

УДК 628.161.2:66.081.6

DOI: 10.15372/ChUR2020243

Новые подходы к использованию мембранных методов для получения высококачественной питьевой воды

В. В. ГОНЧАРУК, Д. Д. КУЧЕРУК, Т. Ю. ДУЛЬНЕВА

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев (Украина)**E-mail: honh@icccw.kiev.ua*

(Поступила 14.05.19; после доработки 18.11.19)

Аннотация

Предложена принципиально новая концепция обеспечения населения высококачественной питьевой водой, связанная с переводом питьевого водоснабжения городов и сел на использование автономных блочных установок для очистки воды в местах ее непосредственного потребления. Разработаны автономные мембранные установки для коллективного и индивидуального пользования с биотестированием и аналитическим контролем. В этих установках для предварительной очистки воды используются задерживающие механические и коллоидные примеси микрофильтрационные трубчатые мембраны из лигноцеллюлозы (древесины) и керамические мембраны из глинистых минералов. Предельно допустимые концентрации таких примесей после очистки соответствуют нормам качества питьевой воды. Разработана технологическая схема очистки воды от нитрат-ионов до требований питьевой кондиции с получением минерального удобрения рациональным сочетанием обратного осмоса и усовершенствованного процесса электродиализа.

Ключевые слова: мембранные методы, питьевая вода, автономные мембранные установки, керамические и лигноцеллюлозные мембраны, комплексная очистка нитратсодержащих вод

ВВЕДЕНИЕ

Одна из глобальных экологических проблем XXI столетия – обеспечение населения Земли качественной питьевой водой. Со временем эта проблема только обостряется, так как качество воды в доступных источниках водоснабжения постоянно ухудшается, а численность населения, масштабы производства, а значит и объемы потребления воды постоянно возрастают.

По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) около 80 % всех заболеваний населения в той или иной мере связаны с использованием некачественной питьевой воды. В значительной мере загрязнение водоемов промышленными и коммунально-бытовыми сточными водами обусловлено неэффективными технологиями очистки воды. Кроме того, нерацио-

нальное использование водных ресурсов в значительной мере зависит от качества подготовки воды. Поэтому разработка новых подходов к решению проблем очистки воды важна и актуальна [1].

Во многих странах для обеспечения населения питьевой водой широко применяют природные подземные и поверхностные воды. Однако если первые требуют в основном обеззараживания, то вторые могут быть использованы только после соответствующей водоподготовки. В связи с этим одна из наиболее важных задач подготовки качественной питьевой воды заключается в подборе процессов, позволяющих гибко регулировать технологии водоподготовки с целью оптимизации их режимов.

Так как природные воды отличаются качественным и количественным составом загрязня-

ющих веществ, то для очистки этих вод целесообразно применять автономные установки, состоящие из отдельных функциональных блоков [2]. При этом необходимо использовать такое сочетание технологических приемов и процессов, которое обеспечивает возможность гибко оптимизировать режимы очистки воды в наиболее сложных условиях, а каждый блок выполняет соответствующую функцию. В зависимости от качества исходной воды необходимо применять такой набор блоков, который позволит с наименьшими затратами, но с наибольшей эффективностью очищать воду до питьевого качества.

Важное значение для создания таких автономных блочных установок (АБУ) представляют мембранные методы в сочетании с другими методами водоочистки. Это обусловлено высокой эффективностью мембранных методов, простотой их аппаратного оформления и автоматизации. Баромембранные методы (микро-, ультра-, нано-фильтрация и обратный осмос) широко применяются в мировой практике для получения высококачественной питьевой воды и очистки промышленных сточных вод [3–5]. В последнее время возродился метод электродиализа в связи с его использованием для одновременного обессоливания и глубокого концентрирования растворов солей, что обеспечивает их дальнейшую эффективную переработку в ценные вещества [6, 7].

АВТОНОМНЫЕ БЛОЧНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В Институте коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины (ИКХХВ) на основании многолетнего опыта в области очистки воды предложена принципиально новая концепция решения проблемы обеспечения населения высококачественной питьевой водой, связанная с переводом питьевого водоснабжения городов и сел на использование АБУ для очистки воды в местах ее непосредственного потребления [2]. Такие комплексы относительно небольшой производительности (1–5 м³/ч) могут быть установлены в каждом микрорайоне города или в сельских населенных пунктах аналогично существующим в г. Киеве бюветным комплексам водоснабжения, пользующимся большой популярностью. Необходимо отметить, что эта идеология не требует изменения городских водопроводных сетей.

Снабжение высококачественной питьевой водой городского населения осуществляется путем эксплуатации 5–10 локальных установок, которые будут производить воду только для питья и

приготовления пищи. Как и в г. Киеве, население других городов сможет получать высококачественную питьевую воду непосредственно из установок, а при необходимости – через торговую сеть. Обеспечение питьевой водой детских садов, школ, больниц и так далее может быть произведено путем централизованного снабжения бутылками большой емкости (20–50 дм³).

Принципиально важным фактором является то, что питьевая вода, полученная на автономных установках, не будет впредь поступать в водопроводные сети города, благодаря чему гарантируется абсолютное сохранение качества питьевой воды для потребителя. При этом качество питьевой воды обеспечивается не только отсутствием ее контакта с устаревшими системами водоснабжения, но и использованием безхлорной технологии обеззараживания.

Для решения этой задачи в ИКХХВ разработаны АБУ водоподготовки для коллективного и индивидуального пользования с биотестированием и аналитическим контролем качества питьевой воды [2]. Выбор необходимых методов для очистки питьевой воды до требований современных национальных стандартов осуществлен в соответствии с ее составом и базируется на гибком блочном принципе, который обеспечивает возможность варьирования количества блоков в зависимости от состава исходной воды. Указанная задача решена несколькими способами, которые защищены патентами Украины. Эти способы основаны на сочетании мембранных методов – обратного осмоса или нанофильтрации, которые в настоящее время являются одними из наиболее эффективных и экономичных методов очистки воды, с другими физико-химическими методами водоочистки.

Большое внимание уделено предварительной подготовке питьевой воды, обеспечивающей ее дальнейшую очистку мембранными методами до требований современных национальных стандартов качества от любых загрязнений, в том числе от значительных концентраций так называемых солей жесткости, нитратов, фторидов, радионуклидов и др. В автономных установках предусмотрено кондиционирование питьевой воды по содержанию таких полезных ионов, как Ca²⁺ и Mg²⁺, которые могут избыточно удаляться из воды обратным осмосом или нанофильтрацией. По требованию заказчика в состав автономных комплексов могут входить также узлы, обеспечивающие переработку отходов, образующихся при очистке воды. Общий вид автономных комплексов различной производительности представлен на рис. 1, 2.

