



УДК 544.725.7[628.316.12:547.233.4]

**М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро,  
М. В. Александров, академік НАН України В. В. Гончарук**

### **Очищення стічних вод від амонійних сполук**

*Досліджено процес очищення амонієвмісних вод зворотним осмосом низького тиску із застосуванням мембрани ESPA-1. Показано, що процес ефективний при прийнятному виході пермеату (~70%) лише до вмісту амонію у вихідній воді близько 400 мг/дм<sup>3</sup>. Визначено робочі характеристики мембрани.*

Амонієвмісні стічні води підлягають ретельному очищенню, оскільки являють собою серйозну загрозу для підземних і поверхневих вод внаслідок здатності забруднюючих речовин переноситися на величезні відстані від місць скидання [1, 2]. Так, наприклад, вміст амонійного азоту у воді багатьох підземних і поверхневих джерел на території Львівської області перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) для питної води в 5–12 разів [3]. потрапляючи в природні водойми, сполуки амонію стимулюють їх евтрофікацію, яка згубно діє на гідробіонтів [4, 5]. Для людини небезпека амонійних сполук криється в їх здатності трансформуватися в організмі у нітрати та нітрити [4]. Навіть амонієвмісні води, що надходять до міської каналізаційної системи, повинні задовольняти певні вимоги для запобігання змін параметрів технологічного процесу біологічного очищення стічних вод, оскільки азот — компонент матеріалу клітин мікроорганізмів [6].

Амонійні сполуки містяться у поверхневих стоках із сільгоспугідь, де використовуються амонійні добрива, в стічних водах тваринницьких комплексів, підприємств хімічної, коксохімічної, азотно-тукової й інших галузей промисловості, комунальних стічних водах і в дренажних водах полігонів депонування твердих побутових відходів [1, 2, 4, 6, 7].

Серед методів очищення амонієвмісних вод відомі такі: біологічна нітрифікація-денітрифікація, аерація повітрям, іонний обмін на кліноптилоліті, хлорування, озонування, електрохімічне окиснення [8, 9], але кожен з них має свої недоліки. Згадується також зворотний осмос [9].

Останніми часом все більшого поширення набуває так званий зворотний осмос низького тиску, при якому енергетичні витрати значно менші [10]. Величезна різноманітність зворотноосмотичних мембран збагатилася новим їх класом — мембранами низького тиску, до яких належать, зокрема, і мембрани марки ESPA-1 (Co ND HYDRANAUTICS, США) — світовий лідер серед високопродуктивних поліамідних мембран такого типу [11].

© М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, М. В. Александров, В. В. Гончарук, 2013

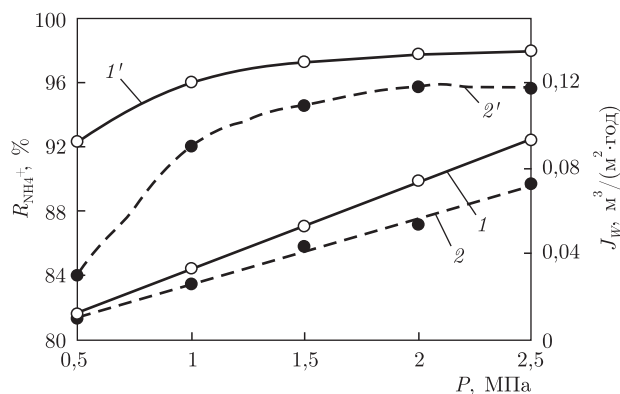


Рис. 1. Вплив тиску на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (криві 1, 2) і її затримуючу здатність за іонами  $\text{NH}_4^+$  (криві 1', 2') при вихідному вмісті іонів  $\text{NH}_4^+$  100 (криві 1, 1') і 1000 (криві 2, 2')  $\text{мг/дм}^3$

Зважаючи на надзвичайну актуальність проблеми очищення вод, що містять сполуки амонію, за мету дослідження було обране визначення можливостей зворотного осмосу низького тиску з використанням мембрани марки ESPA-1 при вилученні іонів  $\text{NH}_4^+$  із забруднених стічних вод.

Характеристики зазначеної мембрани досліджувалися в інтервалі вихідних концентрацій іонів  $\text{NH}_4^+$  від 100 до 1000  $\text{мг/дм}^3$  у лабораторній комірці тупікового типу з перемішуванням при  $\text{Re} = 7100$ . Перед проведенням досліджень мембрана опресовувалася фільтруванням дистильованої води під тиском 2,5 МПа до постійних значень питомої продуктивності. Вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  у вихідній й очищеній воді (пермеаті) визначався фотометруванням з реактивом Неслера [12].

