

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ АММИАКА (АММОНИЙНОГО АЗОТА) ИЗ ВОДЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Г.А. Самбурский. доцент

кафедра Эколого-экономического анализа технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: gesamb@yandex.ru

Проведен анализ технологий удаления аммонийного азота из воды, предназначенной для питьевого водоснабжения, предложены сравнительные критерии выбора технологий.
Analysis of technologies of ammonia removal from water intended for drinking water supply was carried out. Comparative criteria of the choice of technologies are offered.

Ключевые слова: аммонийный азот, вода, технология очистки.

Key words: ammonia, water, cleaning technology.

Проблема удаления из воды аммонийного азота с точки зрения процессов водоподготовки – актуальна, прежде всего, для подземных источников. Постоянное употребление воды с повышенным содержанием аммония может вызывать хронический ацидоз и изменения в тканях. Кроме этого, существует опасность протекания процессов неконтролируемой нитрификации, в результате которой в качестве промежуточного продукта образуются нитриты, отрицательное, в т.ч. мутагенное воздействие которых на организм человека весьма значительно.

Нормативы содержания аммонийного азота в питьевой воде составляет 2 мг/л [1]. При производстве бутилированной питьевой воды принят более жесткий норматив на содержание аммиака (0.1 мг/л для первой и 0.05 мг/л для высшей категории качества). Наличие в воде большого количества аммония может говорить о разовом или постоянном попадании в поверхностные источники и неглубокие скважины фекальных стоков, органических удобрений или остаточных количеств пестицидов. Такая картина характерна в местах интенсивной сельскохозяйственной деятельности и вблизи свалок. Таким образом, имея базу данных о содержании аммонийного азота, можно предполагать также и существование могильников. Наличие аммиака и аммонийного азота в глубокой скважине, скорее всего, свидетельствует о нарушении целостности обсадной трубы или недостаточно тщательно проводившихся санитарно-гигиенических мероприятиях при вводе скважины в действие и эксплуатации. Это также является проблемой, требующей комплексного эколого-экономического подхода.

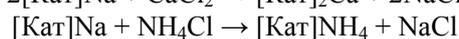
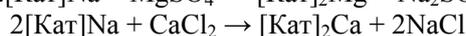
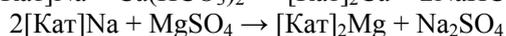
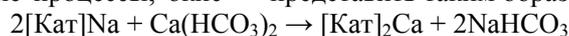
При очистке воды до питьевых норм согласно [2] для удаления ионов аммония из воды могут быть использованы различные методы: сорбционные и ионообменные процессы, окис-

ление, биофильтрация и обратный осмос. Однако экологическая и экономическая составляющая методов существенно отличается для каждого из них.

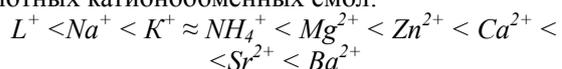
При использовании обратного осмоса, помимо удаления аммония, происходит также неспецифическое удаление и других примесей из воды на 90 – 98%. Удаление ионов аммония на обратноосмотических установках происходит при общем обессоливании воды. В случае превышения норм по аммонию в исходной воде, при организации обратноосмотического процесса, существуют два пути получения питьевой воды, соответствующей предъявляемым требованиям. Первый – организация подпитки необработанной водой в количестве, при котором содержание аммония после смешения потоков не превосходит ПДК водоемов хозяйственно-питьевого назначения. Второй – создание питьевой воды с искусственной минерализацией путем пропускания всего потока обессоленной воды через специальные загрузки, насыщающие воду ионами кальция и магния, например, «Calcite», «Corosex», или введение необходимых солевых добавок при помощи дозирующих комплексов. Все это требует дополнительных и капитальных, и эксплуатационных затрат. Кроме того, высокопроизводительная обратноосмотическая установка – очень недешевое оборудование.

При помощи остальных вышеназванных процессов возможно удаление аммонийного компонента с большей или меньшей селективностью.

