрацией нитратов 105 мг/дм³ показана эффективность использования данной системы для селективного извлечения нитратов в реальных условиях.

Ключевые слова: нитраты, нанофильтрация, природная вода, полигексаметиленгуанидин, ультрафильтрация.

Введение. Одной из наиболее важных проблем, связанных с загрязнением природной воды, является повышенное содержание в ней нитрат-ионов. Это представляет опасность для здоровья человека, так как может вызывать заболевание водно-нитратной метгемоглобинемией. Кроме того, в организме нитраты могут трансформироваться в канцерогенные соединения [1, 2]. Содержание нитратов в питьевой воде регламентируется требованиями нормативных документов [3, 4] и для большинства стран, в том числе и Украины, не должно превышать 50 мг/дм³.

Трудность удаления нитратов состоит в том, что это стабильные и хорошо растворимые в воде анионы с низкой способностью к осаждению или адсорбции. В последнее время для денитрификации природных вод все более широкое применение находят мембранные методы, а именно нанофильтрация [5]. Этот метод эффективен в том случае, если нет необходимости в значительном задерживании однозарядных

© О.С. Иевлева, В.П. Бадеха, В.В. Гончарук, 2014

ионов натрия, калия, хлоридов, при этом, однако, следует удалить из раствора многозарядные ионы кальция, магния, сульфаты, а также низкомолекулярные органические соединения [6].

Повышение степени задерживания именно нитратов в тех ситуациях, когда минерализация воды удовлетворительна по всем остальным показателям, достигается применением реагентов, снижающих трансмембранный перенос указанных ионов. В наших предыдущих работах [7, 8] было исследовано влияние мономерных (гуанидин, уротропин, этоний) и полимерного (полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)) аминов на извлечение нитрат-ионов из водных растворов методом нанофильтрации при использовании мембраны ОПМН-П. Установлено, что низкомолекулярные амины гуанидин и уротропин показали себя неэффективными реагентами для повышения степени извлечения нитратов: присутствие в растворе гуанидина приводило к снижению степени задерживания указанных ионов в два – три раза по сравнению с растворами, не содержащими данный амин, а наличие уротропина в нейтральной и кислой областях рН в эквимолярном соотношении к нитрат-ионам позволяло повысить степень задерживания последних на 10 % [7].

В то же время органические вещества катионного типа – этоний и ПГМГ – оказывают значительное влияние на степень задерживания нитратов [8]. Так, степень извлечения нитратов при их исходной концентрации 100 мг/дм³ (в отсутствие реагентов) составляет всего 0,45, а добавление в раствор ПГМГ или этония приводит к повышению степени задерживания соответственно до 0,83 и 0,76. Наибольший эффект достигается в интервале рН 5÷8 при использовании ПГМГ. Повышение селективности извлечения нитратов в этом случае происходит, по-видимому, не только за счет стерического и гидродинамического факторов, но и за счет электростатического взаимодействия нитрат-ионов с молекулами амина, сорбированными на поверхности мембраны. При этом большую роль играет активный слой мембраны – полипиперазинамид [8].

Предложенный метод является достаточно эффективным для повышения селективности и степени удаления нитратов, однако при его применении образуется концентрат (около 20 % от исходного объема воды), содержащий, в частности, значительное количество ПГМГ, который целесообразно использовать повторно. Это одновременно позволит снизить отрицательное влияние на окружающую среду за счет уменьшения сбросов реагента.

Цель данной работы – разработка комплексной технологической схемы удаления нитратов из водных растворов.

Для достижения поставленной цели основную стадию очистки водных растворов (реагентно-усиленную нанофильтрацию с использованием ПГМГ) дополнили стадией регенерации полимера методом ультрафильтрации (рис. 1): в воду, загрязненную нитратами, добавляли ПГМГ, после чего раствор подавали на стадию нанофильтрации, где происходило удаление нитратов. Образованный концентрат поступал на стадию ультрафильтрации, где осуществлялось разделение нитратов и реагента, который использовали снова. При этом на первой стадии необходимо было получить наиболее высокую степень задерживания нитрат-ионов, а на второй – наименее.

