

**М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, Ю.С. Билык, В.О. Осипенко,
З.Н. Шкавро, М.В. Александров, В.В. Гончарук**

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследована задерживающая способность мембраны ESPA-1 в отношении нитратов, нитритов, аммония и фосфатов. Показано, что ее применение наиболее эффективно при удалении фосфатов. Задерживающая способность мембраны в этом случае составляет ~ 99,8 %. Нитраты удаляются до 90 %-ной конверсии пермеата при их исходной концентрации 400 мг/дм³ и до 70 %-ной конверсии – в интервале 400 ÷ 700 мг/дм³. При исходной концентрации ионов аммония 300 мг/дм³ их удаление возможно до 70 %-ной конверсии пермеата, при 400 мг/дм³ – до 60 %. В отношении нитритов мембраны проявляют низкую задерживающую способность, однако предварительное окисление последних до нитратов позволяет удалять их достаточно эффективно.

Ключевые слова: аммоний, нитраты, нитриты, обратный осмос, фосфаты.

Введение. Азот в водных объектах находится в основном в виде катионов аммония, нитрит- и нитрат-анионов, фосфор – в виде ортофосфатов [1]. Их присутствие связано прежде всего с поверхностными сточными водами, поступающими с сельскохозяйственных угодий, где применяются минеральные удобрения, и с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами [1, 2]. Кроме того, фосфаты и ионы аммония в значительных количествах содержатся в сточных водах животноводческих комплексов [1 – 3]. Источниками биогенных поллютантов являются также производственные сточные воды некоторых отраслей промышленности [1, 2].

Проблема удаления биогенных элементов возникла в связи с ухудшением качества воды рек и водохранилищ, вызванным повышением

их содержания в водных объектах. В результате происходит неконтролируемый рост макрофитов и водорослей, в том числе и цианобактерий, из-за чего снижается концентрация растворенного в воде кислорода и затрудняется прохождение света в глубь водоема, что приводит к гибели гидробионтов [3, 4]. Кроме того, продукты метаболизма цианобактерий, относящиеся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений, представляют собой нервно-паралитические яды. Их действие проявляется в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний, а в особенно тяжелых случаях – при попадании большой массы водорослей внутрь организма – может развиваться паралич [2].

Известны многочисленные методы очистки сточных вод от веществ, содержащих азот и фосфор [1, 3, 5], среди которых, например, обратный осмос. Этот метод имеет огромные преимущества по сравнению с другими как с экономической, так и экологической точек зрения [6, 7]. Однако успешность обратноосмотического извлечения определенного загрязняющего компонента во многом определяется выбором подходящей мембраны. Так, к примеру, некоторые мембраны могут иметь очень низкую задерживающую способность по отношению к нитратам и при этом вполне удовлетворительную – по отношению к другим ионам [8].

Цель данной работы – исследование возможностей композитной полиамидной мембраны ESPA-1 ("Co ND Hydranautics", США) по удалению из сточных вод биогенных элементов.

Методика эксперимента. При проведении исследований использовали лабораторную ячейку тупикового типа с перемешиванием ($Re = 7100$). Давление в ячейке создавали с помощью сжатого азота. Задерживающую способность мембраны (R) и ее удельную производительность (J_v) рассчитывали по методикам [6]. Перед проведением опытов мембрану опрессовывали продавливанием дистиллированной воды до достижения постоянных значений удельной производительности. Эксперименты осуществляли при 293 К.

При определении концентрации нитратов в исходной и очищенной водах (пермеате) применяли фотометрирование с салицилатом натрия, нитритов – с реактивом Грисса, аммония – с реактивом Несслера, фосфатов – с молибдатом аммония в кислой среде [9] на фотоэлектродколориметре КФК-2.

Результаты и их обсуждение. Эффективность работы полупроницаемой мембраны определяется двумя ее макрохарактеристиками – задерживающей способностью и удельной производительностью. Рабочее давление (P), степень отбора очищенной воды (пермеата) – конверсия (k), состав и концентрация очищаемых растворов существенно влияют на перечисленные показатели [6].

