

## ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН НА ЕФЕКТИВНІСТЬ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРАТІВ

О.Д. Кочкодан\*, В.М. Кочкодан\*\*, кандидати хімічних наук

\*Національний університет біоресурсів і природокористування України

\*\*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

Досліджено процес видалення нітратів із модельних водних розчинів та природної води методом нанофільтрації з використанням полімерних мембран різної хімічної природи. Встановлено, що ефективність затримування нітрат-йонів та продуктивність мембранного процесу суттєво залежить від хімічної природи та  $\xi$ -потенціалу мембран.

**Вступ.** Забруднення природних вод нітратами є глобальною проблемою, оскільки становить серйозну небезпеку для здоров'я людини [1]. Вміст нітратів у питній воді регламентується вимогами нормативних документів і, за рекомендацією Всесвітньої організації охорони здоров'я, не повинен перевищувати 50 мг/дм<sup>3</sup> [2].

Очищення води від нітратів ускладнюється тим, що це стабільні і добре розчинні йони з низькою здатністю до співсаджень або адсорбції. Для вилучення нітратів з води запропоновано такі методи як йонний обмін, електродіаліз, адсорбція на різних матеріалах, електрохімічне і каталітичне відновлення [3,4], однак кожен з них має свої недоліки. Наприклад, йонний обмін є недостатньо селективним, оскільки одночасно з нітратами, йонообмінним матеріалом поглинаються сульфати, хлориди та інші аніони. Крім того, необхід-

на періодична регенерація йоніту та утилізація відпрацьованих регенераційних розчинів. Недоліком електрохімічного відновлення нітратів є утворення, крім вільного азоту, також різних нітрогенвмісних сполук. Отруєння каталізатора та утворення побічних продуктів каталітичного розкладу – проблеми каталітичного відновлення нітратів. Тому актуальне завдання – це пошук нових ефективних методів очищення води від нітратів. У цьому плані перспективним є метод нанофільтрації [5]. Аналіз літературних джерел показує, що детального дослідження потребує вплив фізико-хімічних властивостей мембран на ефективність процесу вилучення нітратів із води.

Метою роботи було вивчення впливу хімічної природи та  $\xi$ -потенціалу полімерних нанофільтраційних мембран на ефективність вилучення нітрат-йонів із модельних розчинів та природних вод.



**Експериментальна частина.** Експерименти проводили в циліндричній лабораторній комірці непроточного типу об'ємом 250 см<sup>3</sup> та площею мембрани 38,47 см<sup>2</sup>. Робочий тиск у комірці створювали в межах 1,0–1,4 МПа за допомогою балона зі стисненим азотом.

Використовували нанофільтраційні мембрани ОПМН-П ("Владипор", Росія), BE та NE-70 (Saehan, Корея). Ці мембрани є композиційними полімерними мембранами різної хімічної природи, які складаються з тонкого полісульфонамідного (мембрана ОПМН-П), ароматичного поліамідного (мембрана BE) та аліфатичного поліамідного (мембрана NE-70) шару, нанесеного на пористу поліефірну основу.

Коефіцієнт затримування нітрат-йонів мембраною (R, %) визначали за формулою:

$$R = (1 - C_n / C_0) \times 100\%,$$

де  $C_n$  та  $C_0$  — відповідно концентрації нітрат-йонів у пермеаті (розчині, що пройшов через мембрану) та початкової розчині, який подається в мембранну комірку.

Продуктивність мембран розраховували за формулою:

$$I_0 = \Delta q / S \times \Delta \tau,$$

де  $\Delta q$  — об'єм пермеату (м<sup>3</sup>), що пройшов крізь мембрану площею  $S$  (м<sup>2</sup>) за інтервал часу  $\Delta \tau$  (год).