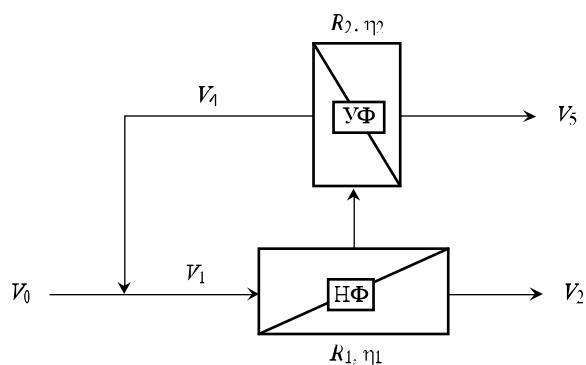


Рис. 1. Комплексная технологическая схема удаления нитратов из водных сред баромембранными методами: НФ-ячейка, УФ-ячейка; V_0 – исходный объем воды, V_1 – объем воды, поступающий на нанофильтрацию, V_2 – объем очищенной воды, полученный после нанофильтрации, V_3 – объем концентрата, образующегося при нанофильтрации, V_4 – объем концентрата, образующегося при ультрафильтрации, V_5 – объем пермеата, образующегося при ультрафильтрации, дм^3 ; R_1, R_2 – степень задерживания нитратов соответственно НФ- и УФ-мембранами; η_1, η_2 – степень концентрирования раствора соответственно НФ- и УФ-мембранами.

Методика эксперимента. Исходные растворы с массовой концентрацией 10 г/дм^3 готовили по навескам: нитратов – по навеске соли KNO_3 , ПГМГ – по навеске реагента. Пробы для экспериментов получали разбавлением этих растворов дистиллированной водой. Нанофильтрацию и ультрафильтрацию проводили в лабораторных ячейках

прямоточного типа с магнитной мешалкой, куда предварительно помещали НФ-мембрану (ОПМН-П) и УФ-мембрану (УАМ-50, УФМ-50, УПМ-20). Рабочие поверхности мембран составляли соответственно 50,3 и 28,3 см².

Готовили модельный раствор с необходимой концентрацией нитратов, или же подвергали обработке реальную природную воду. В полученную пробу вводили раствор ПГМГ до создания его концентрации в соотношении нитрат-ион : реагент = 5 : 1 [8]. Фильтрацию проводили в прямоточном режиме при давлении 1,0 – 1,1 МПа, которое создавали путем подачи сжатого азота. Отбирали по три порции пермеата и прерывали процесс нанофильтрации, а образовавшийся при этом концентрат для разделения нитрат-ионов и реагента подавали на стадию ультрафильтрации. Затем фильтрацию проводили в том же режиме при давлении 0,2 – 0,3 МПа. Полученный после ультрафильтрации концентрат использовали как реагент при очистке нанофильтрацией следующей порции воды. После каждой стадии отбирали аликваты для проведения аналитических измерений.

При определении концентрации нитратов использовали стандартный метод с салицилово-кислым натрием [9]; а при измерении концентрации ПГМГ – метод твердофазной фотометрии по реакции с органическим реагентом бромпирагаллюоловым красным [10] и спектрофотометрическое безэкстракционное определение [11].

Степень задерживания (R) и удельную производительность мембраны (J_v) рассчитывали следующим образом:

$$R = 1 - C_{\text{перм}}/C_{\text{исх}}; \quad (1)$$

$$J_v = \frac{V_p}{t \cdot A}, \quad (2)$$

где $C_{\text{перм}}$ – концентрация нитратов в пермеате, $C_{\text{исх}}$ – то же в исходной воде, мг/дм³; V_p – объем раствора, который фильтруется, дм³; t – продолжительность фильтрования, с; A – площадь рабочей поверхности мембраны, м².

Результаты и их обсуждение. Для возможности разделения реагента и нитрат-ионов необходимо было подобрать мембрану, которая одновременно обладала бы большой пропускной способностью по отношению к нитратам и обеспечивала высокое задерживание ПГМГ. Выбор

проводили среди УФ-мембран производства фирмы "Владипор" (Россия), поскольку они выгодно отличаются от остальных своей стоимостью. Характеристики этих мембран представлены в таблице.

Характеристики УФ-мембран производства "Владипор" (Россия)

Показатель	УАМ-50	УФМ-50	УПМ-20
Активный материал	Ацетат целлюлозы	Полиамид	Ароматический полисульфонамид
Максимальная температура (по воде), °С	50	100	100
Рабочий диапазон рН	3,0 – 8,0	2,0 – 12,0	2,0 – 12,0
Минимальная производительность по дистиллированной воде, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	12	240	60

На рис. 2 показаны результаты ультрафильтрационного разделения растворов нитратов с ПГМГ при помощи указанных мембран. Учитывая, что ультрафильтрацию в нашем случае используют для разделения полученного на стадии нанофильтрации концентрата, исследования проводили на модельных растворах с повышенным содержанием нитрат-ионов и ПГМГ.

