

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИНОВ НА
ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИТРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ**

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

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

Поступила 24.10.2011 г.

Исследовано удаление нитрат-ионов из водных растворов на мембране ОПМН-П в присутствии высокомолекулярных аминов: полигексаметиленгуанидина и этония. Показано, что в интервале рН 4 – 7 при массовом пятикратном избытке аминов возможно повышение степени задерживания нитрат-ионов до 0,83 в случае полигексаметиленгуанидина и до 0,76 в случае этония. Изучено влияние хлоридов на процесс очистки. Обсуждены механизмы взаимодействия в системе мембрана – высокомолекулярный амин – нитраты.

Ключевые слова: метод наночистки, нитраты, природная вода, полигексаметиленгуанидин, этоний.

Введение. Поверхностные и подземные водоисточники часто могут содержать значительные количества нитратов, нитритов и других соединений азота [1]. Наличие в питьевых водах повышенного содержания нитрат-ионов представляет опасность для здоровья человека, вызывая заболевание водно-нитратной метгемоглобинемией. Кроме того, нитраты в организме могут трансформироваться в канцерогенные соединения [1, 2].

Проблема очистки загрязненных нитратами вод очень актуальна для Украины, где значительная часть населения употребляет воду с повышенной концентрацией этих соединений [3]. Содержание нитратов в питьевой воде регламентируется требованиями нормативных документов, и для большинства стран, в том числе и Украины, не должно превышать 50 мг/дм³ [4, 5].

Трудность удаления нитрат-ионов из воды состоит в том, что они являются стабильными и хорошо растворимыми в воде с низкой способностью к осаждению или адсорбции. Для их удаления широко используются различные методы, в частности ионный обмен, обратный осмос, электродиализ, биологическая денитрификация. В последние годы для

© О.С. ИЕВЛЕВА, В.П. БАДЕХА, В.В. ГОНЧАРУК, 2012

очистки вод с концентрацией нитратов 50 – 150 мг/дм³ все шире применяется нанофильтрация [6]. Этот метод эффективен в том случае, когда нет необходимости в значительном задерживании однозарядных ионов натрия, калия, хлоридов, однако следует удалить из раствора многозарядные ионы кальция, магния, сульфаты, а также низкомолекулярные органические соединения [7]. Очистку водных растворов, содержащих нитраты, а также реальных сточных вод с применением нанофильтрационных мембран изучали в работах [6, 8 – 12], в которых показано влияние различных факторов (катионного состава воды, давления, концентрации нитратов и др.).

Для увеличения задерживания именно нитратов в тех ситуациях, когда минерализация воды удовлетворительна по всем остальным показателям, целесообразным может быть использование реагентов, снижающих трансмембранный перенос извлекаемых ионов. В предыдущей работе [13] исследовано извлечение нитрат-ионов из водных растворов мембраной ОПМН-П в присутствии низкомолекулярных аминов: уротропина и гуанидина. Установлено, что присутствие в растворе гуанидина приводит к снижению степени задерживания нитратов мембраной в два – три раза по сравнению с растворами, не содержащими данный амин, а наличие уротропина в нейтральной и кислой областях рН в эквимольном соотношении к нитрат-ионам позволяет повысить степень их задерживания на 10 %.

Для снижения трансмембранного переноса нитратов были использованы высокомолекулярные органические вещества катионного типа: полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и этоний (1,2 – [N,N'-бис(диметил) – N,N'-бис(октилацетат)] этилендиаммоний дихлорид), структуры которых показаны на рис.1.