Тиск ( $P$ ) — рушійна сила баромембранних процесів, одним з яких є зворотний осмос. Він визначає такі важливі технологічні макрохарактеристики мембрани, як ефективний водний потік (проникність мембрани, або її питома продуктивність  $J_w$ ) і затримуюча здатність ( $R$ ), яка завжди абсолютно конкретна для визначеної мембрани та визначеної речовини.

Для вибору робочого тиску досліджувався вплив тиску на питому продуктивність і затримуючу здатність мембрани відносно іонів амонію ( $R_{\text{NH}_4^+}$ ) при їх вихідному вмісті ( $C_{\text{NH}_4^+}$ ) 100 і 1000  $\text{мг/дм}^3$ . Результати цих досліджень наведені на рис. 1.

В інтервалі значень тиску від 0,5 до 2,5 МПа в обох випадках питома продуктивність мембрани зростає за лінійною залежністю — від 0,0117 до 0,0929  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при вихідній концентрації амонію 100  $\text{мг/дм}^3$  (див. криву 1 на рис. 1) і від 0,0095 до 0,0724  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при вмісті амонію 1000  $\text{мг/дм}^3$  (див. криву 2 на рис. 1). Лінійна залежність  $J_w$  від  $P$  свідчить про відсутність усадочних і концентраційних явищ за умов проведення експерименту.

Затримуюча здатність мембрани при  $P = 0,5$  МПа і вихідному вмісті іонів  $\text{NH}_4^+$  ( $C_{\text{вих}}$ ) 100  $\text{мг/дм}^3$  дорівнює 92,3, при вмісті 1000  $\text{мг/дм}^3$  — 84,0%. З підвищенням тиску в обох випадках спостерігається збільшення  $R_{\text{NH}_4^+}$ , і в інтервалі значень  $P$  1,5–2,0 МПа досягаються практично постійні її значення — в першому випадку  $\sim 98$ , у другому —  $\sim 95\%$  (див. криві 1' і 2' на рис. 1).

Одержані результати показують, що при очищенні амонієвмісних вод мембраною ESPA-1 за робочий може бути обраний тиск 1,5–2,0 МПа, оскільки подальше його зростання не приводить до збільшення  $R_{\text{NH}_4^+}$ , тоді як чим менший тиск, тим нижчі енергетичні витрати на проведення процесу та простіше технологічне обладнання.

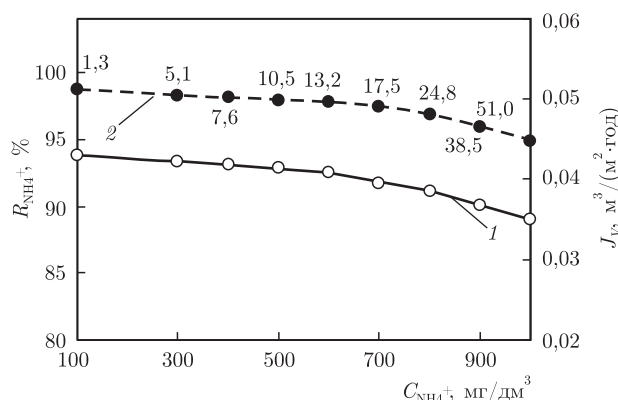


Рис. 2. Вплив вихідного вмісту іонів  $\text{NH}_4^+$  на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (крива 1) й її затримуючу здатність за іонами  $\text{NH}_4^+$  (крива 2) при  $P = 1,5$  МПа. Біля відповідних значень  $R \text{ NH}_4^+$  вказано вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  (мг/дм<sup>3</sup>) в пермеаті

При збільшенні вихідного вмісту іонів  $\text{NH}_4^+$  питома продуктивність мембрани в діапазоні їх концентрацій 100–800 мг/дм<sup>3</sup> повільно знижується від 0,0430 до 0,0386 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год), надалі падіння  $J_W$  відбувається дещо інтенсивніше і при  $C \text{ NH}_4^+ = 1000$  мг/дм<sup>3</sup>  $J_W$  дорівнює 0,0350 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год), що становить 18% від вихідної (див. криву 1 на рис. 2). Така залежність  $J_W$  від  $C \text{ NH}_4^+$  пояснюється зростанням осмотичного тиску, що знижує ефективний діючий тиск і тим самим — питому продуктивність.