Влияние давления на рабочие характеристики мембраны в интервале 0,5 ÷ 2,5 МПа. При повышении давления от 0,5 до 1,0 МПа увеличивается $R_{NO_3^-}$ от 91,03 до 96,33 %; с дальнейшим ростом давления $R_{NO_3^-}$ остается практически постоянным (рис. 1, кривая 1). Аналогично в случае извлечения NO_2^- задерживающая способность мембраны при P до 1,0 МПа возрастает от 70,35 до 79,56 %, практически не изменяясь до 2,5 МПа (кривая 2).

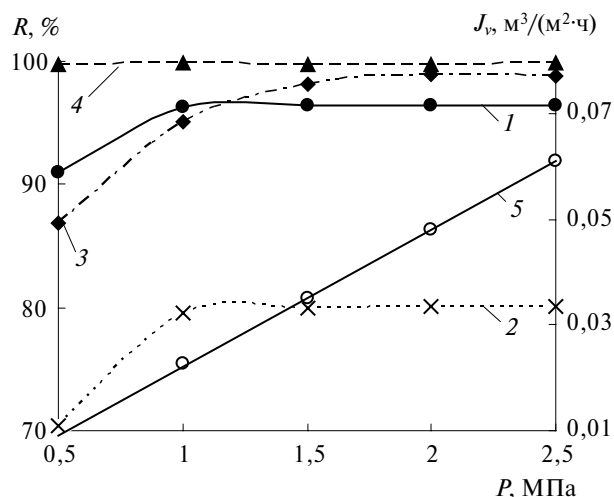


Рис. 1. Влияние величины рабочего давления на задерживающую способность мембраны ESPA-1 относительно NO_3^- (1), NO_2^- (2), NH_4^+ (3) и PO_4^{3-} (4), а также ее удельную производительность (5). Концентрация NO_3^- , NH_4^+ и PO_4^{3-} в исходной воде – 500, NO_2^- – 50 мг/дм³.

Полученные данные свидетельствуют, что экономически приемлемым значением давления в этих двух случаях следует считать 1,0 МПа, поскольку дальнейшее его повышение не улучшает задерживания мембраной NO_3^- и NO_2^- .

При извлечении NH_4^+ возрастание задерживающей способности мембраны от 86,83 до 98,20 % наблюдается при P до 1,5 МПа с очень незначительным, всего на 0,7 %, увеличением при повышении P до

2,5 МПа (см. рис. 1, кривая 3). Следовательно, очистку водных растворов от ионов аммония целесообразно проводить при $P = 1,5$ МПа.

Во всем диапазоне исследованных давлений ионы PO_4^{3-} извлекаются мембраной ESPA-1 практически полностью (см. рис. 1, кривая 4).

В соответствии с капиллярно-фильтрационной моделью мембранной проницаемости ионы с большей склонностью к гидратации, оцениваемой по величине ее теплового эффекта (ΔH), должны задерживаться мембраной более эффективно [6, 7]. Однако из данных, представленных на рис. 1 (кривые 1, 2), следует, что задерживающая способность мембраны по отношению к нитрат-ионам ($\Delta H = 310$ кДж/моль-ионов) существенно превышает таковую по отношению к нитрит-ионам ($\Delta H = 411$ кДж/моль-ионов) при общем катионе (Na^+). Объяснение этого, казалось бы, противоречивого результата заключается в том, что исследуемые в данной работе концентрации NO_2^- лежат в интервале $0,109 \cdot 10^{-3} \div 1,08 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³ — именно в том интервале, в котором вследствие низкого содержания поллютанта обратный осмос малоэффективен. В очень разбавленных растворах концентрация соли меньше количества мембранных капилляров, способных раствориться в слое связанной воды. В силу этого мембрана не проявляет селективных свойств до тех пор, пока концентрация соли не превысит величину, необходимую для насыщения связанной воды [6].

Высокая задерживающая способность мембраны по отношению к фосфат-ионам может быть объяснена их высоким зарядом, благодаря чему число молекул воды в их гидратной оболочке должно значительно превышать таковое в гидратной оболочке анионов NO_3^- и NO_2^- [7].

При равных зарядах ионов NH_4^+ ($\Delta H = 325$ кДж/моль-ионов) и NO_3^- и близких теплотах гидратации в интервале давлений, в котором установились практически постоянные значения задерживающей способности, $R_{\text{NO}_3^-}$ превышает $R_{\text{NH}_4^+}$. Это объясняется несколько более слабой способностью анионов удерживать гидратные оболочки. При этом в относительно концентрированных растворах они раньше теряют гидратные оболочки и сами пристраиваются к гидратным комплексам катионов [7].