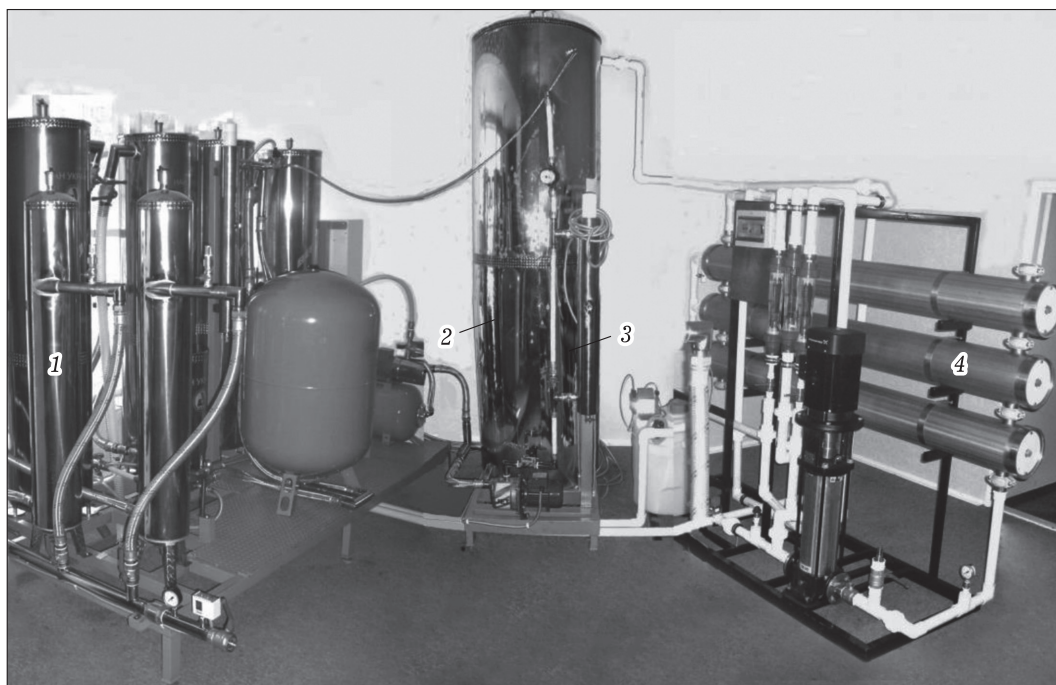


Рис. 1. Автономная установка производительностью 5 м³/ч для коллективного пользования:
1 – узел предварительной очистки воды; 2 – бак для очищенной питьевой воды; 3 – ультрафиолетовая лампа; 4 – узел обратного осмоса.



Рис. 2. Автономная установка производительностью 0.5 м³/ч для коллективного пользования:
1 – узел предварительной очистки воды; 2 – узел обратного осмоса; 3 – бак для очищенной питьевой воды; 4 – ультрафиолетовая лампа.

Качество воды, очищенной АБУ, подлежит контролю разработанными в ИКХХВ методами биотестирования на организменном и клеточном уровнях, что позволяет оценить влияние загрязнений на организм человека, его жизненные процессы, получить интегральную оценку качества водной среды. С помощью биотестирования можно определить токсичность воды, которая по результатам химического анализа не содержит вредных примесей.

Для определения нормативных показателей качества питьевой воды в полевых условиях каждая АБУ может быть обеспечена разработанной в ИКХХВ портативной лабораторией "Аква-тест". При создании этой лаборатории рационально объединены ее невысокая цена с широкими функциональными возможностями; использованные в ней методики анализа обеспечивают простоту, удобство, экспрессность и экологическую безопасность проведения анализа на месте отбора проб.

Стоимость локальных установок производительностью 1–5 м³/ч – 510–2040 тыс. руб. Себестоимость воды, очищенной этими установками до требований ВОЗ, составляет 3.6–3.8 руб/м³. Локальные установки производительностью 1–5 м³/ч внедрены в Киевской, Харьковской, Донецкой и других областях Украины.

ОЧИСТКА ВОДЫ КЕРАМИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ ИЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

В качестве узла предварительной очистки воды в АБУ предложено использовать микро-

фильтрационные трубчатые керамические мембраны из глинистых минералов, разработанные в ИКХХВ [8]. Они обладают рядом преимуществ перед микрофильтрационными полимерными мембранами: повышенной прочностью; устойчивостью к действию агрессивных сред, микроорганизмов и высоких температур; простотой регенерации обратным потоком фильтрата; доступностью сырья. Такие мембраны дешевле, чем мембраны из оксидной керамики, которые широко применяются за рубежом для очистки воды и пищевых жидкостей [9–11].

Испытания микрофильтрационных керамических мембран из глинистых минералов с наибольшим диаметром пор 1.05 мкм, определенным методом точки пузырька [12], проведены на подземной и поверхностной природных водах из различных источников. В опытной установке с семью керамическими трубками (рабочая длина – 92 мм, наружный и внутренний диаметры – 11–12 и 6–7 мм соответственно) использовали воду: 1) из скважины (рН 7.4–7.5) на территории технологического отдела ИКХХВ в г. Вышгороде Киевской обл.; 2) из озера (рН 7.3) в с. Горбовичи Киевской обл.; 3) из р. Днепр (рН 7.9–8.3) в районе г. Киева [13].

На рис. 3, а приведена зависимость задерживающей способности мембран (коэффициента задержки R) по отношению к соединениям железа, марганца, а также к взвешенным веществам, находящимся в подземной воде (г. Вышгород, Киевская обл.), от продолжительности (τ) работы установки при рабочем давлении

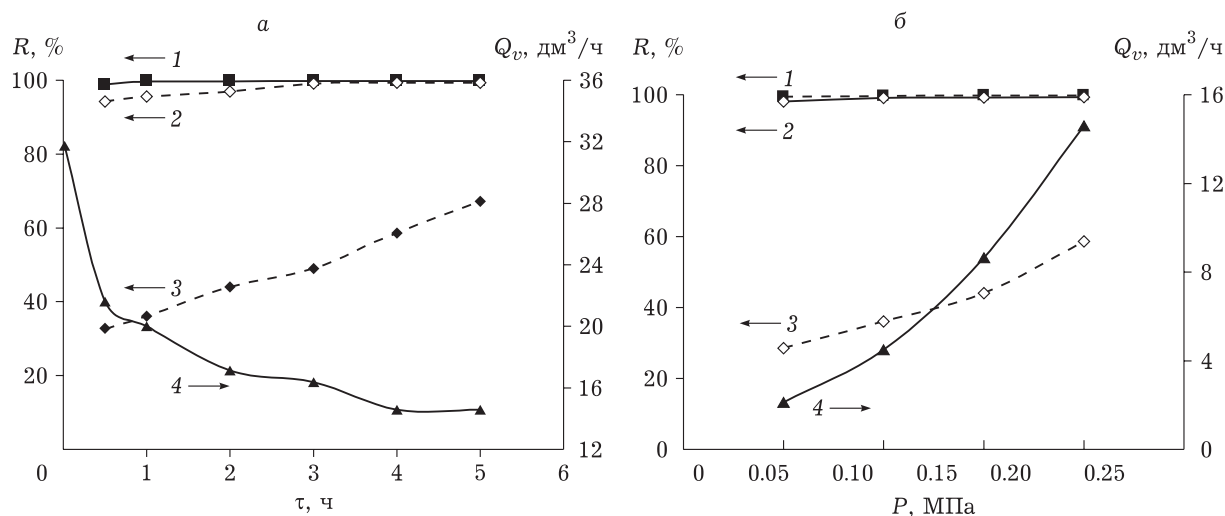


Рис. 3. Зависимость коэффициента задержки (R) взвешенных веществ (1), соединений железа (2) и марганца (3), а также производительности установки (Q_v) (4) при очистке воды из скважины от: а – длительности ее работы (τ); б – рабочего давления (P).