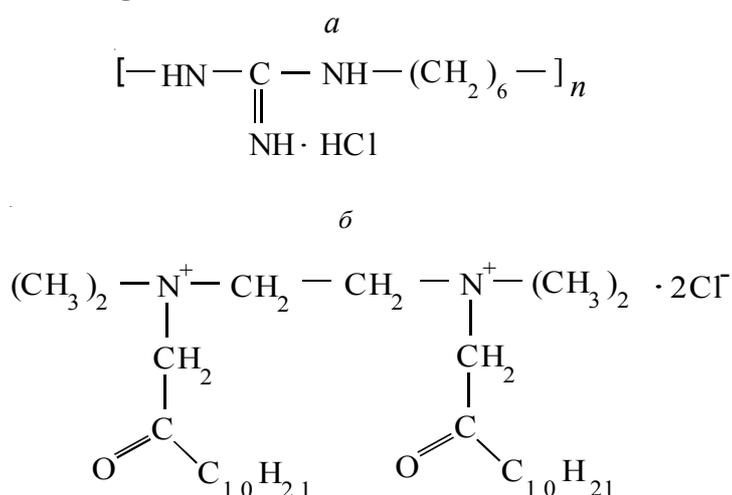


Рис. 1. Структурные схемы ПГМГ (а), этония (б).

Цель данной работы – исследование влияния указанных веществ на очистку модельных водных растворов от нитратов методом нанофильтрации.

Методика эксперимента. Исходные растворы с массовой концентрацией 10 г/дм^3 готовили следующим образом: нитратов – по навеске соли KNO_3 , хлоридов – по навеске NaCl , а ПГМГ и этония – по навескам соответствующих реагентов. Пробы для экспериментов получали разбавлением этих растворов дистиллированной водой. Процесс нанофильтрации проводили в лабораторной ячейке проточного типа с магнитной мешалкой, куда предварительно помещали нанофильтрационную мембрану ОПМН-П, рабочая поверхность которой составляла $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

Пробу, содержащую нитраты с концентрацией 100 мг/дм^3 , и реагент (ПГМГ или этоний) помещали в ячейку и проводили баромембранное разделение при давлении $1,0 - 1,1 \text{ МПа}$. Затем отбирали три порции пермеата, определяли концентрацию нитратов и рассчитывали степень задерживания для каждой порции с учетом концентрирования нитратов в исходной пробе. Для определения концентрации нитратов использовали стандартный метод с салициловокислым натрием [14], а концентрации ПГМГ и этония – метод твердофазной фотометрии по реакциям с органическими реагентами бромпирогаллоловым красным [15] или эозином [16].

Коэффициент задерживания рассчитывали по формуле

$$R_i = 1 - C_{ni} / C_{i-1},$$

где R_i – степень задерживания нитратов при отборе i -той порции пермеата; C_{ni} – содержание нитратов в i -той порции пермеата, C_{i-1} – содержание нитратов в концентрате при отборе i -той порции пермеата.

Результаты и их обсуждение. *Влияние концентрации реагентов на удаление нитратов.* Внесение в исходный раствор ПГМГ, даже в небольших концентрациях, существенно увеличивает коэффициент задерживания нитратов (рис. 2, кривая 1). Добавление ПГМГ в количестве 20 мг/дм^3 в исходную пробу с концентрацией нитратов 100 мг/дм^3 обеспечивает значительное увеличение коэффициента задерживания (до $0,83$). Последующее повышение концентрации этого реагента приводит к незначительному возрастанию степени задерживания нитратов, а потому является нецелесообразным. При этом концентрация ПГМГ в очищенной воде составляет $< 100 \text{ мкг/дм}^3$, что значительно ниже ПДК для питьевых вод (1 мг/дм^3) [17].

Внесение в исходный раствор этония также существенно увеличивает коэффициент задерживания нитратов (см. рис. 2, кривая 2). Наибольшие значения последнего достигаются при концентрации этония в исходном растворе 20 мг/дм^3 ($R_{\text{NO}_3^-} = 0,76$). При дальнейшем возрастании

концентрации этония происходит снижение коэффициента задерживания нитрат-ионов. Концентрация этония в очищенной воде составляет $< 30 \text{ мкг/дм}^3$, что также ниже ПДК для питьевых вод ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) [18].