Ионообменные процессы, а именно стадия умягчения на органическом сильнокислотном катионите, наряду с удалением солей жесткости дают частичное снижение содержания ионов аммония. Схематически этот процесс можно представить таким образом:



Это связано с определенным расположением аммония в ряду селективности для сильнокислотных катионообменных смол:



Опыт специалистов центра «Аквэкология» по эксплуатации систем с частичным умягчением воды, подтвержденный производственными экспериментами, показывает, что снижение содержания ионов аммония до уровня менее ПДК водоёмов хозяйственно-питьевого назначения возможно при превышении исходного содержания над ПДК водоёмов хозяйственно-питьевого назначения в 1.5-1.8 раз. Общая жесткость воды и наличие в воде ионов калия процесс сорбции аммония на катионите ограничивает. Таким образом, применение ионообменных технологий для очистки воды от аммонийного азота влечет за собой дополнительные расходы по организации циклов умягчения и повышает кратность циклов регенерации.

Непосредственно сорбционный процесс извлечения аммиака из воды в промышленном масштабе не используется. Однако для источников локального водоснабжения возможно использование специфичной сорбции аммония на неорганических сорбентах, в большей или меньшей степени проявляющих ионообменные свойства и обладающих различной селективностью по отношению к аммонiu. В промышленной водоподготовке, если параллельно удалению этого компонента требуется снижение общей жесткости воды, целесообразно использование неорганических ионитов, полученных искусственным путем из алюмосиликата натрия. При этом аналогичные соединения можно использовать для индивидуальных систем водоподготовки. Одним из наиболее распространенных материалов такого класса является Crystal-right CR-100 и CR-200. Благодаря кристаллической структуре и ионообменным свойствам при обработке воды снижается жесткость, селективно удаляется аммонийный азот, железо и марганец при одновременном увеличении pH обрабатываемой воды. Такие свойства материала позволяют использовать его в процессах водоподготовки подземных источников.

Crystal-right CR-100 – неорганический ионообменный материал, цеолит, полученный искус-

ственным путем из алюмосиликата натрия. Crystal-right CR-100 имеет высокую механическую прочность, используется и для сорбции аммиака и солей аммония. Материал способен снижать содержание в воде железа/марганца с 15 мг/л до 0.2 мг/л Fe и 0.05 мг/л Mn. Регенерация материала, также как и органических ионитов, производится раствором поваренной соли.

Особенности материала CR-100

- Эффективно удаляет аммиак и трудноокисляемые ионы марганца
- Увеличивает pH воды при исходном pH от 5.7 до 7.0
- Одновременно снижает жесткость, содержание железа и марганца
- Скорость обратной промывки меньше, чем скорость обработки воды в режиме сервиса
- Возможна обработка воды с высоким содержанием активного хлора
- Не требуется использования дорогостоящего перманганата калия при регенерации.

Crystal-right CR-100 обладает высокой сорбционной емкостью по ионам аммония, и при оптимальном солесодержании она составляет 980 мг на 1 дм³. Особенности его использования для сорбции аммиака состоят в том, что поток, проходящий через фильтр, не должен превышать 10 м/ч, в отличие от случаев, когда он используется для снижения жесткости и удаления железа и марганца. Максимальное содержание NH₄⁺ в воде при обработке не должно превышать 20 мг/л. При содержании ионов аммония в воде менее 5 мг/л скорость её пропускания можно увеличивать до 15 м/ч [5]. В среднем, при расчетах обменной емкости на ионы NH₄⁺ рекомендуется брать 2 мэкв на 1 грамм массы цеолита

CR-200 не рекомендуется использовать при общем солесодержании менее 80 мг/л в обрабатываемой воде, поскольку при этом происходит вымывание кремния из материала. Предпочтительно подавать на CR-200 воду с железом (II) в неокисленной форме, отсутствует необходимость предварительной аэрации. Регенерация материала, так же как и органических ионитов, производится раствором поваренной соли. Ориентировочные эксплуатационные данные представлены в табл.1.

Таблица 1. Производительность установок очистки воды с использованием материалов «CR» (указана для скоростей фильтрации 20..40 м/ч в соответствии с рекомендациями производителя Crystal-Right™. POE – расчетная обменная емкость).