Следует отметить, что наиболее высокая степень задерживания нитратов получена при проведении ультрафильтрации с использованием мембраны УФМ-50. Это неудивительно, поскольку ее активным слоем является полиамид, который, как было показано в работе [8], играет заметную роль при задерживании нитратов нанофильтрацией с использованием ПГМГ. Так как на стадии ультрафильтрации важно получить наиболее низкую степень задерживания нитратов, то применение мембраны типа УФМ нежелательно.

Мембрана УАМ-50 обладает низкой задерживающей способностью по отношению к нитратам (степень задерживания составляет $< 0,2$), но при этом значительная часть ПГМГ переходит в пермеат.

Таким образом, среди исследованных мембран наиболее эффективной оказалась мембрана УПМ-20, которая одновременно имеет большую проницаемость для нитрат-ионов (степень задерживания $< 0,15$) и позволяет сохранить в цикле > 90 % полимера. Кроме того, для регенерации ПГМГ нет необходимости в подкислении воды, что

имеет место во время регенерации полимеров при их использовании в УФ-системах для извлечения тяжелых металлов. Поэтому именно мембрана УПМ-20 выбрана для технологической схемы очистки водных сред от нитратов.

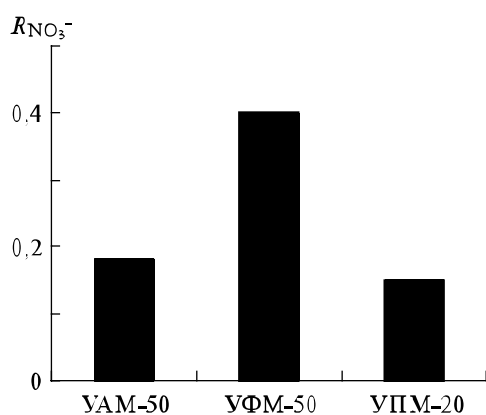
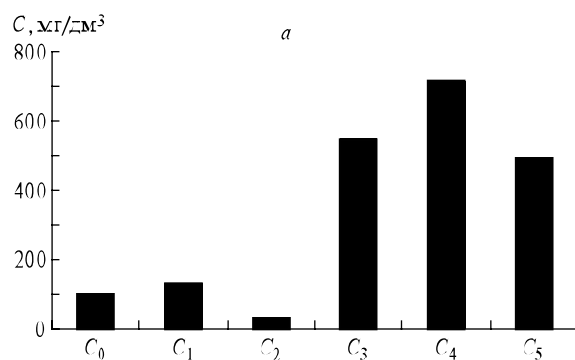


Рис. 2. Зависимость степени задерживания нитратов (R) от типа ультрафильтрационной мембраны ($C_{NO_3^-} = 200$, $C_{ПГМ} = 100$ мг/дм³).

Рассмотрим для примера систему с такими параметрами: исходная концентрация нитрат-ионов $C_0 = 100$ мг/дм³; объем воды на очистку $V_0 = 500$ см³; степень задерживания нитрат-ионов на стадии нанофильтрации $R_1 = 0,83$ (определено экспериментально в работе [8] для концентрации ПГМГ 20 мг/дм³), то же на стадии ультрафильтрации $R_2 = 0,1$ (определено экспериментально (см. рис. 2) и экстраполировано на более высокую концентрацию нитратов); $\eta_1 = 0,8$ и $\eta_2 = 0,75$ (задаются). Рассчитав материальный баланс этой системы, можно построить графики распределения в ней концентраций и объемов (рис. 3).