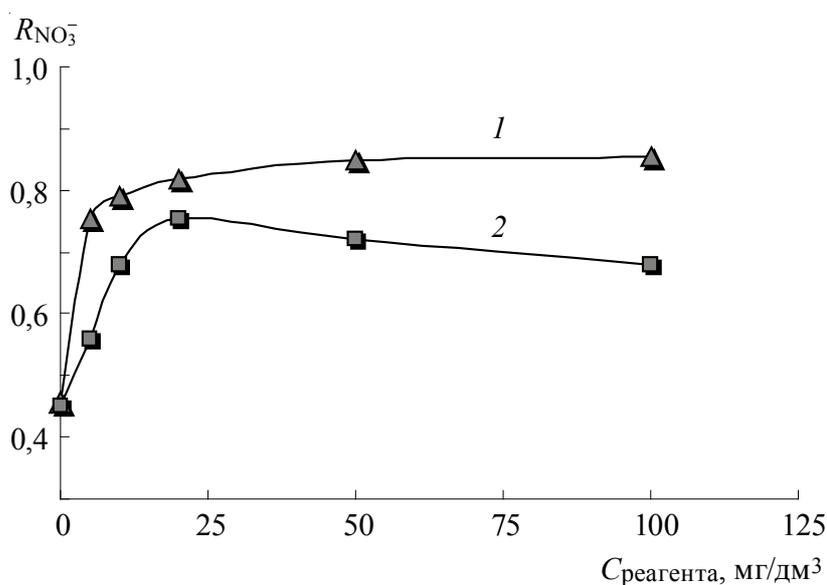


Рис. 2. Влияние концентрации высокомолекулярных аминов (1 – ПГМГ, 2 – этоний) на степень задерживания (R) мембраной нитрат-ионов. $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} 6$.

Влияние pH раствора на степень удаления нитратов в присутствии реагентов методом нанофильтрации. Как показано на рис. 3, наиболее высокая степень задерживания нитратов для обоих реагентов достигается в интервале $\text{pH} 4 - 7$, а при дальнейшем увеличении значений pH происходит снижение степени задерживания нитратов.

Следует отметить, что применение ПГМГ является предпочтительным, так как позволяет достигнуть значительного увеличения коэффициентов задерживания нитратов, но при этом класс опасности ПГМГ ниже, чем у этония. Кроме того, в литературе есть сведения о том, что ПГМГ препятствует биообрастанию мембран [19]. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены с ПГМГ.

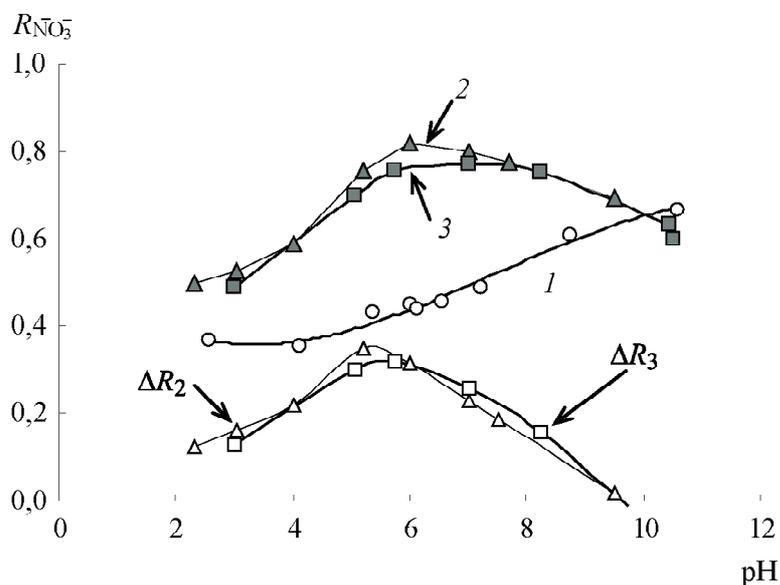


Рис. 3. Влияние pH на степень задерживания мембраной нитрат-ионов в отсутствие (1) и при наличии ПГМГ (2) или этония (3). ΔR_2 и ΔR_3 – разницы между степенью задерживания нитрат-ионов в присутствии ПГМГ или этония и степенью задерживания нитратов в чистом растворе. $C_{NO_3^-} = 100$, $C_{ПГМГ} = 20$, $C_{этония} = 20$ мг/дм³.