Удельная производительность мембраны в рассмотренных условиях возрастает по линейной зависимости (см. рис. 1, кривая 5), что указывает как на отсутствие уплотнения полимерной структуры мембраны, так и на отсутствие или незначительное влияние концентрационной поляризации.

Влияние содержания загрязнителей в исходных растворах и конверсии на их задерживание мембраной. Влияние концентрации NO_3^- , NH_4^+ и PO_4^{3-} изучено в интервале $100 \div 1000$, ионов NO_2^- (в связи с их обычно невысоким содержанием) – в интервале $5 \div 50$ мг/дм³.

Данные, представленные на рис. 2 и 3, а также в табл. 1, показывают, что при повышении исходной концентрации нитрат-ионов и отбора пермеата наблюдается ухудшение задерживающей способности мембраны вследствие возрастающего влияния поляризационных явлений.

При исходной концентрации ионов NO_3^- до 400 мг/дм³ задерживающая способность мембраны по отношению к ним удерживается на значении $\sim 99,5\%$ (см. рис. 2, а, кривая 1).

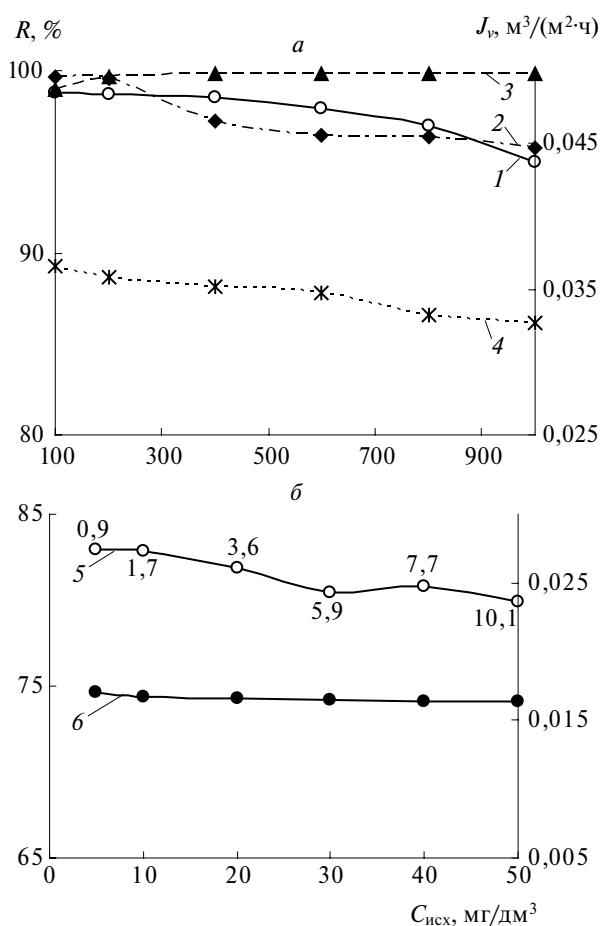


Рис. 2. Влияние концентрации исходных растворов на рабочие характеристики мембраны ESPA-1. а – R по NO_3^- (1), NH_4^+ (2), PO_4^{3-} (3) и J_v (4); б – R по NO_2^- (5) и J_v (6) (возле соответствующих значений R указано содержание NO_2^- (мг/дм³) в пермеате). Рабочее давление – 1,5 МПа.

