



УДК 628.1.032:66.081.63:546.175:546.173:543.632.562.4

© 2010

Академік НАН України В. В. Гончарук, М. М. Балакіна,
В. О. Осипенко, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко

Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту

Досліджено процес очищення природних вод від сполук неорганічного азоту зворотним осмосом низького тиску. Показано, що використання зворотноосмотичних мембран низького тиску ESPA-1 дозволяє ефективно очищати воду, призначену для питних цілей, від нітратів та іонів амонію до регламентованих норм, у той час як очищення від нітритів не дає задовільних результатів, проте останні легко переводяться перексидом водню в нітрати, очищення від яких не становить труднощів.

Основними джерелами потрапляння мінерального азоту (тобто суми амонійного, нітритного та нітратного) у водні об'єкти є: поверхневий стік із сільськогосподарських угідь і скидні води із зрошувальних ланів, де застосовують азотні добрива, господарсько-побутові стічні води та стічні води харчової, коксо-, лісо- й нафтохімічної промисловості; джерелом іонів амонію також є тваринницькі ферми. Нітрити є проміжним ступенем у ланцюгу бактеріальних процесів окиснення амонію до нітратів і, навпаки, відновлення нітратів до азоту й аміаку; іони амонію можуть утворюватися в результаті відновлення нітратів і нітритів гумусовими речовинами та залізом (II). Усі форми азоту, включаючи і газоподібну, здатні до взаємних перетворень [1].

Неорганічні сполуки азоту виявляють значний токсичний вплив на організм людини: знижують здатність гемоглобіну поглинати кисень, ушкоджують мембрани еритроцитів, спричиняють мультиінфарктну деменцію, розсіяний склероз та різного роду ракові захворювання [2, 3]. Щодо вимог глобальної системи моніторингу стану навколишнього середовища сполуки неорганічного азоту входять до програми обов'язкових спостережень за складом питної води й є важливими показниками ступеня забрудненості та трофічного статусу природних об'єктів [1].

Підземні водоносні горизонти більшою мірою піддані забрудненню азотовмісними неорганічними сполуками [1], при цьому до більшої частини населення постачається вода з артезіанських свердловин і колодязів, що суперечить вимогам Всесвітньої організації здоров'я (ВОЗ).

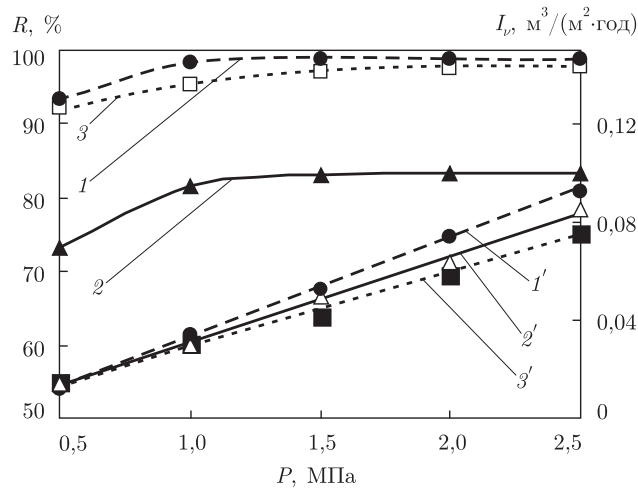


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримання (криві 1–3) іонів NO_3^- (1, 1'), NO_2^- (2, 2') й NH_4^+ (3, 3') мембраною та її питомої продуктивності (криві 1'–3') від робочого тиску. Вихідний вміст іонів NO_3^- й NH_4^+ 100 мг/дм³, іонів NO_2^- 50 мг/дм³

На сьогодні нагальними залишаються проблеми отримання води питної якості та необхідність більш широкого застосування мембранних технологій у розв'язанні задач питного водопостачання. Великий прогрес в області розробки нових зворотноосмотичних мембран був досягнутий завдяки жорсткішим вимогам до складу питної води. В багатьох випадках мембрани є єдиною доступною технологією, що дає змогу знизити кольоровість, вилучити хлороорганічні речовини та багато інших сполук, до яких можна віднести й неорганічні азотовмісні [4]. Отже, для залучення мембранних технологій з використанням мембран з метою отримання необхідної якості питної води необхідно вибирати тип мембран і доцільний режим їх експлуатації.

Авторами даного повідомлення було вивчено процес очищення природних вод від нітратів, нітритів і амонійних сполук зворотним осмосом низького тиску на мембранах ESPA-1 (виробництво компанії HYDRANAUTICS, США).