(P) 0.2 МПа. Установлено, что исследуемые мембраны уже вначале испытания установки практически полностью задерживали взвешенные вещества (98.9–99.8 %) (см. рис. 3, а, кривая 1). Значения коэффициента задержки соединений железа и марганца повышались соответственно от 94.2 до 99.3 % (кривая 2) и от 32.8 до 67.2 % (кривая 3) при увеличении τ от 0.5 до 5.0 ч. Такое явление можно объяснить образованием на поверхности керамических трубок дополнительного задерживающего слоя в виде динамической мембраны (ДМ) из гидроксо соединений Fe (III), что подтверждалось резким снижением производительности (Q_p) установки (рис. 3, а, кривая 4).

Зависимость характеристик мембран от рабочего давления (P) при очистке воды в течение 4 ч на опытной установке представлена на рис. 3, б. Видно, что повышение давления от 0.05 до 0.2 МПа не влияло на полноту задержки взвешенных веществ и соединений железа мембраной (кривые 1, 2). При этом наблюдалось увеличение коэффициента задержки мембранами соединений марганца (кривая 3), что связано, очевидно, с уплотнением образовавшейся ДМ из гидроксо соединений Fe (III). Установлено, что с ростом величины P увеличивалась производительность установки (см. рис. 3, б, кривая 4), что объясняется ростом движущей силы процесса. Исходя из полученных результатов, в качестве рабочего выбрано давление 0.2 МПа, которое при максимальной производительности установки обеспечивало очистку подземной воды до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) вышеперечисленных загрязнений в питьевой воде [14].

Результаты очистки природной воды из разных источников на установке с семью керамическими мембранами ($P = 0.2$ МПа и $\tau = 4.0$ ч) представлены в табл. 1. Видно, что одновременно со снижением концентрации железа и марганца в исходных природных водах происходила также очистка вод от органических примесей, количество которых опереждалось содержанием общего органического углерода (ООУ). В подземной воде концентрация ООУ снижалась более чем в 5 раз, тогда как при очистке поверхностных вод с повышенным содержанием ООУ концентрация органических примесей уменьшилась в 1.5 раза. По-видимому, такой характер задерживающей способности мембран по отношению к ООУ обусловлен высоким содержанием в воде из скважины железа (8.4 мг/дм^3), что привело к формированию ДМ из гидроксо-комплексов Fe (III) на поверхности керамических трубок. В поверхностных водах концентрация соединений железа составляла лишь $0.05\text{--}0.55 \text{ мг/дм}^3$, что не позволяло сформировать плотный слой ДМ, поэтому органические соединения задерживались ею в меньшей мере. Содержание взвешенных веществ в подземной воде снизилось с 44.0 до $<0.3 \text{ мг/дм}^3$. Следует отметить, что керамическая микрофильтрационная мембрана задерживала взвешенные вещества до норм ПДК [14] при обработке всех категорий природных вод. В результате этого процесса на поверхности керамической трубки формировалась также ДМ из этих загрязнений.

Установлено (см. табл. 1), что в результате очистки подземной воды концентрация соединений железа снизилась от 8.4 до 0.02 мг/дм^3 , а

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа природных вод до и после очистки на опытной установке с керамическими мембранами (рабочее давление 0.2 МПа, коэффициент отбора пермеата 80.0 %, длительности процесса 4.0 ч)

Образец воды	Общий органический углерод, мг С/дм ³		Взвешенные вещества, мг/дм ³		Са ²⁺ , мг/дм ³		Mn (II), мг/дм ³		Fe _{общ} , мг/дм ³	
	До	После	До	После	До	После	До	После	До	После
Скважина, г. Вышгород, Украина	1.5	<0.3	44.0	<0.3	92.18	80.16	0.58	0.24	8.40	0.02
Озеро с. Горбовичи, Киевская обл., Украина	9.5	6.4	8.8	0.8	50.10	38.08	0.05	0.02	0.55	0.01
р. Днепр, г. Киев, Украина	9.6	6.4	1.7	0.5	40.08	32.06	0.04	0.02	0.05	0.02
ПДК*	Не нормируется	Не нормируется	3.5	3.5	Не нормируется	Не нормируется	0.5	0.5	1.0	1.0

* ПДК согласно ДСанПиН 2.2.4-171-10 [14].

марганца – от 0.58 до 0.24 мг/дм³, достигнув норм ПДК. В образцах поверхностной воды их содержание в пермеате после очистки на керамических мембранах снизилось лишь в 2 раза. По-видимому, это связано с недостаточной концентрацией указанных ионов для формирования на поверхности керамической трубки самозадерживающей ДМ из их гидроксосоединений.

Важно отметить, что формирование ДМ способствовало дополнительной задержке сопутствующих ионов, в частности, Ca²⁺ на 13.0–24.0 % (см. табл. 1). Такой уровень задерживающей способности Ca²⁺ характерен для ультрафильтрационных мембран [13]. Производительность установки в этих условиях достигала 15–16 дм³/ч.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что исследуемые мембраны характеризуются стерическим механизмом действия, основанном на различии размеров пор и задерживаемых примесей. При очистке подземных вод происходило модифицирование микрофильтрационной керамической мембраны из глинистых минералов загрязняющими веществами, содержащимися в этих водах, в результате чего она приобретала ультрафильтрационные свойства.

Таким образом, фильтрование природной воды керамической мембраной из глинистых минералов способствовало практически полному удалению частиц, обуславливающих ее мутность; содержание железа и марганца уменьшалось до норм ПДК для питьевой воды. При этом концентрация ООУ в поверхностной и подземной водах уменьшалась соответственно на ~30 и 80 %, марганца – на 50 и 60 %, железа – на 67.0 и 99.8 %. Установлено, что наиболее целесообразно использовать давление 0.2 МПа и формировать ДМ в течение 1.5–2.0 ч. Показана высокая эффективность очистки подземных и поверхностных вод керамическими мембранами из глинистых минералов и рациональность их использования на практике.

Микрофильтрационные керамические мембраны из глинистых минералов могут эффективно очищать воду не только от механических и коллоидных загрязнений, как было установлено ранее, но также и от ионных примесей. Однако для этого необходимо модифицировать такие мембраны определенными соединениями. В работе [15] изучены основные закономерности процесса обесфторивания воды керамической мембраной, модифицированной гидроксосоединениями Al (III), и определены ее технологические параметры.

Предварительно были выяснены необходимые условия такого модифицирования керамической мембраны. Установлено, что при фильтровании под давлением 1.0 МПа раствора соли AlCl₃ · 6H₂O с исходной концентрацией ионов Al (III) 65.0 мг/дм³ и рН 6.0–6.5 в течение 90 мин керамическая мембрана задерживала их практически полностью. Такую высокую эффективность процесса можно объяснить стерическим механизмом действия мембраны, который определяется разностью размеров ее пор и частиц гидроксосоединений Al (III), образовавшихся при указанном значении рН раствора. При этом удельная производительность (J_v) мембраны снижалась от 0.16 до 0.11 м³/(м² · ч) с увеличением длительности процесса от 10 до 60 мин, что указывало на закупоривание пор керамической мембраны и формирование на ее поверхности модифицирующего слоя в виде ДМ из гидроксосоединений Al (III). После этого значение J_v мембраны практически не изменялось, что свидетельствовало об окончании процесса формирования ДМ.