С увеличением отбора пермеата при концентрации ионов NO_3^- 200 и 300 мг/дм³ задерживание их мембраной постепенно ухудшается (см. рис. 3, кривые 1, 2). Однако значения остаточного количества загрязнителя в пермеате (см. табл. 1) показывают, что очистка воды от нитрат-ионов при этих концентрациях до регламентируемой нормы на сброс нитратов в комплекс сооружений систем водоотведения (45 мг/дм³) возможна до высоких степеней конверсии пермеата. При $C_{\text{NO}_3^-} = 400$ и 500 мг/дм³ существенное снижение задерживающей способности наблюдается после $k = 70\%$ (кривые 3, 4). Данные табл. 1 свидетельствуют, что именно до этого значения отбора пермеата нитраты мембраной ESPA-1 удаляются до регламентируемой нормы. Относительно постоянные значения $R_{\text{NO}_3^-}$ при $C_{\text{NO}_3^-} = 700$ мг/дм³ удерживаются до $k = 70\%$ (см. рис. 3, кривая 5), однако повышенная концентрация нитратов позволяет использовать мембрану при очистке воды от них только до $k = 50\%$ (см. табл. 1). При $C_{\text{NO}_3^-} = 1000$ мг/дм³ снижение задерживающей способности наблюдается при $k = 50\%$ (см. рис. 3, кривая б), однако извлечение нитратов до необходимой нормы в данном случае экономически необоснованно, так как оно осуществимо только до $k = 20\%$ (см. табл. 1).

Таблица 1. Зависимость остаточного количества загрязнителя в пермеате от его исходной концентрации и конверсии пермеата при очистке сточных вод мембраной ESPA-1 ($P = 1,5$ МПа)

$C_{\text{исх}},$ мг/дм ³	k, %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	$C_{\text{перм}},$ мг/дм ³								
	Вода, содержащая нитраты								
200	2,40	2,89	3,24	3,98	5,63	9,91	16,76	22,81	35,75
300	4,50	6,32	8,59	11,92	17,32	20,66	25,64	35,83	55,95
400	10,00	13,30	16,90	19,80	22,98	28,20	35,97	48,80	81,79
500	17,00	19,38	21,70	24,71	29,50	36,17	44,88	64,08	116,19
700	24,50	26,80	32,10	37,50	43,57	53,30	69,50	105,14	204,80
1000	37,00	40,96	45,88	55,03	67,11	96,57	117,08	184,44	276,00
	Вода, содержащая аммоний								
300	—	5,10	8,10	11,10	11,40	12,90	18,30	27,90	—

400	—	7,60	10,46	12,69	15,85	23,67	49,00	104,57	—
500	—	10,50	28,00	28,50	29,00	29,50	34,00	58,00	—
700	—	17,50	38,50	43,40	46,90	59,50	70,70	88,20	—

Из рис. 2, а, кривая 2 следует, что $R_{\text{NH}_4^+}$ в интервале $100 \div 600$ мг/дм³ медленно снижается с 98,8 до 97,96%. При дальнейшем росте концентрации исходных растворов снижение становится более заметным, и при $C_{\text{NH}_4^+} = 1000$ мг/дм³ составляет 95 %. На рис. 3 показано, что при $C_{\text{NH}_4^+} = 300$ мг/дм³ $R_{\text{NH}_4^+}$ удерживается на относительно стабильных значениях до $k = 60$ %. В дальнейшем она быстро снижается (см. рис. 3, б, кривая 1). Остаточное содержание ионов аммония в пермеате показывает, что при $C_{\text{NH}_4^+} = 300$ мг/дм³ удаление аммонийных соединений до нормы на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения (25,97 мг/дм³) возможно до $k = 70$ % (см. табл. 1). С повышением $C_{\text{NH}_4^+}$ до 400 мг/дм³ влияние концентрационной поляризации при возрастании конверсии сказывается сильнее (см. рис. 3, б, кривая 2). Значения остаточного количества ионов NH_4^+ в пермеате показывают, что в этом случае удаление аммонийных соединений до необходимой нормы возможно до $k = 60$ % (см. табл. 1). При $C_{\text{NH}_4^+} = 500$ и 700 мг/дм³ ухудшение задерживающей способности мембраны становится еще более выраженным (см. рис. 3, б, кривые 3, 4), что приводит к невозможности ее использования для очистки сточных вод при концентрации в них аммония ≥ 500 мг/дм³.

В отличие от двух предыдущих случаев, задерживающая способность мембраны ESPA-1 по отношению к PO_4^{3-} во всем исследованном диапазоне концентраций (см. рис. 2, а, кривая 3) и значений конверсии пермеата (см. рис. 3, в, кривые 1 – 3) остается постоянной и составляет 99,8 %.

Остаточные количества фосфат-ионов в пермеате при $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 800$ мг/дм³ до $k = 90$ % остаются ниже нормы на сброс (8 мг/дм³). Только при достижении концентрации $\text{PO}_4^{3-} > 900$ мг/дм³ извлечение фосфатов из сточных вод становится возможным до $k = 80$ % (см. рис. 3, в, кривые 1' – 3').