Процес вилучення мембранами азотовмісних неорганічних сполук досліджували в зворотноосмотичній комірці непротокового типу з мішалкою, що обертається (число Рейнольдса (Re) дорівнює 7100) при 25 °C; перед проведенням вимірювань мембрани опресовували під тиском до постійних значень продуктивності за дистильованою водою. Вміст у вихідних і очищених розчинах іонів нітрату визначали фотометруванням із саліцилатом натрію, іонів нітриту — з реактивом Гріса [5], іонів амонію — з реактивом Неслера [6].

Ступінь затримання речовини визначається рядом факторів, які залежать від ряду чинників, у тому числі і від параметрів їх роботи: величини робочого тиску та виходу очищеної води (пермеату) — відношення величин потоку пермеату $Q_{\text{п}}$ до загального потоку вихідної води $Q_{\text{заг}}$.

Із залежності експлуатаційних характеристик мембрани ESPA-1 — затримувальної здатності (R) та питомої продуктивності (I_v) від тиску (P) в інтервалі значень 0,5–2,5 МПа (криві 1'–3' на рис. 1) впливає, що I_v зростає зі збільшенням тиску лінійно.

Затримувальна здатність мембрани відносно аніонів NO_3^- з підвищенням тиску збільшується від 93,5% при 0,5 МПа до 98,8% при 1,5 МПа; подальше підвищення тиску практично не змінює $R_{\text{NO}_3^-}$ (див. криву 1 на рис. 1). Затримання аніонів NO_2^- у тих самих межах

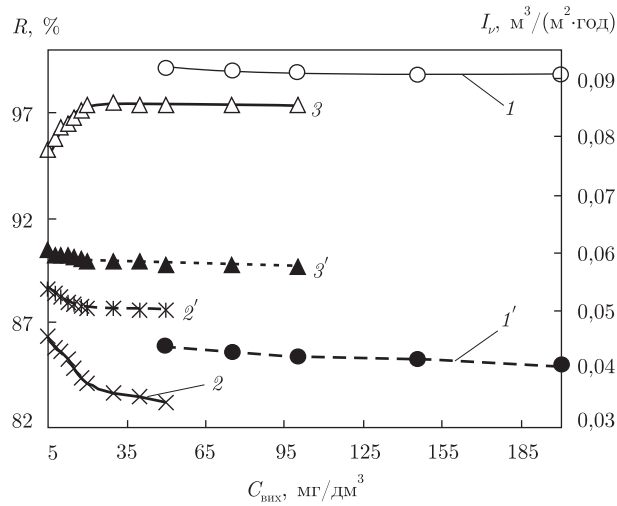


Рис. 2. Залежність коефіцієнта затримання (криві 1–3) іонів NO_3^- (1, 1'), NO_2^- (2, 2') й NH_4^+ (3, 3') мембраною та її питомої продуктивності (1'–3') від вмісту поллютантів у вихідних розчинах. $P = 1,5$ МПа

підвищення тиску змінюється від 73,3 до 82,3% (див. криву 2 на рис. 1), катіонів NH_4^+ — від 92,3 до 97,7% (див. криву 3 на рис. 1), надалі залишаючись постійним.

Звертає на себе увагу той факт, що затримувальна здатність мембрани відносно нітрат- і нітрит-іонів при загальному катіоні (Na^+) значно відрізняється — $R_{\text{NO}_3^-}$ перевищує $R_{\text{NO}_2^-}$ на 15,8 — 21,4% (див. криві 1, 2 на рис. 1). Це відповідає капілярно-фільтраційній моделі мембранної проникності, згідно з якою мембрана краще затримує іони з більшою здатністю до гідратації, яку можна оцінити за теплою гідратації (ΔH) [7]. Для аніонів NO_3^- зазначена величина дорівнює 206,572, для аніонів NO_2^- — 106,3 Дж/г-іон [8].

Інтервали концентрацій при дослідженні їх впливу на робочі характеристики мембрани були обрані стосовно можливого складу поллютантів, що розглядаються, в природних водах (рис. 2).