Експерименти проводили з модельними водними розчинами нітрат-йонів з концентрацією 50 мг/л. Для приготування розчинів використовували калій нітрат. Окрему серію експериментів було проведено з природною водою такого хімічного складу: рН — 7,3; загальна твердість — 16,5 мг-екв/л; концентрація кальцію — 162 мг/л, магнію — 102 мг/л, нітратів — 351 мг/л, сульфатів — 64 мг/л, хлоридів — 55 мг/л, карбонатів — 622 мг/л; перманганатна окиснюваність — 0,5 мг О<sub>2</sub>/л.

Концентрацію нітрат-йонів визначали нітратоаналізатором "рХ — 150.1", значення рН — рН-метром "И-160 М". рН розчинів регулювали за допомогою 0,1 NaOH та Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$\xi$ -потенціал мембран, що є електричним потенціалом на поверхні розділу фаз між розчином та мембраною, вимірювали за допомогою електрохімічного аналізатора поверхні ЕКА (Anton Paar, Австрія). Для цього 0,01 М розчин KCl прокачували через спеціальну вимірювальну комірку, що складається з двох зразків досліджуваної мембрани розміром 76×26 мм та гумової прокладки між ними. Потенціал протікання вимірювали за допомогою двох платинових електродів.

В основі розрахунку  $\xi$ -потенціалу лежить рівняння Гельмольця-Смолуховського [6]:

$$\zeta = \frac{\Delta E \mu k}{\Delta P \varepsilon_0 \varepsilon_r},$$

де  $\Delta E$  — потенціал протікання;  $\Delta P$  — трансмембранний тиск;  $\mu$  — в'язкість розчину;  $k$  — кондуктивність електроліту в порах мембрани;  $\varepsilon_0$  та  $\varepsilon_r$  — діелектрична проникність у вакуумі та воді за 25 °С відповідно.

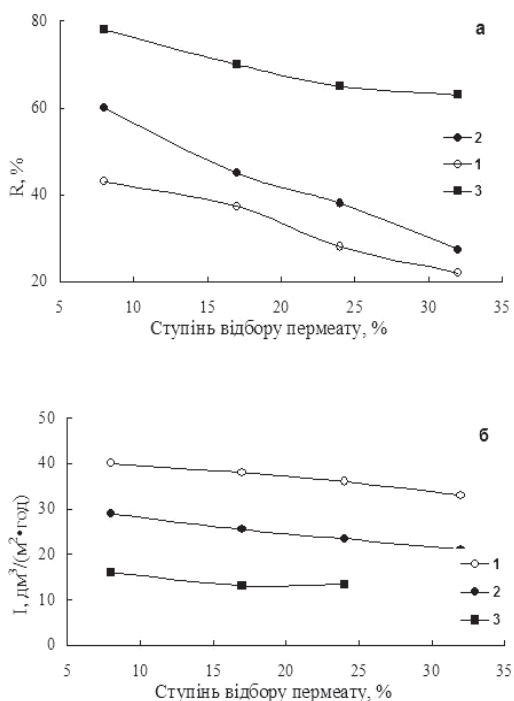
**Результати експерименту та їх обговорення.** Залежність коефіцієнтів затримування нітрат-йонів та продуктивності мембран від ступеню відбору пермеату при фільтруванні розчинів нітратів через мембрану ОПМН-П наведено на рис. 1а,б.

Як видно з рис. 1а, коефіцієнт затримування нітратів мембраною зменшується зі зростанням ступеня відбору пермеату, що пройшов крізь мембрану. Така залежність пояснюється збільшенням концентрації нітрат-йонів у процесі фільтрування біля поверхні мембрани, що посилює вплив концентраційної поляризації і призводить до зменшення коефіцієнту затримування нітрат-йонів [5]. Зростан-

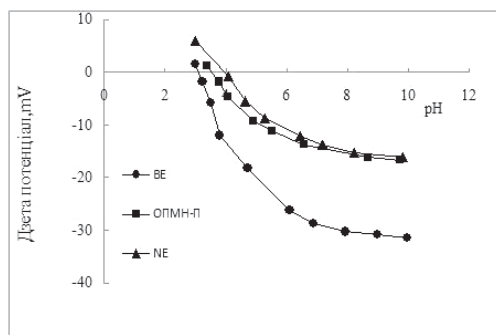
ня концентраційної поляризації з підвищенням ступеню відбору пермеату також (рис.1б) зменшує продуктивність мембран.