Удельная производительность мембраны с ростом концентрации поллютантов снижается незначительно – с 0,0366 м³/(м²·ч) при 100 мг/дм³ до 0,0327 м³/(м²·ч) при 1000 мг/дм³ (см. рис. 2, а, кривая 4).

В случае удаления из водных растворов ионов NO_2^- с повышением их исходной концентрации задерживающая способность мембраны посте-

пенно снижается с 83,0 % при $C_{NO_2^-} = 100$ мг/дм³ до 79,9 % при $C_{NO_2^-} = 1000$ мг/дм³. В силу этого уже при $C_{NO_2^-} \sim 18,5$ мг/дм³ концентрация NO_2^- в пермеате превышает допустимую (3,3 мг/дм³) (см. рис. 2, б, кривая 5).

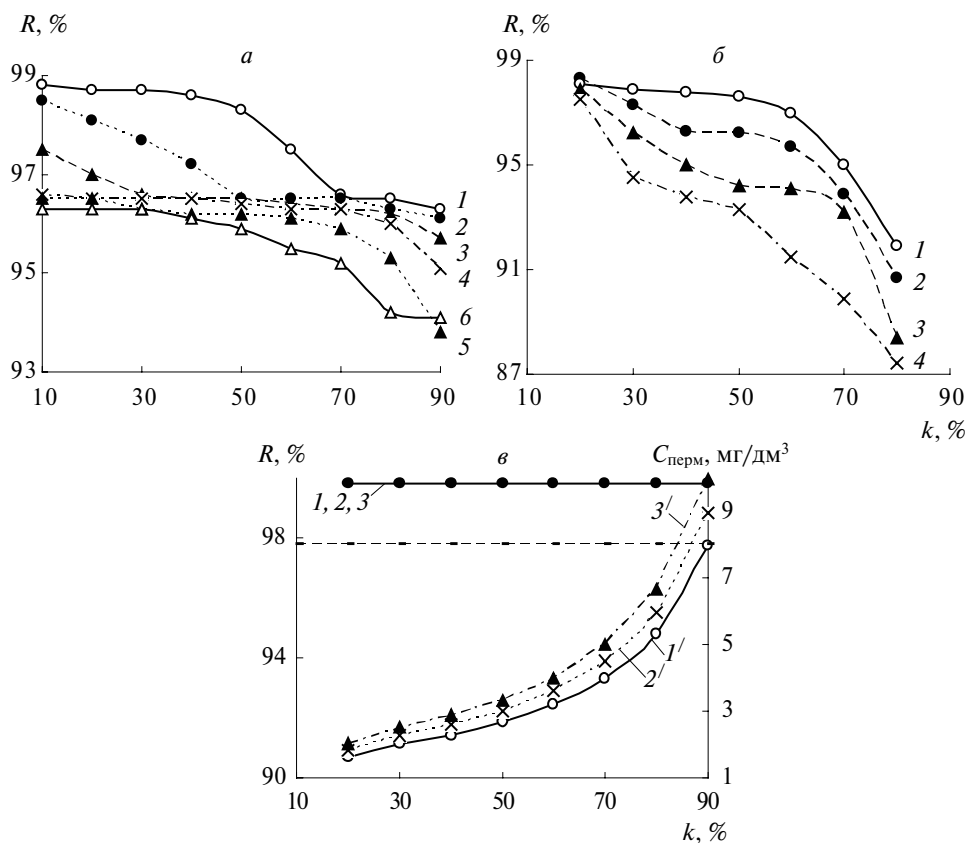


Рис. 3. Влияние конверсии пермеата на R мембраны ESPA-1: а – при исходной концентрации NO_2^- , мг/дм³: 200(1), 300(2), 400(3), 500(4), 700(5), 1000(6); б – при исходной концентрации NH_4^+ , мг/дм³: 300(1), 400(2), 500(3), 700(4); в – $R_{PO_4^{3-}}$ – 1 – 3 и $C_{перм}$ – 1' – 3' / при исходной концентрации PO_4^{3-} , мг/дм³: 800(1, 1'), 900(2, 2') и 1000(3, 3'). Пунктирной линией обозначена ПДК на сброс фосфатов в комплекс сооружений систем водоотведения. Рабочее давление – 1,5 МПа