При підвищенні вмісту іонів NO_3^- від 50 до 200 mg/dm^3 $R_{\text{NO}_3^-}$ залишається практично постійним і коливається в межах 98,8–99,2%; падіння питомої продуктивності дуже незначне і становить всього 6,9% від вихідного значення (див. криві 1, 1' на рис. 2). Збільшення концентрації в розчинах нітрит-іонів від 5 до 50 mg/dm^3 призводить до невеликого зниження коефіцієнта затримання іонів NO_2^- мембраною (від 86,3 до 83,3%) і I_v (від 0,0537 до 0,0500 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$) (див. криві 2, 2' на рис. 2). Зростання вмісту іонів амонію в розчинах від 5 до 100 mg/dm^3 при невисоких концентраціях (до 20 mg/dm^3) спричинює зростання $R_{\text{NH}_4^+}$ від 95,2 до 97,4%, потім цей показник залишається постійним (див. криву 3 на рис. 2). Значення I_v мембрани поступово знижується від 0,0605 до 0,0577 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$ (крива 3').

СанПіН України затвердив гігієнічну норму за нітратами — 45 mg/dm^3 , тоді як кількість нітритів і амонійних сполук не регламентована [9]. Директива Ради ЄС передбачає вміст нітратів у питній воді в кількості 50, нітритів — 0,5, амонійного азоту — 0,5 mg/dm^3 [10], нормативи ВОЗ рекомендують відповідно 50,0, 3,0, 1,5 mg/dm^3 [11].

Залишкову кількість досліджуваних поллютантів в очищених розчинах (у пермеаті) наведено у табл. 1, що дозволяє визначити поріг ефективності мембрани при очищенні вод з природних джерел від неорганічних азотовмісних сполук. З даних таблиці видно таке: до необхідних гігієнічних норм від нітратів вода може бути очищена в усьому розглянутому

діапазоні їх вихідних концентрацій, від амонійних сполук — до 20 мг/дм³ за нормативами Ради ЄС і до 75 мг/дм³, згідно з вимогами ВОЗ, тоді як нормативи ЄС недосяжні ні при жодній з розглянутих концентрацій вихідних розчинів, які містять іони NO₂⁻. Проте відомо, що іони NO₂⁻ легко окиснюються до іонів NO₃⁻ [12], наші дослідження також показали, що достатньо невеликої кількості пероксиду водню для повного переведення нітрит-іонів у нітрат-іони, які затримуються значно краще.

Залежність затримувальної здатності мембрани відносно зазначених поллютантів та її питома продуктивність у процесі їх вилучення від виходу пермеату наведено в табл. 2. Як видно з отриманих даних, затримання іонів NO₃⁻ до 90% виходу пермеату залишається незмінним, тоді як падіння питомої продуктивності мембрани при цьому досягає значень, коли промивка мембрани (прийнято вважати, що мембрана потребує очищення тоді, коли I_v її знижується на 10–15% [12]) необхідна при Q_п/Q_{заг} = 80%.

При затриманні іонів NO₂⁻ R мембрани відносно них зменшується лише трохи — це зменшення становить всього 1,1% при 90%-му виході пермеату, продуктивність при цьому не досягає значень, коли необхідна регенерація мембрани (див. табл. 2). Проте в очищеній воді присутня кількість іонів NO₂⁻, яка значно перевищує допустиму кількість, тому нітрити слід переводити окисненням до нітратів, а потім звільнюватися від останніх.

Таблиця 1. Вміст іонів NO₃⁻, NO₂⁻ і NH₄⁺ в очищеній воді при P = 1,5 МПа

Поллютант	Вміст поллютантів у вихідних розчинах, мг/дм ³													
	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,0	20,0	30,0	40,0	50,0	75,0	100,0	150,0	200,0
NO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	0,83	1,10	1,80	2,40
NO ₂ ⁻	0,69	1,07	1,44	1,85	2,28	2,75	3,18	4,92	6,64	8,40	—	—	—	—
NH ₄ ⁺	0,24	0,32	0,37	0,44	0,48	0,51	0,52	0,75	1,04	1,30	1,95	2,60	—	—
NH ₄ ⁺ (N)	0,18	0,24	0,29	0,34	0,37	0,39	0,40	0,58	0,80	1,00	1,50	2,00	—	—

Примітка. C_{перм}, мг/дм³.