Марка	Загрузка, л	Производительность, м ³ /ч	POE, г-экв		Объем солевого бака, л
			CR100	CR200	
CR.-1252CS	55	1.5..3.0	33	44	126
CR.-1354CS	70	1.8..3.5	42	56	126

В отличие от органических ионитов CR-100 и CR-200 не разрушаются под воздействием активного хлора, однако они не выдерживают кислотных промывок.

Другая группа материалов, получающих распространение – это смешанные ионообменно-сорбционные материалы, включающие в состав органические катиониты, аниониты, нейтральные сорбенты, способные, в отличие от синтетических неорганических ионообменников, наряду с умягчением воды, удалением железа, марганца и аммония, снижать цветность и окисляемость воды. Удаление аммония на этих материалах происходит по механизму ионного обмена на катионите. Применение в установках большой производительности лимитирует высокая стоимость таких материалов и некоторая нестабильность свойств в процессе эксплуатации [3].

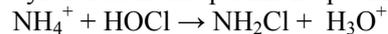
В промышленном масштабе выпускается алюмосиликатный сорбент другого типа – Turbidex, предназначенный, в первую очередь, для удаления взвешенных и коллоидных частиц. Этот алюмосиликат, в отличие от Crystal-right, не имеет значительной емкости по солям жесткости, но способен удалять аммоний и тяжелые металлы. При оптимальном соле-содержании емкость материала по солям аммония составляет 800 мг на 1 дм³. Достоинство сорбента Turbidex также в значительно меньшей стоимости, чем у CR-100. Наиболее целесообразно использование такого материала в тех случаях, где наряду с повышенным содержанием аммония в воде наблюдается незначительное, в пределах 3-5 ПДК, превышение по содержанию железа.

Для удаления аммония могут быть использованы природные цеолиты – клиноптилолиты из определенных месторождений. В качестве примера можно рассмотреть клиноптилолит, выпускаемый под торговой маркой «Аквумультолайт». Это природный цеолит, алюмосиликат, $(\text{Na}_3\text{K}_3)[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, имеющий кристаллическую структуру и обладающий ионообменными и сорбционными свойствами. Используется для удаления механических взвешенных частиц и аммония из воды бассейнов и аквариумов, удаления фитопланктона, морских водорослей и бактерий, удаления ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . Обменная емкость по аммонийному компоненту – 1.8 г-экв/кг, динамическая обменная емкость – 0.9 г-экв/кг. Регенерация осуществляется раствором поваренной соли со скоростью 3...6 м/ч. Эти сорбенты выпускаются отечественными предприятиями. Также как и Turbidex, они способны удалять взвешенные и коллоидные частицы, тяжелые металлы. При регенерации поваренной солью они практически полностью восстанавливают сорбционную способность по аммо-

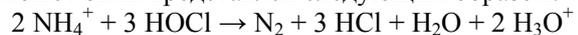
нию. Стоимость природных цеолитов ниже, чем искусственных. К сожалению, в первый момент после регенерации (ориентировочно на 1/30 ресурса) они значительно снижают жесткость фильтрата. Данные обменной емкости по аммонийно клиноптилолитов, представленные в литературе, достаточно противоречивы и лежат в пределах от 0.1 до 30 г аммония на 1 кг материала. [3, 4]

При использовании нанофильтрации для удаления аммония происходит удаление двухвалентных ионов, в частности солей жесткости и сульфатов на 90–95 %. Содержание ионов аммония снижается при этом на 40–50%. Таким образом, в случае незначительного превышения ПДК по этому иону (не более, чем в 2 раза), возможно получение питьевой воды после мембранной установки нанофильтрации без дополнительной обработки.