Влияние хлоридов на извлечение нитратов в присутствии ПГМГ. Влияние мешающих ионов на процесс баромембранной очистки в присутствии высокомолекулярных аминов было изучено на примере хлорид-ионов (рис. 4). При исходной концентрации нитратов 100 мг/дм³ и двукратном избытке хлоридов без добавления ПГМГ степень задерживания нитратов составляла всего 0,2, а хлоридов – ~ 0,6. Внесение реагента позволяло достигнуть значительного увеличения задерживания нитратов (до 0,7) и одновременно снизить влияние хлоридов на процесс очистки (рис. 5). Необходимо отметить, что для хлоридов не наблюдалось столь значительного роста задерживания (степень задерживания хлорид-ионов в присутствии ПГМГ составляла 0,72). Это свидетельствует о селективности процесса очистки по отношению к нитрат-ионам.

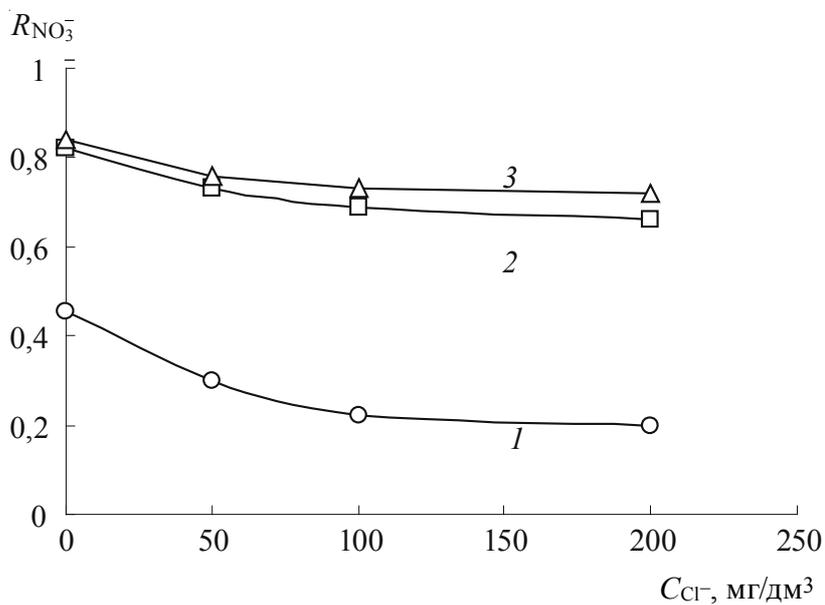


Рис. 4. Влияние концентрации хлоридов на степень задерживания мембраной нитрат-ионов в отсутствие ПГМГ (1). $C_{ПГМГ} = 20$ (2) и 40 мг/дм³ (3).