Модифицированная таким способом керамическая мембрана проявляла высокий коэффициент задержки (R) ионов F⁻ (98–99 %) при их концентрации в исходном растворе соли NaF ($C_{исх}(F^-) = 10.3$ мг/дм³), рН_{исх} 6.5, рабочем давлении $P = 1.0$ МПа, $\tau = 90.0$ мин и концентрации мембраноподдерживающей добавки $C_{доб}(Al(III)) = 11.0$ мг/дм³. Следует отметить, что снижение концентрации ионов F⁻ наблюдалось как в пермеате, так и в очищаемой воде (ретентате) до значений ниже ПДК фторид-ионов в питьевой воде (0.7–1.5 мг/дм³) [16]. Концентрация гидроксосоединений Al (III) в пермеате достигала на протяжении всего процесса очистки их ПДК в питьевой воде (0.2 мг/дм³) [16] и практически не изменялась. При этом значение J_v мембраны оставалось практически постоянным и составляло 0.1 м³/(м² · ч), что подтверждало динамический режим ее работы.

Изучаемый процесс обесфторивания воды, по-видимому, обусловлен образованием алюмофторидных комплексов типа [Al(OH)_{*n*}F_{*6-n*}], состав которых зависит от рН и соотношения концентраций гидроксокомплексов Al (III) и фторид-ионов [17]. Считается, что гидроксокомплексы Al (III) в водной среде полимеризуются и вместе с алюмофторидными комплексами образуют весьма крупные частицы золя.

На степень удаления из воды ионов F⁻ решающее влияние оказывает величина электрокинетического заряда (ξ -потенциала) образующихся

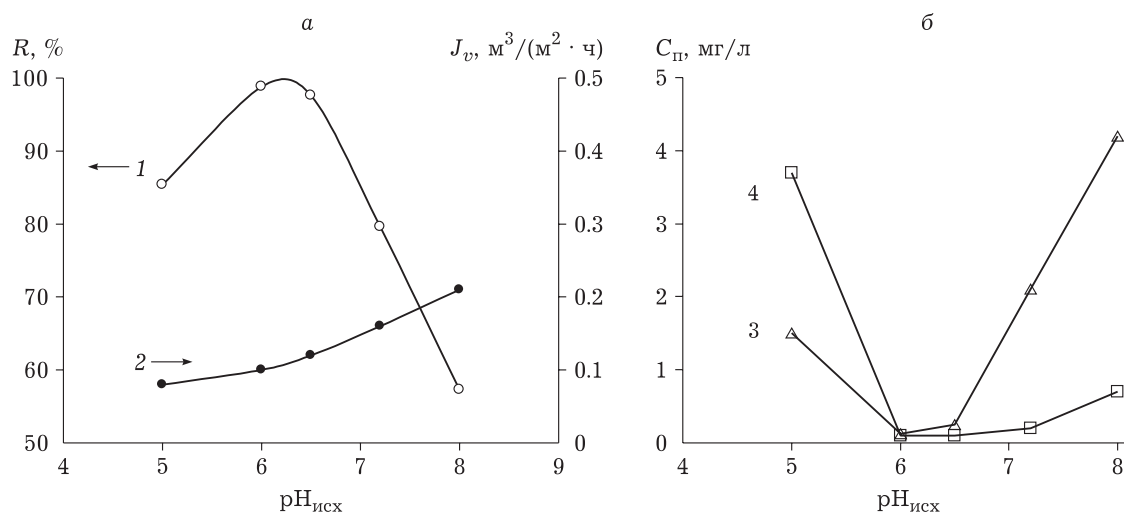


Рис. 4. Зависимость от pH_{исх} раствора: а – коэффициента задержки (R) ионов F⁻ (1) и удельной производительности (J_v) мембраны (2); б – концентрации (C_п) ионов F⁻ (3) и Al (III) (4) в пермеате.

частиц золя, который определяет их способность к коагуляции, что в свою очередь зависит от pH среды [17]. Наиболее полное протекание процесса коагуляции происходит при pH 6.3–6.6, когда величина ξ -потенциала частиц золя приближается к нулю.

Как показано на рис. 4, изменение pH_{исх} в интервале 5.0–8.0 раствора NaF при C_{исх}(F⁻) = 10.3 мг/дм³, P = 1.0 МПа, τ = 90 мин и C_{доб}(Al (III)) = 11.0 мг/дм³ существенно влияло на разделительные свойства модифицирующего слоя из гидроксосоединений Al (III). Так, если максимальное значение R ионов F⁻ (98–99 %) наблюдалось при pH_{исх} 6.0–6.3, то уже при pH_{исх} 5.0 оно снижалось до 85.4 %, а при pH_{исх} 8.0 было еще ниже и составляло 57.3 % (см. рис. 4, а, кривая 1). Заметное снижение значений R(F⁻) при pH_{исх} >6.0 можно объяснить перезарядкой частиц гидроксосоединений Al (III). Существенное значение в этих условиях имело увеличение размера пор модифицирующего слоя в результате укрупнения частиц гидроксосоединений Al (III), что подтверждало возрастание значения J_v мембраны при pH_{исх} >6.0 (см. рис. 4, а, кривая 2).

Важную роль играло также уменьшение размеров частиц гидроксосоединений Al (III), которые могли проходить вместе с адсорбированными ионами F⁻ сквозь поры модифицирующего слоя, что снижало значения R(Al (III)) и R(F⁻) при pH_{исх} 5.0. Аналогичным образом изменялись в указанных условиях концентрации этих ионов в пермеате (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). При pH_{исх} 6.0–7.0 концентрации ионов Al (III) и F⁻ в пермеате соответствовали нормам их ПДК в питьевой воде.

На основании изученных закономерностей этого процесса сделан вывод о целесообразности использования указанных мембран для обезфторивания воды до норм ПДК ионов F⁻ в питьевой воде при их концентрации в исходной воде до 22.0 мг/дм³, pH_{исх} 6.5–7.0, рабочем давлении 0.8–1.0 МПа, коэффициенте отбора (K) пермеата до 80.0 % и концентрации мембраноподдерживающей добавки 4.0–6.0 мг/дм³.

ОЧИСТКА ВОДЫ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ (ДРЕВЕСНЫМИ) МЕМБРАНАМИ

Наряду с керамическими мембранами из глинистых минералов в последнее время возрос интерес к применению древесины в качестве недорогого экологически чистого доступного и легко утилизируемого материала для изготовления мембран [17–18]. Установлено [18], что размер пор древесины соответствует размеру пор микрофльтрационной мембраны. Мембраны из древесины предлагают использовать для очистки воды от механических и коллоидных примесей, в частности, для снижения ее цветности и мутности (на 70 и 90 % соответственно), а также для однократного обеззараживания [18, 19].

В ИКХХВ разработана микрофльтрационная лигноцеллюлозная (древесная) мембрана с максимальным размером пор 14.75 мкм, которая проявляла высокую задерживающую способность к гидроксосоединениям Al (III) и алюмофторидным комплексам [20].