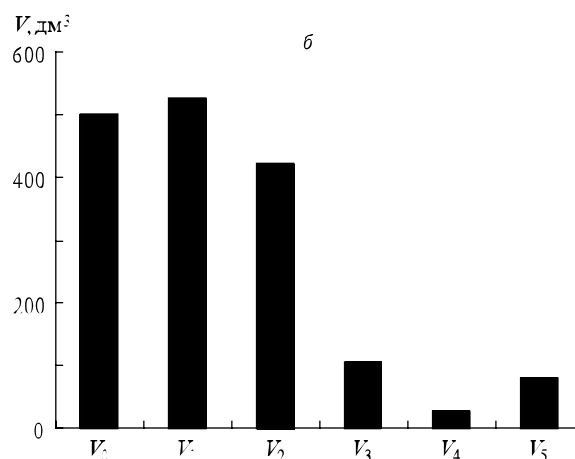


Рис. 3. Распределение концентраций нитратов (а) и объемов воды (б) в предложенной системе, мг/дм³: C_0 – концентрация нитрат-ионов в исходном растворе, C_1 – то же в растворе, поступающем на нанофильтрацию, C_2 – в пермеате после нанофильтрации, C_3 – в концентрате после нанофильтрации, C_4 – в концентрате после ультрафильтрации, C_5 – в пермеате после ультрафильтрации; V_0 – V_5 – см. рис. 1.

Как следует из рис. 3, в систему возвращается только около 5 % очищаемой воды, а получаем 85 % воды питьевого качества, и только 10 % воды с концентрацией нитрат-ионов, которая превосходит исходную в пять раз, должно быть подано на последующую переработку, например методами биологической денитрификации [12] или электродиализа [13, 14].

Используя предложенную технологическую схему и экспериментальные данные, была проведена очистка от нитратов природной родниковой воды из источника, расположенного на территории г. Киева (ул. Сырецкая, 112), которая имела следующий состав по основным компонентам: общая жесткость – 12,4, щелочность – 6,5 мг-экв/дм³, общая минерализация – 952 мг/дм³, концентрация нитратов – 105, хлоридов – 63,9, гидрокарбонатов – 396, калия – 4,4, натрия – 40, кальция – 196, магния – 30 мг/дм³.

Результаты, полученные при проведении трех последовательных циклов без дополнительного введения ПГМГ на втором и третьем циклах, представлены на рис. 4. Следует отметить, что разделение на циклы было использовано только при лабораторных исследованиях, а в реальных условиях возможна эксплуатация предложенной технологической схемы в непрерывном квазистационарном режиме.

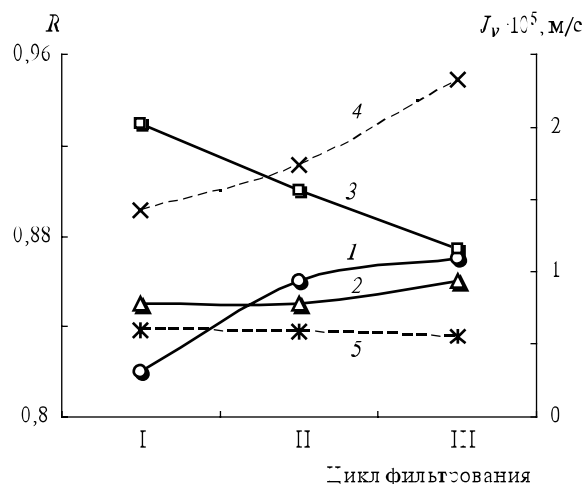


Рис. 4. Изменение параметров системы комплексной очистки воды от нитрат-ионов в зависимости от цикла фильтрации (1 – 3 – степень задерживания (R) соответственно нитрат-, хлорид- и бикарбонат-ионов на стадии нанофильтрации; 4, 5 – удельная производительность мембран (J_v) соответственно на стадиях ультрафильтрации и нанофильтрации).

Анализируя полученные данные, можно заключить, что применение системы последовательных стадий нано- и ультрафильтрации с использованием ПГМГ позволяет снизить концентрацию нитрат-ионов в исследуемой воде до уровня, который в три раза ниже ПДК. При этом степень извлечения нитратов постепенно возрастает, достигая величины 0,87 (см. рис. 4, кривая 1). В то же время удаление хлоридов остается практически неизменным (кривая 2); соответствующий показатель для бикарбонатов существенно снижается с каждым циклом фильтрации (кривая 3). Этот факт свидетельствует о селективности процесса по отношению к нитрат-ионам.

Использование мембраны ОПМН-П на стадии нанофильтрации позволяет предупредить попадание ПГМГ в очищенную воду. Как показали эксперименты, значительная часть полимера остается на мембранах (нанофильтрационной и ультрафильтрационной): около 40 % от введенного в систему ПГМГ остается на НФ-мембране уже после первого цикла фильтрации (идет намывание динамической мембраны), что имеет положительное влияние, поскольку дополнительное введение ПГМГ для последующих циклов уже не требуется. Как известно [15], при образовании динамических мембран происходит увеличение селективности, что хорошо согласуется с полученными данными (см. рис. 4, кривая 1). Срок

службы динамических мембран практически не ограничен [16], а полупроницаемые свойства сохраняются все время, пока в растворе присутствуют примеси реагента, что позволяет сделать вывод о достаточно длительном сроке службы предложенной технологической схемы.