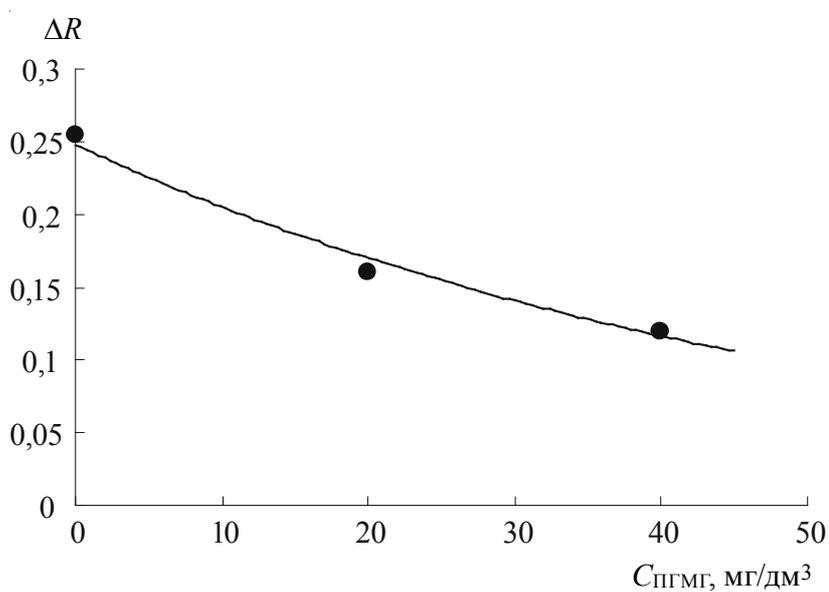


Рис. 5. Влияние концентрации ПГМГ на степень задерживания мембраной нитрат-ионов. ΔR – разница между степенью задерживания нитрат-ионов в присутствии ПГМГ и в чистом растворе при двукратном избытке хлорид-ионов. $C_{NO_3^-} = 100$ мг/дм³; pH 6.

Механизмы взаимодействия в системе мембрана – высокомолекулярный амин – нитраты. Проведенные спектроскопические исследования в УФ-области спектра (во всей области спектра на спектрофотометрах СФ 2450 "Shimadzu" и Specord UV Vis при длине волны $\lambda = 250 - 310$ нм и максимальном молярном соотношении растворов нитратов и ПГМГ равном 1:1) указывают на отсутствие значимого взаимодействия ионов нитрата и использованных реагентов в объеме раствора. Можно предположить, что в растворе молекулы высокомолекулярных аминов находятся в конформации клубка (в "скрученном" состоянии), которая, согласно [20], термодинамически выгодна, так как она неупорядочена, реализуется большим числом различных поворотов звеньев, т. е. эта конформация макромолекул выгодна энтропийно. Другие конформации макромолекул реализуются при существовании дополнительных внутри- или межцепочечных взаимодействий. Именно потому, что высокомолекулярный амин находится в таком "скрученном" состоянии, отрицательно заряженные нитрат-ионы не могут приблизиться на достаточное расстояние к положительно заряженным аминным группам, чтобы взаимодействовать с ними.

Таким образом, взаимодействие в системе происходит на поверхности мембраны. При воздействии давления молекулы аминов, равно как и другие ионы, начинают концентрироваться около поверхности мембраны (явление концентрационной поляризации). Согласно [21, рис. 2] механизмом задерживания органических веществ мембраной может быть один из следующих: стерический (а), отталкивание зарядов (б), адсорбция (в), сорбционная диффузия (г), взаимодействие растворенное вещество – растворенное вещество (д), взаимодействие со слоем обрастания (е). Поскольку в пермеате практически отсутствуют ПГМГ (или, соответственно, этоний), то механизм (г) следует исключить, как и механизм (д), поскольку спектроскопические данные свидетельствуют об отсутствии взаимодействия в растворе. Механизм (б) также следует исключить, потому что мембрана и высокомолекулярный амин заряжены разноименно. Механизм (е) не может быть осуществлен, поскольку вначале обрастание слоя еще не происходит. Исходя из изложенного, только два из предложенных механизмов могут быть реализованы при взаимодействии реагентов с поверхностью мембраны: стерический (размер пор меньше размеров молекулы амина) и адсорбция. Стерический фактор не дает молекулам высокомолекулярных аминов проникнуть в пермеат, в результате чего происходит их накопление вблизи поверхности мембраны с последующей адсорбцией.

В работе [21, рис. 13] были изучены возможные механизмы сорбции органических веществ поверхностью мембран: гидрофобное взаимодействие, водородная связь, $\pi - \pi$ -взаимодействие (наложение),

π –катион-взаимодействие. Поскольку активным слоем мембраны ОПМН-П является пиперазинамидный слой [22], то последние два механизма следует исключить, так как для их осуществления необходимо наличие в структуре (мембраны и/или реагента) ароматических колец. Следовательно, возможны только механизмы гидрофобного взаимодействия и водородной связи. Первый механизм применим, скорее, к начальной стадии адсорбции, а механизм водородной связи рассмотрим подробнее далее.