Затримуюча здатність мембрани по відношенню до іонів  $\text{NH}_4^+$  в інтервалі їх концентрацій 100–600 мг/дм<sup>3</sup> залишається практично постійною і становить ~98%. З подальшим підвищенням вмісту  $\text{NH}_4^+$   $R \text{ NH}_4^+$  починає помітно знижуватись і при  $C \text{ NH}_4^+ = 1000$  мг/дм<sup>3</sup>  $R \text{ NH}_4^+ = 94,9\%$  (див. криву 2 на рис. 2). Зниження  $R \text{ NH}_4^+$  викликане зростанням потоку іонів  $\text{NH}_4^+$  через мембрану. Внаслідок збільшення  $C \text{ NH}_4^+$  і погіршення  $R \text{ NH}_4^+$  підвищується вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  у пермеаті (див. рис. 2), і при  $C \text{ NH}_4^+ \geq 810$  мг/дм<sup>3</sup> він починає перевищувати ГДК на скидання стічних вод у міську каналізацію (20 мг/дм<sup>3</sup> амонійного азоту, або 25,97 мг/дм<sup>3</sup> за іонами  $\text{NH}_4^+$ ).

Дослідження впливу відбору пермеату (конверсії  $k$ ) на характеристики мембрани дозволяє уточнити межу придатності досліджуваної мембрани для очищення амонієвмісних вод. Питома продуктивність мембрани при всіх досліджених вихідних концентраціях іонів  $\text{NH}_4^+$  не зазнає істотних змін (див. криві 1–4 на рис. 3). При цьому затримуюча здатність мембрани відносно іонів  $\text{NH}_4^+$  зі збільшенням кількості відібраного пермеату помітно знижується (див. криві 1'–4' на рис. 3), що призводить до зростання концентрації іонів  $\text{NH}_4^+$  у пермеаті, значення якої наведені в табл. 1. З одержаних даних випливає важливий висновок: очищення амонієвмісних вод зворотньоосмотичною мембраною низького ти-

Таблиця 1. Залежність вмісту іонів  $\text{NH}_4^+$  у пермеаті від його відбору при  $P = 1,5$  МПа

Показник	$C \text{ NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	$k$ , %						
		20	30	40	50	60	70	80
Вміст іонів $\text{NH}_4^+$ у пермеаті, мг/дм <sup>3</sup>	300	5,1	8,1	11,1	11,4	12,9	18,3	<b>27,9</b>
	400	7,6	8,4	8,8	9,6	12,0	20,0	<b>32,4</b>
	500	10,5	18,4	<b>28,5</b>	<b>30,0</b>	<b>35,2</b>	<b>42,5</b>	<b>58,0</b>
	700	17,5	<b>38,5</b>	<b>43,4</b>	<b>46,9</b>	<b>59,5</b>	<b>70,7</b>	<b>88,2</b>

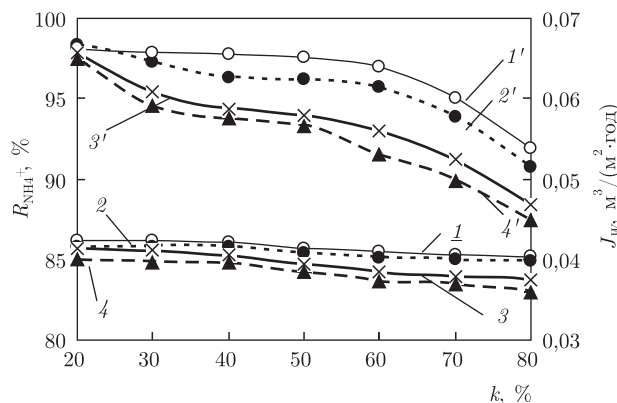


Рис. 3. Вплив конверсії пермеату на питому продуктивність мембрани ESPA-1 (криві 1–4) й її затримуючу здатність за іонами  $\text{NH}_4^+$  (криві 1'–4') при вихідному вмісті іонів  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ): 300 (криві 1, 1'), 400 (криві 2, 2'), 500 (криві 3, 3') і 700 (криві 4, 4') при  $P = 1,5$  МПа

ску ESPA-1 при прийнятному виході пермеату ( $>70\%$ ) можливе лише до вмісту амонію у вихідній воді  $\leq 400$   $\text{мг}/\text{дм}^3$ . При більших вихідних концентраціях амонію зазначена мембрана неефективна – при  $C \text{NH}_4^+ = 500$   $\text{мг}/\text{дм}^3$  очищення можливе до  $k = 37\%$ , при  $C \text{NH}_4^+ = 700$   $\text{мг}/\text{дм}^3$  – до  $k = \sim 24\%$ . Отже, при  $C \text{NH}_4^+ \geq 400$   $\text{мг}/\text{дм}^3$  зворотному осмосу має передувати інший процес, здатний істотно знизити вміст іонів  $\text{NH}_4^+$ , наприклад, реагентний з одержанням струвіту – цінного мінерального добрива [13].