Определение задерживающей способности мембраны ESPA-1 при различных исходных концентрациях нитритов и разных значениях конверсии пермеата позволило уточнить границы применимости указанной мембраны в этом процессе. Из табл. 2 следует, что уже при $C_{NO_2^-} = 15$ мг/дм³ мембрана ESPA-1 обеспечивает необходимое качество

очистки только до $k = 30 \%$. Поэтому ее использование становится экономически нецелесообразным. При $C_{\text{NO}_2^-} = 20 \text{ мг/дм}^3$ лимитирующая концентрация на сброс сточных вод, содержащих нитриты, достигается уже при $k = 10 \%$. Выходом из этой ситуации может быть окисление нитрит-ионов до нитратов, которые удаляются эффективнее. Так, добавка пероксида водорода в количестве $22,5 \text{ мг/дм}^3$ позволяет полностью окислить ионы NO_2^- при их исходной концентрации 50 мг/дм^3 (рис. 4).

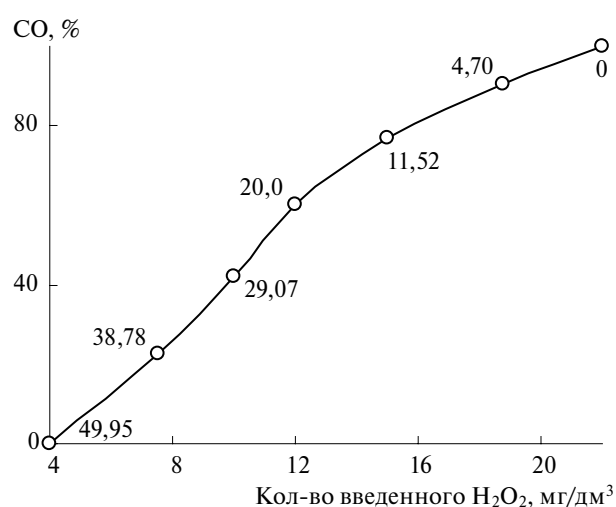


Рис. 4. Зависимость степени окисления (CO) NO_2^- до NO_3^- от количества введенного пероксида водорода при исходном содержании NO_2^- 50 мг/дм^3 (возле соответствующих значений CO указано остаточное содержание NO_2^- (мг/дм^3)).

Таблица 2. Зависимость рабочих характеристик мембраны ESPA-1 при извлечении нитритов от их исходного содержания и конверсии пермеата при $P = 1,5 \text{ МПа}$

$C_{\text{исх.}}, \text{ мг/дм}^3$	Показатель	k, %				
		10	20	30	60	90
5	R, %	82,9	82,7	82,7	82,2	81,0
	$C_{\text{перм.}}, \text{ мг/дм}^3$	0,86	0,95	1,04	1,59	3,66

10	$R, \%$	82,0	81,9	81,7	81,2	80,1
	$C_{\text{перм}}, \text{мг/дм}^3$	1,80	1,97	2,20	2,34	7,57
15	$R, \%$	81,5	81,3	81,2	80,5	79,8
	$C_{\text{перм}}, \text{мг/дм}^3$	0,61	3,10	3,44	5,25	11,59
20	$R, \%$	81,1	80,9	80,8	80,2	79,5
	$C_{\text{перм}}, \text{мг/дм}^3$	3,78	4,16	4,61	7,19	15,82

Полученные на модельных растворах биогенных поллютантов данные подтверждают результаты очистки дренажной воды Киевского полигона депонирования твердых бытовых отходов № 5 на опытной установке (табл. 3). Показано, что после коагуляционной обработки дренажной воды сульфатом алюминия, а также фильтрования через песчаный и полипропиленовый картриджный фильтры обратный осмос низкого давления позволил не только снизить общее содержание солей в обработанной воде, но и удалить нитраты, нитриты и фосфаты до следовых количеств.