В составе активного слоя мембраны ОПМН-П находятся повторяющиеся фрагменты с общей формулой (рис. 6). Как видно из указанного рисунка, в результате перераспределения зарядов на атомах азота может образовываться частичный положительный заряд, а на атомах кислорода – частичный отрицательный. В результате электростатического притяжения молекул амина (заряженных положительно) к поверхности мембраны (заряженной в общем отрицательно) возникают донорно-акцепторные связи водород – кислород (водородные), а также связи между атомами азота амина и атомами кислорода мембраны. В результате молекула реагента адсорбируется на поверхности и задерживается. При этом ионы хлора, компенсирующие заряд амина, уходят в объем раствора, а сама молекула распрямляется и приобретает линейную конфигурацию, образуя тонкое рыхлое покрытие на поверхности мембраны [23], характеризующееся небольшим снижением скорости потока (что наблюдается экспериментально). В результате функциональные группы амина становятся доступными для взаимодействия с ионами нитрата, которые за счет сил электростатического взаимодействия прикрепляются к молекуле амина.

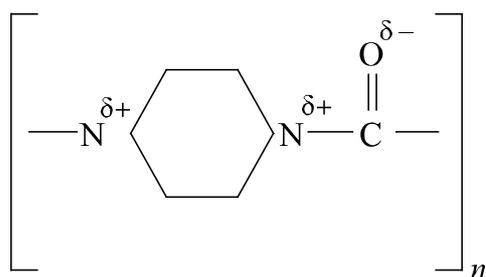


Рис. 6. Структура активного слоя мембраны ОПМН-П.

При увеличении pH раствора ионы OH^- могут конкурировать с нитратами за связь с аминными группами реагента, в результате степень задерживания нитрат-ионов снижается (см. рис. 3).

Рассмотрим снижение степени задерживания нитрат-ионов мембраной при повышении концентрации этония в растворе (см. рис. 2, кривая 2). В работе [24] была исследована сорбция этония на полиамиде (который является главным компонентом мембраны ОПМН-П) и показано, что изотерма сорбции имеет вогнутую к оси абсцисс форму, что свидетельствует о латеральном взаимодействии сорбированных молекул этония. При росте концентрации этония в растворе все больше молекул связывается поверхностью мембраны, расстояния между сорбированными молекулами уменьшаются. Это приводит к частичной потере доступа нитрат-ионов к аминным группам этония, в результате молекулами этония связывается меньшее количество нитрат-ионов и степень задерживания последних снижается. Как видно из рис. 2, для ПГМГ таких латеральных взаимодействий не наблюдается.

Для выяснения структуры слоя, образующегося в результате адсорбции высокомолекулярных аминов на поверхности мембраны, была построена зависимость времени фильтрования (t) от объема пропущенного (V) раствора в соответствии с общепринятой теорией фильтрования слоя [25, 26]:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot R_m}{\Delta P \cdot A} + \left(\frac{\eta \cdot F}{2 \cdot \Delta P \cdot A^2} \right) \cdot V, \quad (1)$$

где η – вязкость раствора, R_m – сопротивление мембраны, ΔP – прикладываемое давление, A – площадь поверхности мембраны, F – потенциал обрастания для раствора.

На рис. 7 можно выделить две области: I (относящаяся к начальной блокировке пор) – наблюдается в начале процесса фильтрования и характеризуется довольно резким снижением скорости потока; II (представляет собой кривую с небольшим наклоном) – связана с образованием слоя амина и его постепенным наслоением. Наклон кривой дает значение так называемого модифицированного индекса обрастания (MFI – modified fouling index), которое в данном случае составляет 3,59 ч/дм⁶. Данная величина находится в близости от полученных значений MFI соответственно для полиэтиленimina и полидиаллилдиметиламмония хлорида – 1,16 и 1,07 ч/дм⁶, что свидетельствует об образовании несжимаемого слоя ПГМГ на поверхности мембраны, в отличие от хитозана, который образует на поверхности мембраны желатиноподобный эластичный слой геля с MFI равным 26,3 ч/дм⁶ [27].