Помимо получивших в последнее время распространение способов удаления аммония, описанных выше, не теряет своей актуальности хлорирование воды для его удаления. В нейтральной среде при недостатке активного хлора или эквимолярном соотношении образуются монохлорамин по реакции:



При увеличении дозы активного хлора образуются ди- и трихлорамины. Для их удаления используется, как правило, сорбция на активированном угле. При дальнейшем увеличении дозы хлора проходит более полное окисление до азота. Схематически этот процесс может быть представлен следующим образом:



В качестве основного достоинства применения активного хлора при удалении аммония из природных вод можно считать то, что при этом происходит окисление железа, марганца с последующим удалением взвесей на осветлительных фильтрах; окисление сульфидов и сероводорода до серы или сульфатов, окисление имеющих низкую ПДК нитритов до нитратов. Образующиеся хлорамины обладают бактериостатическим эффектом, что позволяет использовать эти вещества как для обеззараживания воды, так и для создания пролонгированного дезинфицирующего эффекта.

Реакция ионов аммония с активным хлором осложняется наличием в воде различных восстановителей. При этом в случае незначительного содержания в воде органических соединений кривая поглощения имеет перегибы, а максимальное поглощение достигается при дозе хлора 6 мг/л на 1 мг аммонийного азота. В случае же значительного содержания органики требуемая доза хлора может быть 10 мг/л и более, однако при этом появляется вероятность образования опасных для жизни хлорорганических соединений. Отрицательным эффектом хлорирования также является возможное

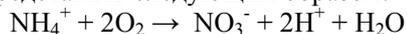
образование броматов при наличии большого количества бромидов в исходной воде.

Практически не используется для окисления аммиака другой сильный окислитель – озон, который реагирует следующим образом:



На окисление 1 мг NH_4^+ (по азоту) требуется 13–14 мг O_3 . При обработке природных вод при воздействии озона проходят процессы осаждения железа, марганца, окисление сульфидов, нитритов, цианидов, галогенидов, органических соединений. Эти реакции происходят более активно, чем окисление аммиака, поэтому достаточно сложно использовать озонирование конкретно для рассматриваемого процесса. Поскольку для удаления аммония требуется значительное количество озона, велика вероятность при наличии других примесей, таких как гуминовые соединения или бромиды, появления гораздо более опасных соединений в обработанной воде – фенолов или броматов, соответственно. Кроме того, оборудование для озонирования имеет значительно большую стоимость, чем для хлорирования воды с использованием гипохлорита.

В практике питьевого водоснабжения на крупных водоочистных станциях для удаления аммония хлорирование в критической точке используется достаточно редко в связи с высокой стоимостью процесса и, как уже отмечалось, высокой вероятностью появления хлорорганических соединений. Гораздо чаще удаление аммония производится биологическим путем. Этот способ удаления аммония широко распространен в практике обработки сточных вод, поэтому технология такого процесса достаточно хорошо отработана [5, 6]. Этот процесс осуществляется в две стадии: нитрификация – денитрификация. Нитрификация, в свою очередь, также происходит в две стадии. На первой – происходит образование нитритов при помощи бактерий *Nitrosomonas*, на второй – превращение нитритов в нитраты под действием бактерий *Nitrobacter*. В общем виде эту реакцию можно представить следующим образом:

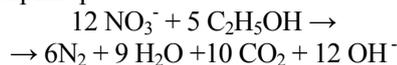


Особенностями процесса биологической нитрификации является то, что требуется поддержание pH более 7.2, то есть в ряде случаев требуется введение щелочи. В связи с тем, что на окисление 1 г аммиака требуется 3.6 г кислорода, исходную воду требуется им насыщать, преимущественно посредством аэрации. Кроме этого, для поддержания бактерий в работоспособном состоянии необходимо иметь в обрабатываемой воде минимальные концентрации фосфатов.

Аммиак при содержании до 1 мг/л может быть достаточно легко удален из хорошо аэри-

руемых вод на песчаных фильтрах, однако при больших концентрациях целесообразно использовать биофильтрацию через биологически активный материал (типа Biolite), располагающийся в таком же месте биореактора, что и песок, или же использовать фильтры с плавающим нитрифицирующим слоем.

