

ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ ІЗ ВОДИ В ПРОЦЕСАХ МЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ

Мельник Л.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
м. Київ, Україна
lumel2903@gmail.com

Суттєве зменшення запасів прісної води, що спостерігається в наш час у різних регіонах світу і обумовлюється глобальним потеплінням, призводить до загострення проблем з питною водою викликає зростання масштабів використання для питного водопостачання альтернативних джерел – солонуватих підземних, морських вод та навіть шахтних вод [1]. Ефективне очищення даного типу вод до якості питної у багатьох випадках може бути забезпечене лише використанням мембранних методів опріснення (зворотний осмос, нанофільтрація, електродіаліз) [2, 3].

Успішне вирішення завдань в галузі мембранного опріснення тісно пов'язане з розвитком наукових досліджень по вивченню поведінки в процесах мембранної обробки ряду мікрокомпонентів, які часто входять до складу як природних так і шахтних вод (арсен, бор, фтор, бром, радіонукліди та ін.). Нерідко отримані пермеати та діалізати, відповідаючи нормам на питну воду за всіма основними показниками, містять значні концентрації мікрокомпонентів (наприклад, арсену), які перевищують гранично-допустиму концентрацію вказаного елемента (10 мкг/дм^3) у питній воді [2].

В наш час As розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води, що викликає захворювання шкіри, онкологічні захворювання сечового міхура, легень, захворювання кровоносних судин, порушення розумового розвитку дітей [4]. Основними формами існування арсену у природних водах є арсеніти As(III) та арсенати As(V), перші з яких переважають у підземних водах в умовах дефіциту кисню.

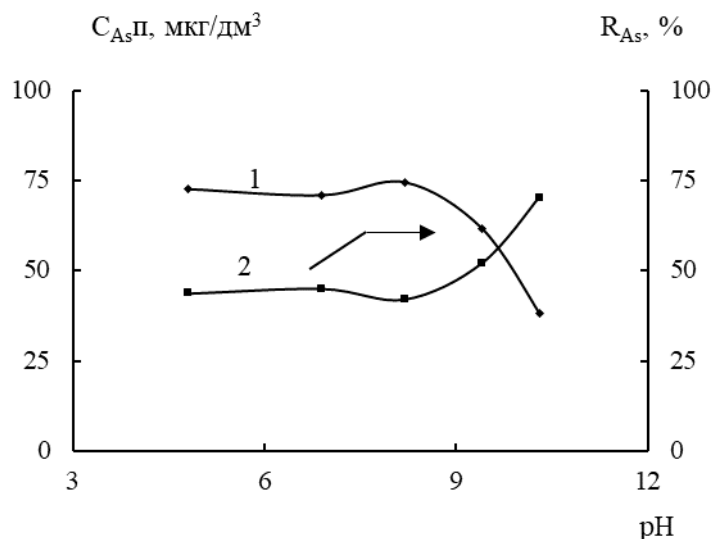
Нами здійснено порівняльну оцінку можливостей використання методів електродіалізу, зворотного осмосу та нанофільтрації для глибокого вилучення сполук арсену із води в процесі опріснення.

Показано, що в процесі електродіалізного опріснення з використанням мембран МК-40 та МА-40 ступінь видалення As(III) при рН 7,9-8,2 не перевищує 19%, тоді як аналогічний показник для фонового електроліту досягає 98,3%. Низький ступінь видалення арсеніту обумовлюється низьким ступенем дисоціації слабкої арсенітної кислоти при рН < 9,0. Ефективність видалення As(V) в процесі електродіалізу перевищує ефективність видалення арсеніту, різко збільшуючись на завершальній стадії опріснення, коли загальний солеміст розчину знижується до $\sim 0,5 \text{ г/дм}^3$, зменшуючи конкуруючий вплив фонового електроліту на електроміграцію мікрокомпонента. Однак, навіть при високій глибині знесолення ($0,1-0,05 \text{ г/дм}^3$) та порівняно низькій вихідній концентрації As(V) у воді ($50-100 \text{ мкг/дм}^3$) метод електродіалізу не дозволяє одержувати діалізати, які задовольняють вимоги до питної води за вмістом даного мікроелементу, що обумовлено низькою ГДК As в питній воді (10 мкг/дм^3), досягнення якої в процесі електромембранної обробки вимагає практично повного знесолення розчину.