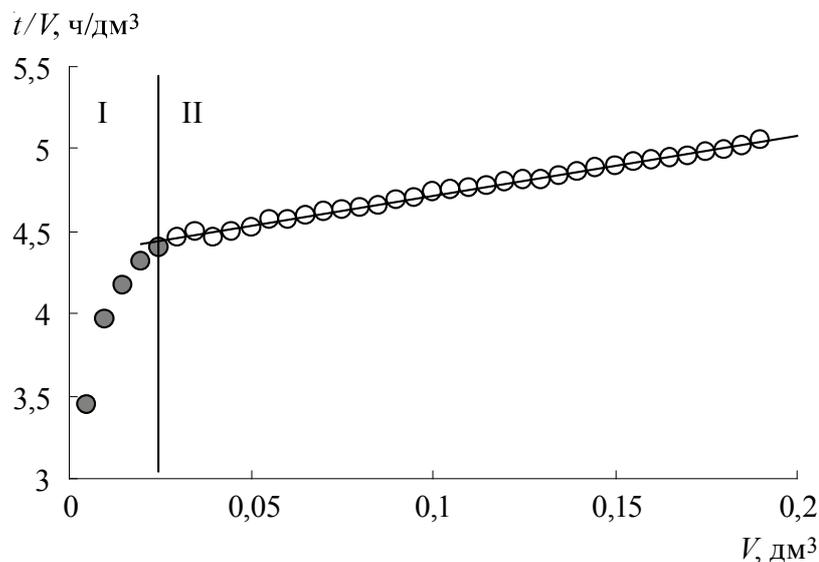


Рис. 7. Зависимость t/V от объема пропущенного через мембрану раствора (V) для формулы (1). $C_{NO_3} = 100$, $C_{ПГМГ} = 20$ мг/дм³; рН 6.

Выводы. Таким образом, внесение в исходный раствор высокомолекулярных аминов, даже в небольших концентрациях, существенно увеличивает коэффициент задерживания нитрат-ионов, а также позволяет снизить влияние хлоридов на процесс очистки вод от нитратов. Наибольший эффект достигается при массовом соотношении нитраты : амин равном 5:1 в интервале рН 4 – 7; задерживание нитратов в присутствии высокомолекулярных аминов происходит не только за счет стерического и гидродинамического факторов, но и в результате электростатического взаимодействия последних с молекулами аминов, сорбированных на поверхности мембраны при гидрофобном взаимодействии и водородной связи.

Резюме. Досліджено видалення нітрат-іонів з водних розчинів на мембрані ОПМН-П в присутності високомолекулярних амінів: полігексаметиленгуанідіна і етонія. Показано, що в межах рН 4 – 7 при масовому п'ятикратному надлишку амінів можливе збільшення ступеню затримки нітратів до 0,83 у випадку ПГМГ і до 0,76 у випадку етонію. Досліджено вплив хлоридів на процес очистки. Обговорені механізми взаємодії в системі мембрана – високомолекулярний амін – нітрати.

**THE INFLUENCE OF HIGH-MOLECULAR AMINES
TO NITRATE REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS USING
NANOFILTRATION METHOD**

Summary

The nitrate removal from water solutions using membrane OPMN-P and with attendance of high-molecular amines poly(hexamethyleneguanidine) and aethonium was investigated. It was shown that increasing the recovery level of nitrate to 0,83 in the case of poly(hexamethyleneguanidine) using and to 0,76 in the case of aethonium is possible in pH ranges 4 – 7 with mass ratio of reagents nitrate:amine = 5:1. The influence of chloride to the process of nitrate elimination from water was investigated. Mechanisms of interactions in the system membrane – high-molecular amine – nitrate are discussed.

