

I. В. Солоха¹, О. О. Мацієвська², А. І. Чверенчук¹, М. Г. Пона¹

Національний університет “Львівська політехніка”,

¹кафедра хімічної технології силікатів,

²кафедра гіdraulіки і сантехніки

ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ВІД АМОНІЙНОГО АЗОТУ ЦЕОЛІТОКЕРАМІЧНИМИ АДСОРБЕНТАМИ

© Солоха I. В., Мацієвська О. О., Чверенчук А. І., Пона М. Г., 2014

Досліджено процес очищення модельних водних розчинів від амонійного азоту композиційним керамічним адсорбентом на основі синтетичного NaA цеоліту. Встановлено вищу ефективність досліджуваного матеріалу у разі вилучення амонію порівняно з природними цеолітовими породами. Визначено робочу і повну юноабмінні місткості адсорбенту, які дають підстави для його успішного використання в інших процесах катіонного обміну.

Ключові слова: цеолітокерамічний адсорбент, амонійний азот, очищення води, катіонообмінники.

This article deals with the aqueous solutions purification process from ammonium nitrogen by composite ceramic adsorbent on basis of synthetic NaA zeolite. Higher effectivity of investigated material within ammonium removal compairing to natural zeolite formations is established. The work- and full ionexchange capacities of adsorbent, which give rise to its successfully using in other cation-exchange processes are determined.

Key words: zeolite-ceramic adsorbents, ammoniacal nitrogen, water purification, cation-exchangers.

Постановка проблеми. Йони амонію є однією з форм існування нітрогену в природному середовищі. Переважно вони зосереджені в поверхневих шарах гідросфери, де активно відбуваються процеси руйнування білкової частини гідробіонтів та накопичення їх прижиттєвих видіlenь. У такому разі вони є нативним компонентом природних вод, який бере участь у колообігу азоту в біосфері. Проте вміст амонію повинен перебувати в строго визначених межах, оскільки в великих кількостях він може породити низку екологічних проблем. Зокрема в поверхневих водних басейнах з високим вмістом NH_4^+ розвиваються явища евтрофікації [1, 2], які негативно впливають на їхнє біологічне різноманіття, оскільки провокують бурхливий розвиток певних груп водоростей, що зменшують кількість розчиненого в воді кисню. Крім того, значно послаблюються процеси самоочищення водойм. Все це ставить вимогу проведення жорсткого моніторингу вмісту амонію в водному середовищі з метою недопущення та ліквідації наслідків екологічних катастроф.

Враховуючи активну господарську діяльність людини, зростає кількість факторів забруднення йонами NH_4^+ не тільки поверхневих, але й підземних родовищ природних вод. Через це контроль якості останніх є нагальною проблемою екологічних та муніципальних служб, оскільки вони активно використовуються для водопостачання населених пунктів. Нормативне значення концентрації амонійного азоту у питній водопровідній воді не повинен перевищувати 0,5 мг/дм³. В окремих випадках, пов'язаних з особливими природними умовами та технологією підготовки питної води, що не дозволяє довести якість питної води до вказаного нормативу, підприємства питного водопостачання до 1 січня 2020 р. мають право збільшувати цей показник до 2,6 мг/дм³ [3].

Аналіз якості підземних вод на території Львівської області свідчить про підвищений вміст амонійного азоту у воді деяких водозаборів, зокрема Червоноградського родовища підземних вод.

Наприклад, підвищений вміст амонійного азоту зафіковано: в 2000 р. у св.49 Бендюзького водозабору – 2,03 мг/дм³, у св.49 Соснівського водозабору – 4,10 мг/дм³; в 2008 р. у св.1 Великомостівського водозабору – 1,6 мг/дм³, на Жирківській ділянці – 0,6 мг/дм³ [4].

Аналіз досліджень та публікацій. Згідно з літературою, для вилучення амонійного азоту з води застосовуються різноманітні методи, зокрема віддування вільного аміаку, хлорування і озонування, переведення амонійного азоту NH₄⁺ до молекулярного азоту N₂ біологічним способом, метод йонного обміну [4, 5].

З погляду економічної доцільноти широкі перспективи має технологія катіонообмінного очищення з використанням адсорбентів на основі цеолітових мінералів. Використання для зазначених цілей природних цеолітів не завжди є ефективним через особливості їх мінералогічного складу і структури, що є головною причиною їх недостатньої адсорбційної здатності. Характерна особливість цеолітів як катіонообмінників – оборотність обмінних процесів, тобто можливість перебігу реакції у зворотному напрямку (регенерація), що уможливлює їх багаторазове використання в процесах очищення води.

Мета роботи: дослідити процес вилучення амонійного азоту в модельних розчинах з використанням адсорбентів на основі синтетичних цеолітів.