Встановлено, що коефіцієнт затримки As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в нейтральній та слабколужній області складає біля 55% при ступені відбору пермеату 50%, істотно зростаючи при $\text{pH} > 9,5$. Затримка As(V) мембраною ESPA-1 практично не залежить від кислотності розчину в інтервалі $\text{pH} 5-10$ і досягає близько 99%.

Оскільки робочий тиск в процесі нанофільтрації є нижчим, ніж в процесі зворотного осмосу, затрати енергії на НФ приблизно на 21% нижчі в порівнянні з аналогічною характеристикою процесу ЗО. Крім того, в процесі НФ досягається більша продуктивність при меншому робочому тиску. В зв'язку із цим, використання нанофільтраційних мембран для видалення сполук As становить значний практичний інтерес.

Нами виявлено високу ефективність затримки (96,7-98,3%) сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П в широкому діапазоні pH розчину, концентрацій арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури при ступенях відбору пермеату до 90%. Коефіцієнт затримки As(III) нанофільтраційною мембраною при pH , характерному для природних вод, не перевищує 45% (рис. 1).



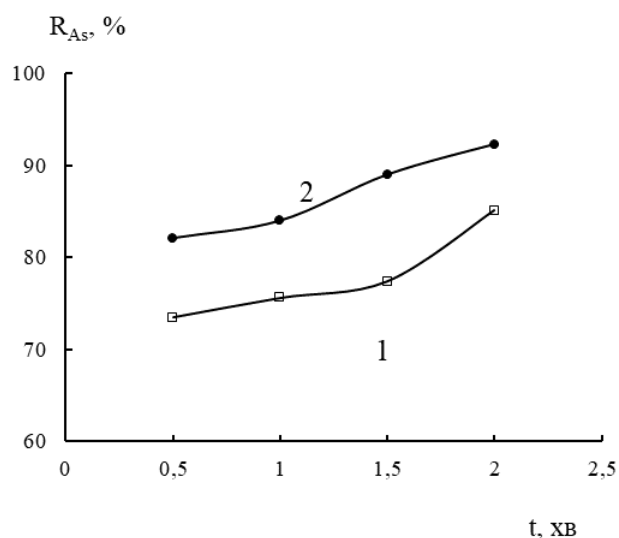
Моделльний розчин : 129,1 мкг/дм³ As(III), 1 г/дм³ NaCl; P=1,5 МПа; T= 15 °С

Рисунок 1 – Вплив pH на залишкову концентрацію арсену в пермеаті (1) та коефіцієнт затримки As(III) (2) в процесі нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-П

Для ефективного окиснення As(III) до As(V) з метою подальшого глибокого вилучення в процесах очистки застосовуються різні хімічні реагенти: KMnO_4 , H_2O_2 , OCl^- і $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), фентон ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$, O_3 [2]. Нами вперше пропонується поєднувати метод нанофільтрації з попередньою фотокаталітичною обробкою чи обробкою вакуумним ультрафіолетом для зниження концентрації арсену в пермеаті до ГДК для питної води (та нижче) у разі присутності в джерелі водопостачання сполук As(III).

Встановлено, що попередня обробка арсенітвмісних розчинів в сконструйованих в ІКХХВ НАН України $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ чи ВУФ-УФ реакторах в циркуляційному режимі протягом 5-20 хвилин забезпечує затримку As в процесі подальшої нанофільтраційної обробки на рівні 95%. Це свідчить про ефективну трансформацію

As(III) в As(V) на стадії попередньої підготовки. Зменшення тривалості обробки арсенітвмісного розчину до 0,5–2,0 хвилин дозволяє продемонструвати більш високу ефективність TiO_2 -ВУФ-УФ окиснення As(III) до As(V) у порівнянні з ВУФ-УФ окисненням (рис. 2). Так, коефіцієнт затримки арсену нанofільтраційною мембраною ОПМН-П при збільшенні тривалості обробки від 0,5 до 2,0 хвилин зростає у випадку попередньої ВУФ-обробки з 73,1 до 85,1%, тоді як у випадку TiO_2 -ВУФ обробки з 82,1 до 92,3%. Використання запропонованої гібридної технологічної схеми є більш екологічно-доцільним вирішенням задачі зниження вмісту арсену в пермеатах до норм питного водопостачання у порівнянні з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води (рис.3), оскільки виключає небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.