Таблица 3. Результаты очистки дренажной воды Киевского полигона депонирования твердых бытовых отходов № 5 на опытной установке ($P=1,5 \text{ МПа}$; $k = 70 \%$)

Показатель	Концентрация, мг/дм ³		Требования нормативно-го документа [12]
	дренажная вода		
	исходная	очищенная	
Сухой остаток	8030	162	< 1000
Хлориды	2400	105	350
Азот аммонийный	1750	4,8	20,0
Нитраты	12,0	Следы	45,0
Нитриты	0,53	То же	3.3
Фосфаты	28,5	"—"	8,0

Однако эти данные также подтвердили недостаточную эффективность очистки сточных вод от аммонийных соединений при их концентрации 300 – 400 мг/дм³ и необходимость предварительной очистки от последних.

Выводы. Таким образом, применение мембраны ESPA-1 является наиболее эффективным в отношении фосфатов – в диапазоне исходных концентраций $100 \div 1000$ мг/дм³ и до $k = 90$ % они удаляются практически полностью. Нитраты удаляются при их исходной концентрации 400 мг/дм³ до $k = 90$ %. В интервале исходных концентраций нитратов $400 \div 700$ мг/дм³ они удаляются до необходимой нормы только до $k = 70$ %. С ростом исходной концентрации нитратов до 1000 мг/дм³ их извлечение перестает быть экономически оправданным. Несколько хуже мембраной задерживаются ионы аммония. При исходной концентрации 300 мг/дм³ их удаление до регламентируемой нормы возможно до $k = 70$ %, при 400 мг/дм³ – до $k = 60$ %. При удалении нитритов мембрана ESPA-1 неэффективна, однако они легко окисляются пероксидом водорода до нитратов, в отношении которых задерживающая способность этой мембраны значительно выше.

Резюме. Досліджено затримуючу здатність мембрани ESPA-1 відносно нітратів, нітритів, амонію та фосфатів. Показано, що застосування зазначеної мембрани найбільш ефективно при видаленні фосфатів. Затримуюча здатність мембрани в цьому випадку становить близько 99,8 %. Нітрати видаляються при їх вихідній концентрації 400 мг/дм³ до 90 %-ної, в інтервалі вихідних концентрацій нітратів $400 \div 700$ мг/дм³ – до 70 %-ної конверсії пермеату. При вихідній концентрації іонів амонію 300 мг/дм³ їх видалення до регламентованої норми можливе до 70 %-ної конверсії, при 400 мг/дм³ – до 60 %-ної конверсії пермеату. По відношенню до нітритів мембрана проявляє низьку затримуючу здатність, проте їх попереднє окиснення до нітратів дозволяє видаляти їх доволі ефективно.

*M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, Yu.S. Bilyk, V.O. Osipenko, Z.N. Shkavro,
M.V. Aleksandrov, V.V. Goncharuk*

WASTEWATER PURIFICATION FROM BIOGENIC ELEMENTS

Summary

The retention capacity of membrane ESPA-1 for nitrates, nitrites, ammonium and phosphates have been investigated. Have been shown, that the use of said membrane is the most effective in removing phosphates. The

retention capacity of membrane in this case is about 99.8%. Nitrates are removed to the standards for discharge into drains when the initial concentration of 400 mg/dm³ to 90 %, in the range of initial concentrations of nitrates 400 ÷ 700 mg/dm³ – up to 70 % conversion of the permeate. At the initial concentration of ammonium ions 300 mg/dm³ their removal to the regulated standards possible up to 70 % conversion, at 400 mg/dm³ – up to 60 % conversion of the permeate. For nitrite membrane exhibits low retention capacity, but their preliminary oxidation to nitrates allows to remove them enough effectively.

Список использованной литературы

- [1] *Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А.* // Экология очистки сточных вод физико-химическими методами – М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2009. – 264 с.
- [2] *Гидрохимические* показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т.В. Гусевой. – М.: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
- [3] *Воронов Ю.В., Алексеев Е.В., Саломеев В.П., Пугачев Е.А.* Водоотведение. – М.: ИНФРА-М, 2012. – 415 с.
- [4] *Астафьева Л.С.* Экологическая химия. – М.: Изд. центр "Академия", 2006. – 224 с.
- [5] *Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.* Очистка сточных вод. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
- [6] *Кочаров Р.Г.* Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.
- [7] *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛипринт, 2007. – 208 с.
- [8] *Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C.* // J. Membr. Sci. – 2001. – **193**, N 2. – P. 239 – 248.
- [9] *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.И.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

Поступила в редакцию 02.11.2012 г.