Експериментальна частина та результати досліджень. Одним з найефективніших катіонообмінників серед цеолітових мінералів є синтетичний NaA цеоліт Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ · 4,5H₂O [6, 7], який характеризується співвідношеннями Si/Al та Na/Al близькими до 1 і, внаслідок цього, в його структурі є велике число йонів натрію, які в певних умовах можуть бути замінені на одно- чи двозарядні катіони.

Для реалізації процесів очищення води синтетичні цеоліти формують у масивні зразки з заданою гранулометрією. Це пов'язано з необхідністю багаторазової регенерації катіонообмінників, що у разі використання дрібнодисперсного порошку цеоліту може супроводжуватися значним технологічними труднощами.

На основі проведених досліджень було вибрано оптимальну технологію отримання цеолітовмісного керамічного адсорбенту, з широкими можливостями регулювання його зернового складу. Матеріал подано в вигляді композиту системи “цеоліт – зв’язка”, де в якості основної робочої фази виступав синтетичний цеоліт типу NaA (LTA). Зв’язуючим компонентом була використана глина Часів-Ярського родовища, модифікована поротворним (клітковина) та флюсуючим (лугоборосилікатне скло) додатками, що забезпечує можливість як отримання формувальної маси з можливістю гранулювання цеоліту, так і досягнення під час випалу необхідної міцності гранул та їх високопористої структури з достатньою високою проникністю. Склад зв’язки повинен забезпечити необхідне спікання матеріалу за температури, нижчої від температуростійкості цеолітової фази. Технологічна послідовність синтезу цеолітової фази та приготування цеолітокерамічного композиту на його основі подана в роботах [8, 9]. Композит характеризувався високим вмістом цеолітової складової та задовільними технологічними характеристиками.

Встановлення активності матеріалу по відношенню до йонів амонію проводили на лабораторній установці, яка наведена на рис. 1. Для дослідження готовувався вихідний розчин з концентрацією забрудника 6 мг/дм³, який пропускався через колонку з адсорбуючим композитом з витратою 3 л/год. Після проходження розчину через товщу адсорбенту на виході з колони періодично відбиралися проби для визначення вмісту залишкового NH₄⁺ за методикою [10], на основі чого було побудовано криву кінетики обмінної адсорбції забрудника цеолітокерамічним адсорбентом (рис. 2). Кількість завантаженого в колонку адсорбенту вибиралася довільно і в конкретному випадку становила 47,54 г.

Слід зазначити, що під час експерименту спостерігалось коливання значення витрати фільтрату, яке, ймовірно, зумовлене частковою деструкцією керамічних гранул через значне гідрравлічне навантаження в системі.

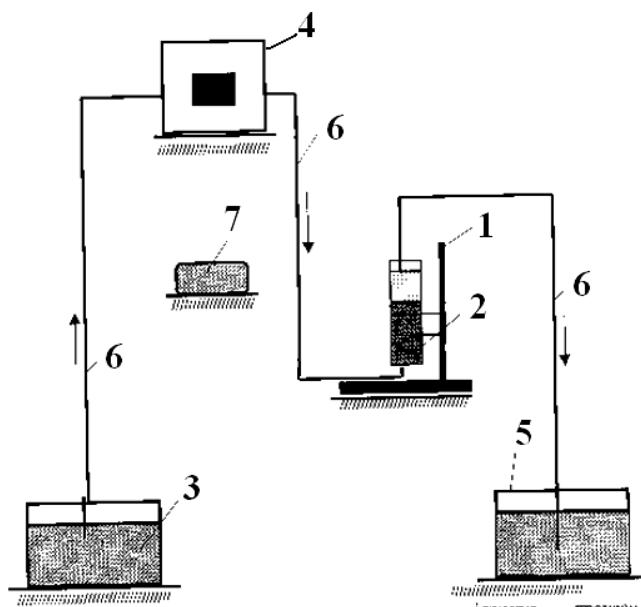


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження процесу очищення води від іонів амонію нерухомим шаром цеолітokerамічного адсорбенту: 1 – металевий штатив, 2 – скляна колонка заповнена адсорбентом, 3 – ємність з модельним розчином NH_4^+ , 4 – лабораторна помпа, 5 – ємність для збирання фільтрату, 6 – з'єднувальні силіконові шланги, 7 – вимірювальний блок