В то же время на УФ-мембране ПГМГ сорбируется только на первой стадии фильтрации; его незначительная часть переходит в пермеат после ультрафильтрации, что, однако, не влияет на скорость разделения раствора. При этом молекулы ПГМГ, сорбируясь на стенках пор мембраны, позволяют реализовать механизм сорбционной диффузии, выступая фактически проводниками для нитрат-ионов сквозь слои УФ-мембраны. В результате этого степень извлечения нитрат-ионов мембраной УПМ-20 снижается с каждым последующим циклом фильтрации, что способствует практически полному разделению нитрат-ионов и реагента.

Выводы. Полученные данные показали, что система последовательных стадий нано- и ультрафильтрации при использовании ПГМГ позволяет эффективно снижать концентрацию нитратов в природной воде. При этом степень извлечения указанных ионов постепенно повышается, достигая величины 0,87, и процесс селективен по отношению к нитратам.

Резюме. Запропоновано загальну технологічну схему для очистки водних середовищ від нітрат-іонів, яка включає стадії реагентно-посиленої нанофільтрації (для видалення нітратів) та ультрафільтрації (для регенерації реагенту). На прикладі очищення природної води з підземного джерела з концентрацією нітратів 105 мг/дм³ доведена ефективність застосування запропонованої системи для селективного вилучення нітрат-іонів у реальних умовах.

O.S. Ievleva, V.P. Badekha, V.V. Goncharuk

THE FLOWSHEET FOR NITRATE REMOVAL FROM NATURAL WATER USING BAROMEMBRANES METHODS

Summary

The flowsheet for nitrate ions removal from natural water is proposed. It includes a stage of reagent-enhanced nanofiltration (for the nitrate removal), and ultrafiltration stage (for the reagent regeneration). Using the proposed flowsheet the nitrate removal from natural underground water with nitrate

concentration 105 mg/dm³ was investigated. The results shown the effectiveness of this system for the selective extraction of nitrate in the real world.

Список использованной литературы

- [1] *Shrimali M., Singh K.P.* // Environ. Pollut. – 2001. – 112, N 3. – P. 351 – 359.
- [2] *Slipchenko V.A., Malitskaya T.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 1992. – 14, N 1. – P. 31 – 41.
- [3] *ДсанПін 2.2.4-400-10.* Ігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Затверд. Наказом Мін-ва охорони здоров'я України від 12.05.2010, № 400.
- [4] *Директива 98/83 ЄС.* Про якість води, призначеної для споживання людиною. – Від 3 листопада 1998 р.
- [5] *Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J.* // Desalination. – 2007. – 204. – P. 63 – 71.
- [6] *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды /* Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2005. – 399 с.
- [7] *Ievleva O.S., Badekha V.P., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2010. – 32, N 4. – P. 242 – 247.
- [8] *Ievleva O.S., Badekha V.P., Goncharuk V.V.* // Ibid. – 2012. – 34, N 3. – P. 136 – 142.
- [9] *ГОСТ 18826-73.* Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов. – Введ. 01.01.74.
- [10] *Goncharuk V.V., Terletskaia A.V., Ievleva O.S. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2006. – 28, N 6. – P. 30 – 38.
- [11] *Методические рекомендации № 96/225.* Контроль качества и безопасности минеральных вод по химическим и биологическим показателям. – М., 1997. – С. 16 – 18.
- [12] *Byung-Uk Bae, Yoo-Hoon Jung, Woon-Woo Han et al.* // Water Res. – 2002. – 36, N 13. – P. 3330 – 3340.
- [13] *Bechtold T., Turcanu A., Campese R. et al.* // Chem. Eng.(USA). – 1996. – 103, N 12. – P. 23.
- [14] *Largeteau D., Lutin F., Gillery B.* // Conf. "EUPOMEMBRANE 2000" (Jerusalem, September 24 – 27, 2000). – Tel Aviv, 2000. – P. 156 – 157.
- [15] *Дытнерский Ю.И.* Мембранные процессы разделения жидких смесей. – М.: Химия, 1975. – 232 с.
- [16] *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия, 1978. – 352 с.

Поступила в редакцию 22.03.2013 г.