Исследования проведены на опытной баромембранной установке в проточно-рециркуляционной режиме. Значения рабочей длины, на-

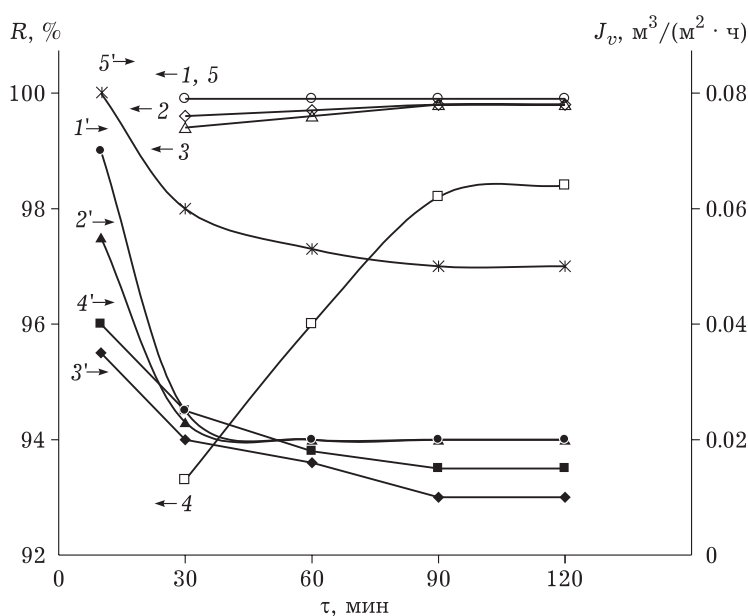


Рис. 5. Влияние длительности (τ) процесса очистки исходного раствора соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}_{\text{исх}}$ 8.1 (1, 1'); 7.1 (2, 2', 5, 5'); 6.6 (3, 3'); 4.9 (4, 4') на коэффициент задержки (R) Al (III) (1–5) и удельную производительность (J_v) мембраны (1'–5') при $P = 1.0$ МПа и $C_{\text{исх}}(\text{Al (III)})$, мг/дм³: 29.5 (1–4, 1'–4'); 31.0 (5, 5').

ружного и внутреннего диаметров лигноцеллюлозной (древесной) трубчатой мембраны составляли 95, 11 и 5 мм соответственно. На рис. 5, кривые 1–3, показано, что с увеличением длительности (τ) процесса очистки исходного раствора соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{исх}}(\text{Al (III)}) = 29.5$ мг/дм³) при различных значениях $\text{pH}_{\text{исх}}$, рабочем давлении $P = 1.0$ МПа и температуре 18–20 °С коэффициент задержки $R(\text{Al (III)})$ достигал 99.9 %. При этом величина R была тем больше, чем выше значения pH исходного раствора в интервале ПДК питьевой воды 6.5–8.5 [16]. Следует отметить, что во всех экспериментах была достигнута норма ПДК Al (III) в питьевой воде (0.2 мг/дм³ [16]). Такое явление можно объяснить тем, что с повышением pH исходного раствора увеличивались размеры гидроксосоединений Al (III), по отношению к которым мембрана проявляла большую задерживающую способность, чем к ионам Al^{3+} . Этим также вызвано более низкое значение $R(\text{Al (III)})$ при $\text{pH}_{\text{исх}}$ 4.9 (рис. 5, кривые 4), так как в данном случае гидроксосоединения Al (III) образуют димеры, тримеры и другие более мелкие частицы, которые хуже задерживаются мембраной [21].

Как видно из рис. 5, кривые 1'–4', в аналогичных условиях вначале резко, а затем более медленно значение J_v мембраны снижалось до уровня 0.01–0.02 м³/(м²·ч). Это связано с закупориванием пор мембраны гидроксосоединениями

Al (III), в результате чего на поверхности древесной трубки формировался дополнительный задерживающий слой в виде ДМ из этих соединений. Более высокое значение J_v наблюдалось для ДМ, сформированной при большей величине pH исходного раствора (см. рис. 5, кривые 1', 2'). Очевидно это обусловлено тем, что более крупные частицы гидроксосоединений Al (III) формировали ДМ с большим размером пор. Следует отметить: чем выше $\text{pH}_{\text{исх}}$, тем интенсивней формировалась ДМ, что также связано с большим размером частиц гидроксосоединений Al (III). Таким образом, механизм действия древесной мембраны основан на том же стерическом механизме, что и керамической мембраны.

Результаты, представленные на рис. 5, кривые 1'–4', свидетельствуют о низкой удельной производительности J_v древесной мембраны, по-видимому, вызванной значительной забивкой пор и недостаточной их промывкой обратным потоком дистиллированной воды. Поэтому была разработана более эффективная методика очистки мембраны раствором лимонной кислоты. Суть методики заключалась в том, что после определенной серии экспериментов и регенерации обратным потоком дистиллированной воды мембрану подвергали предварительной обработке обратным потоком раствора лимонной кислоты с последующим отмыванием дистиллированной водой. Результаты этих эксперимен-

ТАБЛИЦА 2

Зависимость значений концентрации ионов F^- и $Al(III)$ в пермеате (C_n) и удельной производительности (J_v) мембраны от $pH_{исх}$ растворов солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (1) и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (2)

$pH_{исх}$	$C_n(F^-)$, мг/дм ³		$C_n(Al(III))$, мг/дм ³		J_v , м ³ /(м ² ·ч)	
	1	2	1	2	1	2
6.0	0.73	1.75	0.15	0.22	0.04	0.04
6.5	0.84	1.83	0.10	0.13	0.04	0.04
7.2	1.23	2.17	0.05	0.12	0.05	0.06
7.5	2.12	3.08	0.06	0.11	0.05	0.06
8.0	3.81	3.92	0.05	0.11	0.06	0.07

тов, представленные на рис. 5 (кривая 5'), свидетельствуют об увеличении удельной производительности J_v мембраны примерно в 2.5 раза.

Показано (табл. 2), что с увеличением $pH_{исх}$ (от 6.0 до 8.0) раствора, содержащего одновременно соли $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и NaF , при $C_{исх}(F^-) = 10.3$ мг/дм³, $C_{исх}(Al(III)) = 30.0$ мг/дм³, $P = 1.0$ МПа и $\tau = 2.0$ ч вначале медленно, а затем резко увеличивалась концентрация F^- в пермеате ($C_{пер}(F^-)$) от 0.73 до 3.81 мг/дм³. При этом значение J_v мембраны увеличивалось от 0.04 до 0.06 м³/(м²·ч). Увеличение $C_{пер}(F^-)$ можно объяснить перезарядкой частиц гидроксосоединений $Al(III)$ и приобретением ими отрицательного заряда, в результате чего уменьшалась их адсорбционная способность по отношению к анионам F^- . Повышение значения J_v мембраны в указанных условиях вызвано увеличением размеров частиц гидроксосоединений $Al(III)$ и образованием из них модифицирующего слоя с большим размером пор. Это способствовало также повышению задерживающей способности мембраны по отношению к гидроксосоединениям $Al(III)$ в интервале $pH_{исх}$ 6–8 (см. табл. 2). Учитывая границы $pH_{исх}$, при которых достигали значений ПДК ионов F^- в питьевой воде, сделан вывод о целесообразности ведения этого процесса при $pH_{исх}$ 6.5–7.2.

Как видно из табл. 2, в аналогичных условиях при наличии в растворе соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (вместо $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) исследуемая мембрана имела большие значения $C_{пер}(F^-)$ и J_v . При этом в пермеате концентрации ионов F^- и $Al(III)$ были соответственно выше и ниже, чем их ПДК в питьевой воде. Полученные зависимости, очевидно, обусловлены большим размером частиц гидроксосоединений $Al(III)$, образующихся в растворе соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ ВОД С ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТХОДОВ

В настоящее время все более важной задачей при подготовке питьевой воды становится

проблема удаления нитрат-ионов, что обусловлено их высокой токсичностью и распространенностью в природных водах, куда они попадают с атмосферными осадками; бытовыми сточными водами; со сточными водами химических, химико-фармацевтических, резинотехнических, лакокрасочных и текстильных производств; с отходами военной промышленности, а также в результате использования минеральных азотных удобрений в сельском хозяйстве. Содержание NO_3^- в питьевой воде регламентируется требованиями нормативных документов и не должно превышать 50.0 мг/дм³ [16].