Таблиця 2. Залежність коефіцієнта затримання іонів NO₃⁻, NO₂⁻ і NH₄⁺ мембраною та її питомої продуктивності від кількості пермеату при P = 1,5 МПа і вмісті іонів NO₃⁻ 200 мг/дм³, NO₂⁻ 50 мг/дм³, NH₄⁺ 20 і 75 мг/дм³

Поллютант	Показник	C _{вих} , мг/дм ³	Q _п /Q _{заг} , %					
			10	25	50	60	80	90
NO ₃ ⁻	R, %		98,8	98,8	98,8	98,8	98,7	98,6
	I _v , м ³ /(м ² · год)		0,0403	0,0397	0,0378	0,0370	0,0345	0,0331
	ΔI _v , %		—	1,5	6,3	8,2	14,8	17,9
	C _{перм} , мг/дм ³		2,4	2,4	2,4	2,4	2,6	2,8
NO ₂ ⁻	R, %		83,2	83,0	82,8	82,6	82,5	82,3
	I _v , м ³ /(м ² · год)		0,0500	0,0494	0,0482	0,0472	0,0449	0,0431
	ΔI _v , %		—	1,2	3,6	5,6	10,2	13,8
	C _{перм} , мг/дм ³		8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9
NH ₄ ⁺	R, %		97,4	97,5	97,4	97,1	96,5	93,0
	I _v , м ³ /(м ² · год)		0,0577	0,0578	0,0582	0,0574	0,0570	0,0533
	ΔI _v , %		—	—	—	0,5	1,2	7,8
	C _{перм} , мг/дм ³ (N)	20	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	1,1
		75	1,5	1,4	1,5	1,7	2,0	4,0
		60	1,2	1,2	1,2	1,3	1,6	3,2
	50	1,0	1,0	1,0	1,1	1,3	2,7	

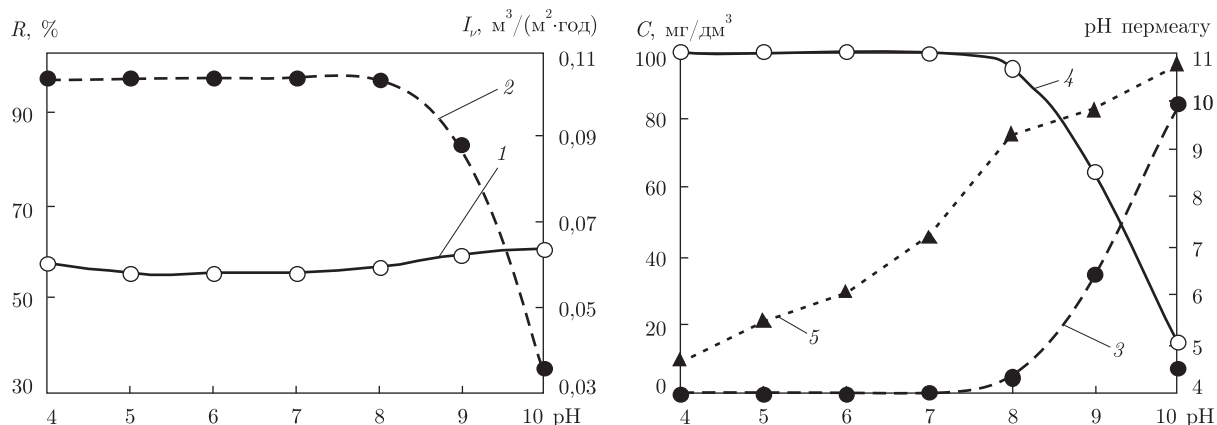


Рис. 3. Залежність затримання іонів NH_4^+ (крива 1) мембраною, її питомої продуктивності (крива 2), вмісту вільного аміаку (крива 3), іонів NH_4^+ (крива 4) і рН пермеату (крива 5) від рН вихідного розчину. $P = 1,5 \text{ МПа}$

При самій високій з досліджених концентрацій при очищенні амонієвмісних вод питома продуктивність до 50%-го виходу пермеату не змінюється взагалі, при 60%-му знижується всього на 0,5%, не досягаючи значень, коли промивка мембрани необхідна, навіть при 90%-му виході пермеату. $R_{\text{NH}_4^+}$ практично постійний до виходу пермеату, що дорівнює 80%, де його зменшення становить всього 0,9%, з чим можна не рахуватися; при $Q_{\text{п}}/Q_{\text{заг}} = 90\%$ він знижується всього на 4,5% (див. табл. 2).