Если не останавливаться, а проводить процесс далее с использованием гетеротрофных бактерий и углеродсодержащих питательных веществ, образующиеся нитраты восстанавливаются до газообразного азота (денитрификация), например:



В статье [7] представлен обзор результатов, достигнутых системами ступенчатой денитрификации с пневматическим перемешиванием на станциях аэрации очистных сооружений канализации. Технологическая схема каждой из станций состоит из сооружений механической очистки (решетки, песколовки, первичные отстойники) и биологической очистки (аэротенки и вторичные отстойники). Концентрация аммонийного азота в исходной воде составляла 13.8...21.6 мг/л. В целом получены данные, свидетельствующие о возможности достижения высокого качества очистки по аммонийным компонентам ($\text{NH}_4\text{-N} = 0.18\text{--}0.49$ мг/л). Основными недостатками такого способа является большая чувствительность к содержанию кислорода в обрабатываемой воде и длительность процесса запуска (около месяца).

Способ удаления аммония путем подщелачивания воды и последующей отдувки аммиака, используемый при обработке сточных вод, в практике подготовки питьевых вод до настоящего времени не использовался в основном из-за необходимости введения в воду щелочи и обязательной последующей нейтрализации кислотой.

Сравнивая методы удаления ионов аммония из воды, необходимо отметить, что целесообразность применения какого-либо способа сильно зависит от требуемой производительности, капитальных, эксплуатационных затрат и исходного содержания этой примеси. На выбор системы оказывает определяющее влияние то, что требуется ли очистка воды по другим компонентам, или же необходимо удалять исключительно эту примесь. Упрощено порядок выбора можно представить в виде табл. 2.

Из показанных в таблице данных видно, что в настоящее время существует достаточно широкий выбор технологий удаления аммония. При этом в зависимости от исходных параметров процесс удаления аммонийного азота может быть осуществлен с различным уровнем капитальных и эксплуатационных затрат.

Таблица 2. Показатели, определяющие выбор технологии удаления аммонийного азота из воды.

Материал, способ	Производительность, м ³ /ч	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты	Концентрация аммиака в исходной воде, мг/л, не более	Примечание
Синтетический органический ионит	0.5–10.0	Низкие	Высокие	3.0 – 3.5	Удаление солей жесткости, потребление поваренной соли
Синтетический неорганический ионит	0.5–10.0	Средние	Высокие	20	Удаление солей жесткости, потребление поваренной соли
Синтетический неорганический цеолит	0.5–10.0	Средние	Средние	20	Удаление тяжелых металлов, потребление поваренной соли
Озонирование	0.1–100	Высокие	Средние		Удаление тяжелых металлов, удаление избыточной органики
Обратный осмос	0.1–100	Высокие	Низкие	20	Обессоливание, потребление ингибитора
Наночелювтрация	0.1–100	Высокие	Низкие	4	Обессоливание, умягчение, потребление ингибитора
Хлорирование	5–1000	Средние	Средние	-	Удаление органики, появление органохлоридов
Нитрификация - денитрификация	5–10000	Высокие	Низкие	20	Большая чувствительность к содержанию кислорода в воде Длительность процесса запуска
Биочелювтрация	5–10000	Средние	Низкие	1	Появление нитратов
	5–10000	Высокие	Низкие	10	

ЛИТЕРАТУРА:

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Введ. 2002 – 01 – 01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 67 с.
2. Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е.Рябчиков. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 301 с.
3. Журба, М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. В 3 т. Т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова. – М. : Изд. АСВ, 2004. – 496 с.
4. Вода. Санитарные правила, нормы и методы безопасного водопользования населения : сб. документов / сост. : Ю. А. Рахманин, З. И. Жолдакова, Г. Н. Красовский. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : ИнтерСЭН, 2004. – 768 с.
5. Пригун, И. В. Технология удаления аммиака / И. В. Пригун, М. С. Краснов // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – № 8. – С. 36-42.
6. Технический справочник по обработке воды. Изд. 2-е: в 2 т.: пер. с фр. - СПб. : Новый журнал, 2007. – 817 с.
7. Удаление азота и фосфора при ступенчатой денитрификации и пневматическом перемешивании / Ю. М. Мешенгиссер, А. И. Щетинин, Р. А. Галич, В. К. Михайлов // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – № 6 (18). – С. 26–31.