Универсальных и простых методов очистки воды от нитрат-ионов не существует, поскольку их соли относятся к числу стабильных и хорошо растворимых в воде соединений с низкой способностью к осаждению или адсорбции. Наиболее перспективными методами для удаления NO_3^- являются мембранные методы (обратный осмос и электродиализ), которые не требуют использования химических реагентов и тем самым уменьшают затраты на очистку. Подбор мембран и рабочих параметров мембранной обработки воды позволяет оптимизировать эффективность процесса очистки, что обеспечивает практически полное удаление примесей и получение чистой воды. При этом в процессе обратного осмоса получают концентрированный раствор (ретентат) нитрат-ионов, который можно доконцентрировать другими методами, в частности, электродиализом, с целью дальнейшей переработки на ценные вещества.

В ИКХХВ проведены исследования по определению рабочих параметров процессов очистки воды от нитратов обратным осмосом низкого давления [22, 23] и их глубокого концентрирования электродиализом с получением ценных минеральных удобрений [24, 25].

В табл. 3 показано, что при увеличении коэффициента отбора (K) очищенной воды (пермеата) от 20 до 90 % и исходной концентрации нитрат-ионов ($C_{исх}(NO_3^-)$) от 70.0 до 1000.0 мг/дм³

ТАБЛИЦА 3

Концентрация нитрат-ионов в пермеате (C_n) и удельная производительность (J_v) мембраны TFC-75F в зависимости от коэффициента отбора пермеата (K) при различной концентрации NO_3^- в исходных растворах ($C_{\text{исх}}$) и рабочем давлении 1.5 МПа

$K, \%$	$C_{\text{исх}}(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$		70		250		500		1000	
	$C_n(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$C_n(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$C_n(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$C_n(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$C_n(\text{NO}_3^-), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
20	0.6	0.124	6.7	0.112	11.3	0.105	26.2	0.098		
40	2.0	0.122	6.8	0.114	21.2	0.104	38.4	0.096		
60	3.5	0.120	19.3	0.118	25.6	0.103	48.5	0.093		
80	4.7	0.119	19.4	0.121	41.0	0.097	83.4	0.090		
90	5.4	0.117	20.0	0.125	44.6	0.094	101.0	0.085		

содержание последних в пермеате увеличивалось от 0.6 до 101.0 мг/дм³. Представленные данные свидетельствуют о том, что методом обратного осмоса низкого давления можно очистить воду от нитрат-ионов до питьевых кондиций (≤ 50.0 мг/дм³ [14]) в интервале $C_{\text{исх}}(\text{NO}_3^-) = 70\text{--}500$ мг/дм³ при значении K пермеата до 90 %, а при $C_{\text{исх}}(\text{NO}_3^-)$ до 1000.0 мг/дм³ – при K до 60 %. При $C_{\text{исх}}(\text{NO}_3^-)$ до 70.0 мг/дм³ можно достигнуть их содержания в очищенной воде, равного 4.7 мг/дм³, при значении K пермеата до 80 %, что соответствует токсикологическим показателям безвредности химического состава питьевой воды (5 мг/дм³) нецентрализованного водоснабжения (фасованной и нефасованной) [16]. В этих условиях удельная производительность (J_v) мембраны снижалась от 0.124 до 0.085 м³/(м²·ч) (см. табл. 3). Ухудшение рабочих характеристик мембраны при увеличении значений $C_{\text{исх}}(\text{NO}_3^-)$ и коэффициента отбора пермеата K связаны с увеличением влияния на процесс концентрационной поляризации мембраны.

Изучены также закономерности процесса глубокого концентрирования и очистки растворов нитрат-ионов с получением нитрата калия и нитрата аммония в качестве ценных минеральных удобрений методом электродиализа [24, 25]. Такие исследования необходимы для определения условий переработки растворов нитрат-ионов, которые образовались после очистки воды обратным осмосом. Для проведения исследований были использованы ионообменные мембраны МК-40 и МА-40, а также модельные растворы нитрат-ионов, которые по содержанию соответствовали указанным ретентатам.

Исследования проведены на электродиализном концентраторе-разделителе типа ЭКР, разработанном в ИКХХВ и предназначенном для обессоливания и глубокого концентрирования

растворов при отсутствии образования осадков на ионообменных мембранах [26, 27]. Схема электродиализатора типа ЭКР представлена на рис. 6. В качестве ионообменных использовали мембраны марок МК-40 (катионообменная, К) и МА-40 (анионообменная, А). Площадь каждой мембраны составляла 1 дм², расстояние между мембранами – 1 мм.

Через электродные камеры 1 электродиализатора типа ЭКР последовательно пропускали в режиме рециркуляции раствор NaNO_3 . В камеры обессоливания 2 также в рециркуляционном режиме подавали исходный раствор NaNO_3 , а в камеру 4 – раствор KCl (NH_4Cl). Концентрация электролитов в камерах 2 и 4 были одинаковы (в г/дм³). В рассольные камеры 3 и 5 исходные растворы не подавали, что исключало разбавление рассолов. В эти камеры через мембраны проходила вместе с ионами только вода гидратных оболочек, что обеспечивало высокую концентрацию рассолов.

В процессе электродиализа в камере 3 концентрировался раствор соли NaCl , а в камере 5 – раствор соли KNO_3 (NH_4NO_3). Для устранения утечки тока через коллекторы рассольных камер первый рассол (камера 3) самотеком вытекал из полимерной трубки 6, а второй (камера 5) – из полимерной трубки 7.

В ходе экспериментов определена рабочая плотность тока, оптимальная для осуществления процесса электродиализа. Результаты этих экспериментов, проведенных на модельных растворах солей NaNO_3 и KCl с исходными концентрациями нитрат- и хлорид-ионов по 2.0 г/дм³ на протяжении 50 мин в интервале плотности тока 0.75–1.5 А/дм², свидетельствовали о том, что для хлоридных растворов наблюдалась большая производительность (Q) по рассолу, чем для нитратных. По-видимому, хлорид-ион