Вивчення залежності робочих характеристик мембрани від рН вихідних розчинів не показало помітного впливу на них цього показника для нітратних і нітритних вод, проте для амонієвмісних вод він виявся доволі істотним. Так, до значення рН ≤ 7 вихідного розчину з вмістом 100 мг/дм^3 іонів NH_4^+ затримувальна здатність і питома продуктивність мембрани залишаються постійними, однак з підвищенням рН до 8 значення $R_{\text{NH}_4^+}$ зменшуються від 97,4 до 96,9% і надалі до 83,0 і 34,9 % при рН 9 і 10 відповідно, тоді як I_v мембрани при рН 8 зростає від 0,0577 до 0,0591 і при рН 9 і 10 — до 0,0621 і 0,0634 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ відповідно (рис. 3). Така залежність пов'язана з тим, що при значеннях рН > 7 рівновага реакції



зміщається праворуч, при цьому утворюється гідроксид амонію, який розкладається на аміак і воду, і чим вище значення рН, тим цей процес виявлений різкіше [6]. Вказану залежність ілюструє рис. 3, на якому показана розрахована, згідно з даними роботи [6], кількість іонів амонію і вільного аміаку в вихідних розчинах, при цьому спостерігається повна кореляція змін затримання іонів NH_4^+ з підвищенням рН і кількістю вільного аміаку. Як можна бачити, при рН 6 і 7 ця кількість дуже мала і становить 0,005 і 0,053 мг/дм^3 відповідно, що практично не помітно на фоні кількості іонів амонію. При рН 8 вихідний розчин містить вже 0,57 мг/дм^3 вільного аміаку, що набагато краще проходить крізь зворотноосмотичну мембрану та розчиняється в пермеаті відповідно до реакції (1). Надалі цей процес здійснюється інтенсивніше, що підтверджує зростання рН пермеату. Отже, зворотноосмотичне вилучення іонів NH_4^+ при рН вихідної води > 8 стає неефективним.

Для вивчення ефективності вилучення нітрат-іонів з природних вод зворотноосмотичної обробки на мембрані ESPA-1 були піддані проби з двох джерел на території м. Біла

Церква Київської області: проба № 1 була відібрана в парку “Олександрія”, проба № 2 — у колодязі по вул. Коцюбинського, 85. В обох випадках затримувальна здатність мембрани до 90%-го виходу пермеату хоча і знижувалась, однак у випадку проби № 1 це зниження становило всього 0,5, у випадку проби № 2 — 1,0% від вихідної, при цьому вміст іонів NO_3^- у пермеаті був набагато нижчий за допустимий.

Таким чином, проведеними дослідженнями доведено, що зворотноосмотичні мембрани низького тиску ESPA-1 дають змогу ефективно очищати воду, призначену для питних цілей, від нітратів і амонійного азоту до регламентованих норм, у той час як очищення від нітритів не дає задовільних результатів, проте останні легко переводяться додаванням перексиду водню в нітрати, очищення від яких не викликає труднощів.

1. *Гидрохимические* показатели состояния окружающей среды : Справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – Москва: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
2. *Prakasa Rao E. V. S., Puttanna K.* Strategies for combating nitrate pollution // *Current Sci.* – 2006. – 91, No 10. – P. 1335–1338.
3. *Avilez I. M., Aguiar L. H., Moraes G.* Acute toxicity of nitrite to matrinxa, *Brycon celaphus* // *Ciencia Rural.* – 2004. – 34, No 6. – P. 1753–1756.
4. *Первов А. Г., Андрианов А. П., Ефремов Р. В., Козлова Ю. В.* Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества // *Критич. технологии. Мембраны.* – 2005. – № 1 (25). – С. 18–34.
5. *Унифицированные* методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1973. – 376 с.
6. *Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. И.* Методы исследования качества воды водоемов. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.
7. *Дытнерский Ю. И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. – Москва: Химия, 1986. – 272 с.
8. *Кульский Л. А., Горюновский И. Т., Когановский А. М., Шевченко М. А.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. – Киев: Наук. думка, 1980. – 1206 с.
9. *Державні санітарні правила і норми “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”.* – Затв. 23.12.96.
10. *Директива* Совета ЕС 98/83 от 03.11.1998 [Директива Ради ЕС 98/83 від 03.11.1998] // *Вода питна. Нормативні документи. Довідник.* – Львів: Леонорм, 2001. – Ч. 2. – 323 с.
11. *Фомин Г. С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. – Москва: Протектор, 2000. – 840 с.
12. *Карелин Ф. Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – Москва: Стройиздат, 1988. – 208 с.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 11.08.2009

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, M. N. Balakina,
V. O. Osypenko, D. D. Kucheruk, V. Z. Shvydenko**

The possibilities of low-pressure reverse osmosis in the cleaning of natural water from mineral nitrogen

The purification of natural waters from inorganic nitrogen compounds by low-pressure reverse osmosis is investigated. The use of low-pressure reverse osmosis membrane ESPA-1 effectively purifies water intended for drinking purposes from nitrate and ammonium ions to the regulated norms. The purification from nitrites does not give satisfactory results, but they are easily converted by hydrogen peroxide to nitrates, whose purification is easy.