Оскільки у лужному середовищі частина іонів амонію існує в формі вільного аміаку, очевидна необхідність вивчення залежності  $J_w$  і  $R_{\text{NH}_4^+}$  мембрани ESPA-1 від рН вихідних розчинів. Результати дослідження робочих характеристик мембрани в інтервалі значень рН від 4 до 10 наведені на рис. 4. Значення питомої продуктивності мембрани при всіх досліджених значеннях рН для обох вихідних концентрацій амонію відносно стабільні (див. криві 1, 2 на рис. 4, а). На відміну від  $J_w$ , затримуюча здатність мембрани після досягнення рН 8 починає різко погіршуватися (див. криві 1', 2' на рис. 4, а), що спричиняє зростання кількості іонів  $\text{NH}_4^+$  у пермеаті.

Виявлена залежність пояснюється збільшенням кількості аміаку при значеннях рН  $> 7$ . За даними [12], відсотковий вміст вільного аміаку в розчинах залежно від їх рН відображається кривою 3 (див. рис. 4, б). За нашими розрахунками, згідно з цією залежністю, кількість аміаку при  $C \text{NH}_4^+ = 1000$   $\text{мг}/\text{дм}^3$  при рН 7 становить 5,3, при рН 8 – вже 51,0, при рН 9 – 348 і при рН 10 – 845  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Відповідно зменшується вміст  $\text{NH}_4^+$  іонів (див. криві 4, 4' на рис. 4, в). Тобто вже при рН 8 у розчині міститься приблизно на порядок більше аміаку, ніж при нейтральних рН, який набагато краще проходить крізь зворотноосмотичну мембрану та розчиняється в пермеаті. Ці розрахунки та висновки ілюструє залежність рН пермеату від рН вихідної води (див. криву 5 на рис. 4, в).

Таким чином, проведені дослідження показали, що зворотний осмос низького тиску з використанням мембрани ESPA-1 проявляє високу ефективність при очищенні стічних вод від амонійних сполук за умов їх вихідного вмісту до 400  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . При їх більших вихідних концентраціях зворотному осмосу повинен передувати інший процес, який здатний істотно знизити вміст іонів  $\text{NH}_4^+$ , наприклад, реагентний з одержанням мінерального добрива. Очищення доцільно здійснювати при робочому тиску 1,5–2,0 МПа, виході пермеату  $\sim 70\%$  в інтервалі рН 4–8.