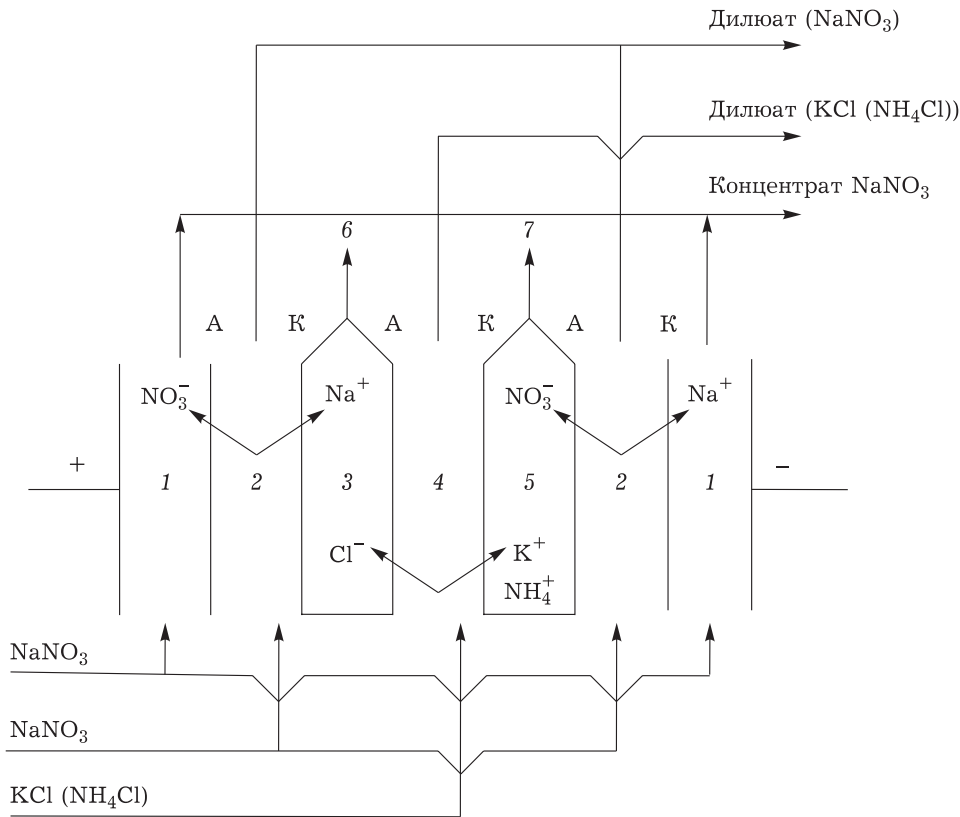


Рис. 6. Схема экспериментального электродиализного концентратора-разделителя типа ЭКР: 1 – электродные камеры; 2 – камера обессоливания NaNO_3 ; 3 – камеры концентрирования NaCl ; 4 – камера обессоливания KCl (NH_4Cl); 5 – камера концентрирования KNO_3 (NH_4NO_3); 6 и 7 – выходы рассолов NaCl и KNO_3 (NH_4NO_3) соответственно; А и К – анионитовая и катионитовая мембраны соответственно.

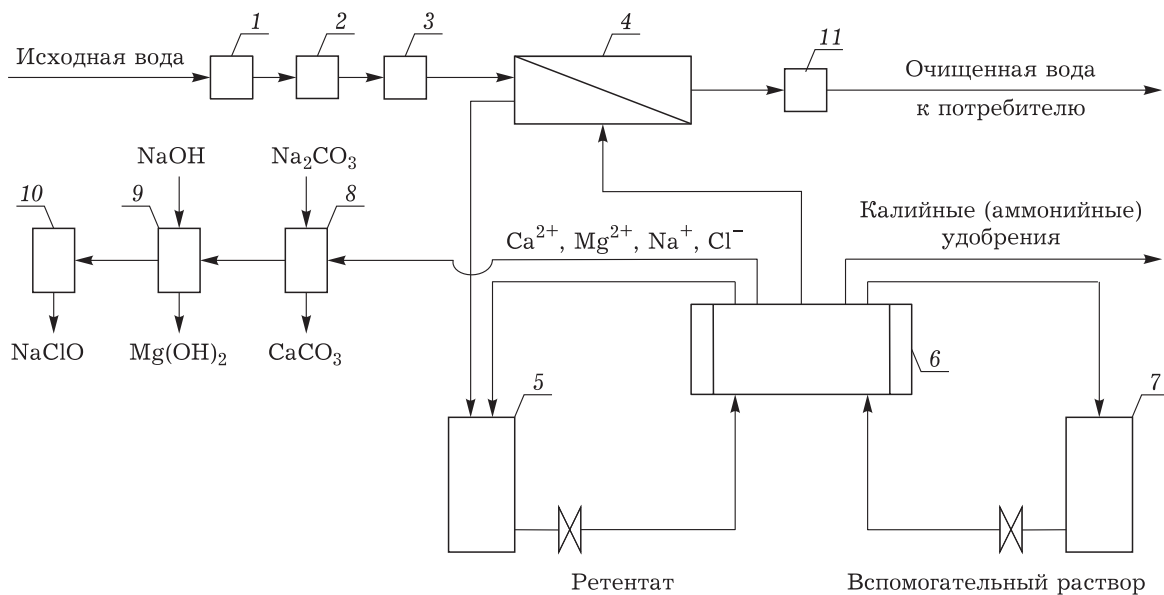


Рис. 7. Принципиальная блок-схема очистки нитратсодержащих вод с переработкой отходов: 1 – угольный фильтр; 2 – ультрафиолетовый аппарат; 3 – микрофильтр; 4 – обратноосмотический аппарат низкого давления; 5 – емкость для ретентата; 6 – электродиализатор-концентратор; 7 – емкость для вспомогательного раствора; 8, 9 – реактор; 10 – электролизер; 11 – узел кондиционирования воды.

переносил больший объем воды в своей гидратной оболочке и тем самым содействовал разбавлению рассола. Более высокое значение выхода по току хлорид-ионов связано с большей их исходной концентрацией (0.056 г-экв/дм^3) по сравнению с исходной концентрацией нитрат-ионов (0.032 г-экв/дм^3). С увеличением плотности тока концентрация ионов NO_3^- и Cl^- в обессоленных растворах уменьшалась в интервале $0.78\text{--}0.13$ и $1.27\text{--}0.78 \text{ г/дм}^3$ соответственно, что вызвано увеличением движущей силы процесса. При плотности тока 1.0 А/дм^2 концентрация NO_3^- в рассоле составляла 138.6 г/дм^3 , при 1.25 А/дм^2 – 150.0 г/дм^3 , а при 1.5 А/дм^2 – 153.0 г/дм^3 . Исходя из полученных результатов, для очистки растворов от нитрат-ионов и их концентрирования методом электролиза была выбрана рабочая плотность тока 1.25 А/дм^2 .

На основании проведенных исследований разработана принципиальная блок-схема комплексной очистки воды от нитрат-ионов обратным осмосом низкого давления, которая включает переработку ретентата электролизом с целью получения питьевой воды и ценных минеральных удобрений [28]. Согласно этой схеме (рис. 7), нитратсодержащую воду последовательно подают на угольный фильтр (1), в ультрафиолетовый аппарат (2) и в микрофильтр (3) для предварительной очистки, соответственно, от органических, биологических, механических и коллоидных примесей. После предварительной очистки вода подается в обратноосмотический аппарат низкого давления (4). В этом аппарате поток воды разделяется на очищенный от нитрат-ионов пермеат, который поступает к потребителю, и обогащенный ими ретентат. С целью дальнейшего концентрирования и выделения нитрата калия (нитрата аммония) в смеси с хлоридом и сульфатом калия (аммония) ретентат из емкости (5) подается в электролизатор типа ЭКР (6), куда одновременно отдельным потоком поступает из емкости (7) вспомогательный раствор хлорида калия (аммония). Полученный концентрированный раствор нитрата калия (нитрата аммония) в смеси с хлоридом и сульфатом калия (аммония) может быть использован как минеральное удобрение.

Другой концентрированный раствор, содержащий Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и Cl^- , поступает вначале в реактор (8) для очистки от Ca^{2+} при помощи Na_2CO_3 , а затем в реактор (9) для осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ благодаря использованию NaOH . Очищенный раствор NaCl применяется для электрохимического получения гипохлорита натрия (10).

Диллюат электродиализной установки направляется в обратноосмотический аппарат для доочистки до необходимой нормы. При этом содержание диллюата должно быть близким к исходной воде, чтобы не усложнять условия работы обратноосмотической установки. Таким образом, в разработанной схеме наиболее эффективно и экономично используются возможности этих процессов: обратным осмосом получают высококачественную питьевую воду и частично концентрированный ретентат, а электролизом – частично обессоленный диллюат и максимально концентрированный рассол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины (ИКХХВ) предложена принципиально новая концепция обеспечения населения питьевой водой высокого качества, связанная с переводом питьевого водоснабжения городов и сел на использование АБУ. Такие установки относительно небольшой производительности ($1\text{--}5 \text{ м}^3/\text{ч}$), которые могут быть установлены в каждом микрорайоне города или в сельских населенных пунктах, должны вырабатывать воду только для питья и приготовления пищи. Высокое качество питьевой воды в этом случае обеспечивается не только отсутствием ее контакта с устаревшими централизованными системами водоснабжения, но и благодаря использованию безхлорной технологии обеззараживания.