Список использованной литературы

- [1] *Shrimali M., Singh K.P.* // Environ. Pollut. – 2001. – **112**, N 3. – P. 351 – 359.
- [2] *Слипченко В.А., Малицкая Т.Н.* // Химия и технология воды. – 1992. – **14**, № 1. – С. 35 – 48.
- [3] *Митченко Т.Е., Макарова Н.В., Федотова Л.П.* // Вода і водоочисні технології. – 2002. – № 2/3. – С. 61 – 65.
- [4] *ДСанПін 2.2.4-400-10.* Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Затверд. Наказом Мін-ва охорони здоров'я України від 12.05.2010, № 400.
- [5]. *Директива 98/ 83/ ЄС.* Про якість води, призначеної для споживання людиною. – Від 3 листопада 1998 р.
- [6] *Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J.* // Desalination. – 2007. – **204**. – P. 63 – 71.
- [7] *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука.* – Киев: Наук. думка, 2005. – 399 с.
- [8] *Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J.* // Desalination. – 2005. – **185**, N 1/3. – P. 281 – 287.
- [9] *Santafe-Moros A., Gozalves-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J. et al.* // Ibid. – 2005. – **185**, № 1/3. – P. 289 – 296.
- [10] *Garcia F., Ciceron D., Saboni A. et al.* // Separ. and Purific. Technol. – 2006. – **52**. – P. 196 – 200.
- [11] *Paugam L., Taha S., Dorange G. et al.* // J. Membr. Sci. – 2004. – **231**. – P. 37 – 46.
- [12] *Paugam L., Diawara C.K., Schlumpf J.P. et al.* // Separ. and Purific. Technol. – 2004. – **40**. – P. 237 – 242.
- [13] *Иевлева О.С., Бадеха В.П., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. – 2010. – **32**, № 4. – С. 438 – 447.

- [14] *ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов.* – Введ. 01.01.74.
- [15] *Гончарук В.В., Терлецкая А.В., Иевлева О.С. и др. // Химия и технология воды.* – 2006. – **28**, № 6. – С.558 – 570.
- [16] *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Там же.* – 1993. – **15**, № 2. – С.113 – 120.
- [17] *Гігієнічний висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи на вітчизняну продукцію "Акватон-10".* – Затверд. Першим заступ. держ. сан. лікаря України від 21.12.98, № 5.02.28/В-889.
- [18] *СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.* – Введ. 04.07.88.
- [19] *Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Дюмаева И.В. и др. // Водоснабж. и сан. техника.* – 2001. – № 6. – С.13 – 17.
- [20] *Бирштейн Т. М. // Соросовский образовательный журн.* – 1996. – № 11. – С. 26 – 29.
- [21] *Schafer A.I., Akanyeti I., Semigo A.J.C. // Adv. Colloid and Interface Sci.* – 2011. – **164**, N 1/2. – P.100 – 117.
- [22] *Кудряшов В.Л., Морозова С.С., Дубяга В.П. и др. // Материалы Четвертой Междунар. научн.-практ. конф. "Прогрессивные технологии и современное оборудование – важнейшие составляющие успеха и экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности".* – М.: Пищ. пром-сть, 2003. – С.158 – 178.
- [23] *Nanofiltration – Principles and Applications / Eds. A.I. Schafer, T.D. Waite, A.G. Fane.* – Elsevier, 2004. – 560 p.
- [24] *Корпач А.П., Николенко Н.В. // Вопросы химии и хим. технологии.* – 2003. – № 1. – С.19 – 21.
- [25] *Madaeni S.S. // Colloids Surf., A.* – 1998. – **131**. – P.109 – 118.
- [26] *Sorensen B.L., Sorensen P.B. // Water Res.* – 1997. – **31**. – P.665 – 670.
- [27] *Juang R.-S., Chiou C.-H. // J. Membrane Sci.* – 2001. – **187**. – P.119 – 127.