Модельний розчин: $115,0 \text{ мкг/дм}^3$ As(III), 1 г/дм^3 NaCl; pH=8,1; P=1,5 МПа; T= 16 °С
 Рисунок 2. – Вплив тривалості попередньої обробки арсенітвмісного розчину в ВУФ-УФ (1) та TiO_2 -ВУФ-УФ (2) реакторах на коефіцієнт затримки As в процесі наступної нанofільтрації (СВП=50%) з використанням мембрани ОПМН-П

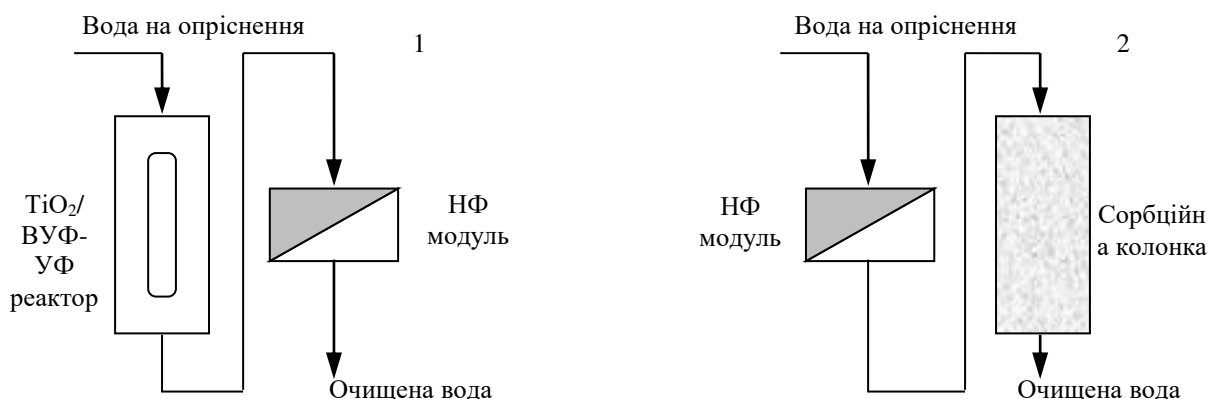


Рисунок 3 – Альтернативні принципові схеми очищення води від сполук арсену

При концентрації As у вихідній воді, нижчій 200 мкг/дм³, шляхом регулювання ступеня відбору пермеату в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації можна отримувати концентрати, вміст арсену в яких не перевищує ГДК для стічних вод.

Література:

1. Masindi V. Recovery of drinking water and valuable minerals from acid mine drainage using an integration of magnesite, lime, soda ash, CO₂ and reverse osmosis treatment processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. 5(4). P. 3136-3142. doi:10.1016/j.jece.2017.06.025

2. Shahid M.K., Mainali B., Rout P.R., Lim J.W., Aslam M., Al-Rawajfeh A.E., Choi Y. A Review of Membrane-Based Desalination Systems Powered by Renewable Energy Sources. *Water*. 2023. 15. 534. <https://doi.org/10.3390/w15030534>

3. Charcosset C. Classical and Recent Developments of Membrane Processes for Desalination and Natural Water Treatment. *Membranes*. 2022. 12. 267. <https://doi.org/10.3390/membranes12030267>

4. Zakhari R., Derco J., Čácho F. An overview of main arsenic removal technologies. *Acta Chimica Slovaca*. 2018. Vol. 11, No. 2. P. 107-113, DOI: 10.2478/acs-2018-0016.