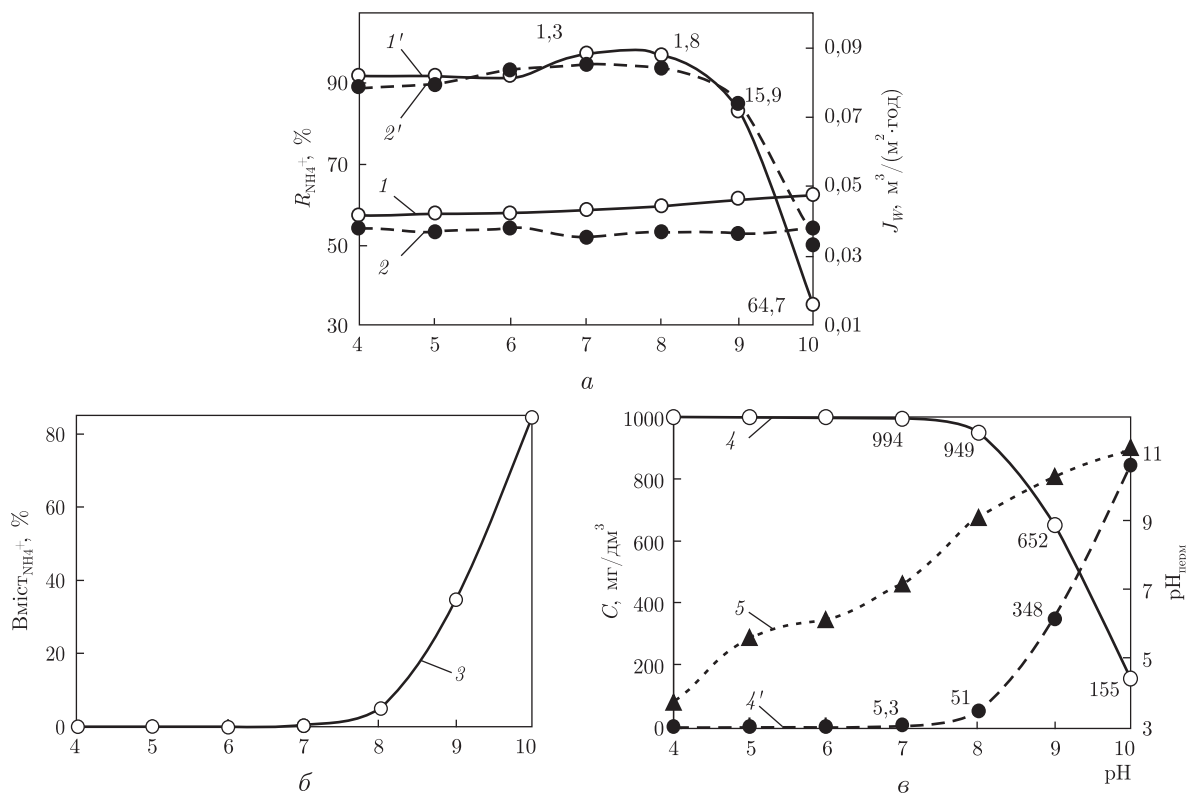


Рис. 4. Вплив рН вихідних розчинів концентрацією 100 (криві 1, 1') і 1000 (криві 2, 2') мг/дм<sup>3</sup> на питому продуктивність (криві 1, 2) і затримуючу здатність мембрани ESPA-1 за іонами  $NH_4^+$  (криві 1', 2') при  $P = 1,5$  МПа (а) (біля відповідних значень  $R_{NH_4^+}$  вказано вміст іонів  $NH_4^+$  (мг/дм<sup>3</sup>) в пермеаті); кількісний відсоток вільного аміаку залежно від рН середовища (крива 3) (б); кількість іонів  $NH_4^+$  (крива 4) і вільного аміаку (крива 4') у водному розчині концентрацією 1000 мг/дм<sup>3</sup> за іонами  $NH_4^+$ , а також рН пермеату залежно від рН вихідної води (крива 5) (в)

1. Акинин Н. И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения. – Долгопрудный: ИД “Интеллект”, 2011. – 312 с.
2. Химия окружающей среды / Под ред. Т. И. Хаханиной. – Москва: Высш. образование, 2009. – 130 с.
3. Сакалова Г. В., Чорномаз Н. Ю., Мальований М. С. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти // Хім. промисловість України. – 2010. – № 6. – С. 15–18.
4. Астафьева Л. С. Экологическая химия. – Москва: ИЦ “Академия”. 2006. – 224 с.
5. Воронов Ю. В., Алексеев Е. В., Саломеев В. П. Водоотведение. – Москва: ИНФРА-М, 2012. – 415 с.
6. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – Москва: ФОРУ ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
7. Ивчатов А. Л., Малов В. И. Химия и микробиология воды. – Москва: ИНФРА-М, 2006. – 218 с.
8. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен И., Арван Э. Очистка сточных вод. – Москва: Мир, 2006. – 480 с.
9. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. – Москва: АСВ, 2002. – 704 с.
10. Ozaki H., Li H. Rejection of organic compound by ultra-low pressure osmosis membrane // Water Research, 2002. – 36. – P. 123–130.
11. Мембранные элементы серии ESPA. – Каталог Со HYDRANAUTICS, 2000. – 8 с.
12. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. И. Методы исследования качества воды водоемов. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.

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

Надійшло до редакції 09.10.2012

**М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук, З. Н. Шкавро, М. В. Александров,**  
академик НАН Украины **В. В. Гончарук**

### **Очистка сточных вод от аммонийных соединений**

*Исследован процесс очистки аммониесодержащих вод обратным осмосом низкого давления с применением мембраны ESPA-1. Показано, что процесс эффективен при приемлемом выходе пермеата (~70%) только до содержания аммония в исходной воде около 400 мг/дм<sup>3</sup>. Определены рабочие характеристики мембраны.*

**M. N. Balakina, D. D. Kucheruk, Z. N. Shkavro, M. V. Alexandrov,**  
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk**

### **The purification of wastewater from ammonium compounds**

*The process of purification of ammonium-containing waters by low-pressure reverse osmosis using the membrane ESPA-1 is investigated. It is shown that the process is effective with an acceptable outlet permeate (~70%) only to the content of ammonia in the source water near 400 mg/dm<sup>3</sup>. The performances of the membrane are determined.*