Залежність величини  $\xi$ -потенціалу мембран від значення рН водних розчинів зображено на рис. 2, з якого видно що усі досліджувані мембрани є позитивно зарядженими за низьких рН і мають значний негативний заряд за високих рН. Одержані дані можна пояснити хімічною природою полімерів, з яких виготовлено мембрани. Відомо, що при одержанні мембран за допомогою міжфазової полімеризації відповідних мономерів на їх поверхні присутні карбоксильні та амінні групи. Оскільки карбоксильні групи не дисоціюють за низьких рН, а аміногрупи здатні до протонування в цих умовах, то досліджувані мембрани в кислому середовищі набувають позитивного заряду. Відмінність між  $\xi$ -потенціалами для різних мембран можна пояснити різною кількістю функціональних груп на їх поверхні через використання різних мономерів у процесі одержання мембран. Точки нульового заряду мембран або їх ізоелектричні точки (значення рН, за яких заряд мембрани дорівнює нулю) також відрізняються. Мембрана ВЕ в лужному середовищі має найбільший негативний заряд поверхні – 32 мВ, а її ізоелектрична точка найнижча і становить 3.0.

Результати досліджень показали, що коефіцієнт затримування нітратів мембранами збільшується при зростанні рН. Така залежність, очевидно, пояснюється електрохімічним механізмом мембранного затримування. При збільшенні рН заряд поверхні мембрани ОПМН-П змінюється від позитивного до негативного. Це зумовлено тим, що активний шар полісульфонамідної мембрани містить карбоксильні та амінні групи, які здатні до дисоціації і



**Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримування нітрат-йонів (а) та продуктивності мембран (б) від ступеня відбору пермеату при фільтруванні розчинів з концентрацією нітратів 50 мг/л через мембрану ОПМН-П за різних рН: 3,6 (1); 6 (2); 10,3 (3)**



**Рис. 2. Залежність  $\xi$ -потенціалу мембран від величини рН водних розчинів**

залежно від рН розчину набувають позитивного чи негативного заряду. В лужному середовищі поверхня мембра-



ни заряджена негативно завдяки дисоціації карбоксильних груп, а в кислому середовищі - позитивно внаслідок протонізації аміних груп. Тому при фільтруванні лужного водного розчину затримування нітрат-йонів значно зростає внаслідок їх електрохімічного відштовхування від однойменно зарядженої поверхні мембрани.

На рис. 3 показано залежність коефіцієнта затримування нітрат-йонів та продуктивності досліджуваних мембран від ступеня відбору пермеату при фільтруванні природної води. Як видно із рис. 2 найкраще затримує нітрат-йони (80–90%) у нейтральному середовищі мембрана ВЕ. Мембрана ОПМН-П в цих умовах затримує нітрати на 65–78%, а найменше затримування (40–45%) має мембрана НЕ. Ці дані узгоджуються з величинами  $\xi$ -потенціалів мембран (див. рис. 2). Значення  $\xi$ -потенціалів для мембран зменшуються в ряду ВЕ ОПМН-П НЕ. Отже, чим вищий негативний заряд поверхні мембран, тим краще вона затримує нітрат-йони.

При очищенні природної води, як і для модельних розчинів, продуктивність мембран зменшується з підвищенням ступеню відбору пермеату (рис. 3 б). Варто зазначити, що найвищу продуктивність, як і коефіцієнт затримування, має мембрана ВЕ внаслідок найбільшого значення  $\xi$ -потенціалу. Очевидно через електрохімічне відштовхування однойменно заряджених полімерних макромолекул в активному шарі цієї мембрани, розмір пор в ньому збільшується, що призводить до зростання трансмембранного потоку через мембрану [6]. Коли порівняти продуктивності різних мембран (рис. 3 б) з їх  $\xi$ -потенціалами (рис. 2), то можна припустити, що чим вищий  $\xi$ -потенціал мембрани, тим сильніше ви-