Для решения этой задачи в ИКХХВ разработаны автономные мембранные установки по водоподготовке для коллективного и индивидуального пользования с биотестированием и аналитическим контролем. Выбор необходимых методов для очистки воды до требований национальных стандартов качества базируются на гибком блочном принципе, который позволяет варьировать и располагать блоки в зависимости от ее состава.

В этих установках большое внимание уделено предварительной очистке исходной воды. Для ее осуществления предложено использовать микрофльтрационные трубчатые керамические мембраны из глинистых минералов, разработанные в ИКХХВ. Показано, что при фильтровании природных вод под давлением 0.2 МПа этими мембранами практически полностью удалялись частицы, обуславливающие ее мутность; содержание ионов железа и марганца снижа-

лось до норм их ПДК в питьевой воде. Более высокие параметры очистки подземной воды по сравнению с поверхностной обусловлены динамическим модифицированием керамической мембраны гидроксосоединениями Fe (III), находящимися в подземной воде, и стерическим механизмом действия.

Керамическая мембрана, предварительно модифицированная гидроксосоединениями Al (III), которые она практически полностью задерживала согласно стерическому механизму, проявляла высокую задерживающую способность и к фторид-ионам. Это можно объяснить образованием алюмофторидных комплексов и их адсорбцией гидроксидом Al (III). Предложено использовать керамические мембраны для обезфторивания воды до питьевых кондиций при исходной концентрации фторидов до 22.0 мг/дм³, рН_{исх} 6.5–7.0, рабочем давлении 0.8–1.0 МПа, коэффициенте отбора пермеата до 80.0 %, удельной производительности 0.10–0.12 м³/(м²·ч) и концентрации модифицирующей добавки из гидроксосоединений Al (III) 4.0–6.0 мг/дм³.

Высокую задерживающую способность к гидроксосоединениям Al (III) проявляла также лигноцеллюлозная (древесная) мембрана, разработанная в ИКХХВ. Показано, что такая мембрана очищала воду от гидроксосоединений Al (III) до ПДК ионов Al (III) в питьевой воде при их исходной концентрации до 150.0 мг/дм³, рН 6.5–8.1, давлении 1.0 МПа, коэффициенте отбора пермеата до 70 % и удельной производительности мембраны 0.03–0.06 м³/(м²·ч). Для увеличения удельной производительности мембраны разработана методика периодической регенерации мембраны раствором лимонной кислоты.

Проведен комплекс исследований, результаты которых позволили разработать технологическую схему очистки воды от нитрат-ионов до нормы их ПДК в питьевой воде и переработки отходов сочетанием мембранных и других методов очистки воды. Установлено, что при помощи обратноосмотических мембран рулонного элемента TFC-75 F можно очистить воду от нитрат-ионов до нормативных значений в питьевой воде при их исходной концентрации до 500.0 мг/дм³, давлении 1.5 МПа, коэффициенте отбора пермеата до 90 %. Показана возможность глубокого концентрирования ретентата обратного осмоса, содержащего нитраты, и получения из него минерального удобрения при помощи усовершенствованного процесса электродиализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гончарук В.В. Наука о воде. Киев: Наук. думка, 2010. 512 с.
- 2 Гончарук В. В., Байдачний А. В., Кучерук Д. Д., Балакина М. М. Новітні технології й устаткування для отримання високоякісної питної води // Наука та інновації. 2015. Т. 11, № 1. С. 86–91.
- 3 Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В. В. Гончарука. Киев: Наук. Думка, 2005. 400 с.
- 4 Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
- 5 Первов А. Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: МГСУ: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2009. 232 с.
- 6 Хожаинов Ю. М. Комплексные технологические схемы электродиализного обессоливания и концентрирования промышленных и природных вод // Хим. пром-сть. 1995. № 9. С. 518–523.
- 7 Пилат Б. В. Основы электродиализа. М.: Аввалон, 2004. 456 с.
- 8 Технічні умови ТУ У 29.2-05417348-014:2014 «Мембрани керамічні «Керама»». Київ, 2015. 17 с.
- 9 Schoder K., Schiller C. Einsatz einer CORNING Ultrafiltrationsmembran zur Aufbereitung von Kuhlsmierstoffen und Emulsionen // Filtr. und Separ. 2002. Vol. 16, No. 4. P. 182–183.
- 10 Pizzichini M., Russo D., Di Meo C. D. Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop // Desalination. 2005. Vol. 178, No. 1-3. P. 351–359.
- 11 Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., Балакина М. Н., Дульнева Т. Ю. Очистка воды баромембранными методами на керамических мембранах // Химия и технология воды. 2009. Т. 31, № 6. С. 688–702.
- 12 Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 464 с.
- 13 Гончарук В. В., Дульнева Т. Ю., Кучерук Д. Д., Баранов А. И. Очистка природных вод керамическими микрофильтрационными мембранами из глинистых минералов // Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 3. С. 292–299.
- 14 ДСанПІН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми і правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Наказ МОЗ України від 12.05.2010 р., № 400. 45 с.
- 15 Дульнева Т. Ю., Деремешко Л. А., Кучерук Д. Д., Гончарук В. В. Обесфторивание воды модифицированными керамическими мембранами из глинистых минералов // Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 5. С. 470–478.
- 16 ДСТУ 7525: 2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 26 с.
- 17 Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: Изд.-полигр. центр Молдав. госуниверситета, 2003. 415 с.
- 18 Пат. RU 2544654 С2, 2015.
- 19 Sens M. L., Emmendoerfer M. L., Muller L. C. Water filtration through wood with helical cross-flow // Desalination and Water Treatment. 2015. Vol. 53, No. 1. P. 15–26.
- 20 Дульнева Т. Ю., Деремешко Л. А., Билык Ю. С., Кучерук Д. Д., Гончарук В. В. Очистка воды от алюминия древесной мембраной // Химия и технология воды. 2018. Т. 40, № 4. С. 453–462.

- 21 Пилипенко А. Т., Фалендыш Н. Ф., Пархоменко Е. П. Состояние алюминия в водных растворах // *Химия и технология воды*. 1982. Т. 4, № 2. С. 135–150.
- 22 Гончарук В. В., Балакина М. М., Осипенко В. О., Кучерук Д. Д., Швиденко В. З. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту // *Допов. Нац. акад. наук України*. 2010. № 3. С. 194–199.
- 23 Гончарук В. В., Осипенко В. О., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления // *Химия и технология воды*. 2013. Т. 35, № 2. С. 125–131.
- 24 Осипенко В. О., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д., Гончарук В. В. Очистка воды от нитратов с глубоким их концентрированием методом электродиализа // *Химия и технология воды*. 2014. Т. 36, № 2. С. 138–144.
- 25 Осипенко В. О., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. Электродиализная очистка солоноватых вод от нитратов с получением аммонийных удобрений // *Химия и технология воды*. 2015. Т. 37, № 1. С. 75–84.
- 26 UA Pat. 95026, 2011.
- 27 UA Pat. 97302, 2012.
- 28 UA Pat. 105563, 2014.