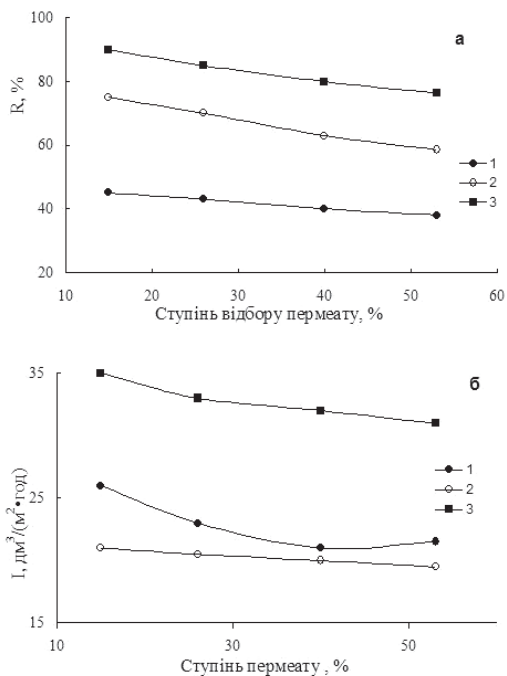


Рис. 3. Залежність коефіцієнту затримування нітратів (а) та продуктивності (б) від ступеня відбору пермеату при фільтруванні природної води через мембрани НЕ (1), ОПМН-П (2) та ВЕ (3). рН = 6

являється переорієнтація полімерних макромолекул в активному шарі й це впливає на продуктивність мембран.

### Висновки

Коефіцієнти затримування та ефективність мембранного очищення води від нітратів за допомогою нанофільтраційних мембран залежать від хімічної природи мембран та  $\xi$ -потенціалу їх поверхні.

Ефективність очищення води від нітратів для досліджуваних мембран зростає у ряду ВЕ ОПМН-П НЕ. Ці залежності корелюють з величинами  $\xi$ -потенціалів мембран і свідчать про електрохімічний механізм мембранного затримування нітрат-йонів.

## Література

1. Bernard N.T., Kerie H.J., Barbara C.R. Probability of Nitrate Contamination of Recently Recharged Groundwaters in the Conterminous United States // Environ. Sci. Tech. — 2002. — 36, №10. — P. 2138–2145.
2. Shrimali M., Singh K.P. New methods of nitrate removal from water // Environ. Pollut. — 2001. — 112, №3. — P. 351–359.
3. Митченко Т.Е., Макарова Н.В. Проблемы качества питьевой воды в Украине // Вода і водоочисні технології. — 2001. — №1. — С. 22–23.
4. . Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. — К.: Лібра, 2000. — 552 с.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. — 513с.
6. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. — NY: Jonh Wiley & Sons; 2004. — 504 p.

## АННОТАЦІЯ

**Кочкодан О.Д., Кочкодан В.М.** Влияние физико-химических свойств полимерных мембран на эффективность нанофильтрационной очистки воды от нитратов // Биоресурсы и природопользование. — 2014. — 6, № 3–4. — С. 58–62.

Исследован процесс удаления нитратов из модельных растворов и природной воды методом нанофильтрации с использованием полимерных мембран разной химической природы. Установлено, что эффективность задержки нитрат-ионов и производительность мембранного процесса существенно зависят от химической природы и  $\xi$ -потенциала мембран.

## SUMMARY

**O. Kochkodan, V. Kochkodan.** Effect of physico-chemical properties of nanofiltration membranes on nitrate removal from water // Biological Resources and Nature Management. — 2014. — 6, № 3–4. — P. 58–62.

The process of nitrate removal from model aqueous solutions and natural water by nanofiltration using polymer membranes of different chemical nature has been studied. It was found that efficiency of membrane retention and water purification essentially depend on membrane chemical nature and  $\xi$ -potential.