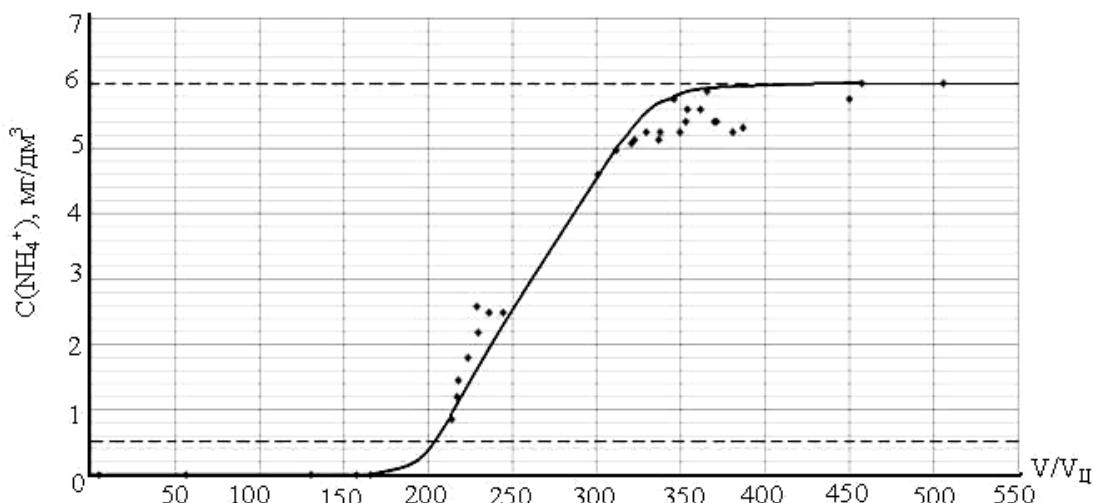


Рис. 2. Залежність концентрації NH_4^+ у фільтраті від об'єму розчину, що пройшов крізь колонку з цеолітokerамічним адсорбентом

Як видно з рис. 2, керамічний композит забезпечує ефективне видалення амонію в ділянці, яка відповідає проходженню через колонку 175 л забрудненого розчину. Після цього спостерігається зменшення адсорбційної здатності адсорбенту, що виражається в появі залишкової кількості іонів забрудника в фільтраті. Точка, в якій концентрація катіонів амонію NH_4^+ у фільтраті досягає граничних 0,5 мг/дм³, спостерігається при об'ємі фільтрату 200 л. Вона відповідає робочій іонообмінній місткості (РЙОМ) адсорбенту. З використанням графічного інтегрування можна

визначити загальну кількість йонів амонію, які були вилучені з розчину, і, віднісши цю величину до загальної маси композиту, розрахувати його робочу йонообмінну місткість:

$$\text{РЙОМ} = \frac{m_{\text{NH}_4^+}}{m_{\text{адсорбенту}}} = \frac{1,194}{47,54} = 0,025 \text{ г/г або } 25 \text{ мг / г}$$

На ділянці 200-375 V/V_z крива стрімко піднімається, поступово досягаючи значень концентрації йонів амонію в вихідному розчині. Це свідчить про поступову втрату цеолітом сорбційної активності до повного завершення катіонообмінних процесів. Підсумувавши кількість вилученого з розчину амонію NH₄⁺ на вказаній висхідній ділянці та прийнявши до уваги значення РЙОМ, можемо розрахувати повну йонообмінну місткість (ПЙОМ) композиційної кераміки:

$$\text{ПЙОМ} = \frac{0,409}{47,54} + \text{РЙОМ} = 0,0336 \text{ г/г або } 33,6 \text{ мг / г}$$

Повна йонообмінна місткість є універсальною величиною, яка дозволяє зіставляти катіонообмінну активність досліджуваного композиту з іншими матеріалами подібного спектра дії. При значенні ПЙОМ композиційної кераміки, що дорівнює 33,6 мг/г, можна стверджувати про її високу ефективність в процесах вилучення амонійного азоту з водних розчинів, у той час як ця величина для ряду природних цеолітів [2, 5, 11] не перевищує 10 мг/г.

Встановивши величину робочої юнообмінної місткості матеріалу (РЙОМ), стає можливим розрахувати масу адсорбенту, необхідну для очищення певного об'єму розчину з різними вмістами забрудника з використанням залежності:

$$m = \frac{C \cdot V}{\text{РЙОМ}},$$

де m – маса цеолітокерамічного адсорбенту, яку потрібно використати для очищення води, C – вміст амонію в забрудненому розчині, мг/дм³, V – об'єм забрудненого розчину дм³.

Визначення величин РЙОМ і ПЙОМ були проведені на модельних розчинах, тому для встановлення можливості використання цеолітокерамічного адсорбенту для очищення реальних середовищ необхідним є проведення додаткових досліджень, які враховували б вплив інших домішкових йонів, зокрема Ca²⁺ та Mg²⁺.

Висновки. Підтверджена висока ефективність технології вилучення амонійного азоту з водних розчинів при використанні цеолітокерамічного адсорбенту на основі синтетичного NaA цеоліту. Встановлені експериментально показники робочої та повної йонообмінних місткостей таких адсорбентів в декілька разів перевищують ці параметри для природних цеолітів.

1. Гумницький, Я. М. Механізм сорбції іонів амонію природними алюмосилікатами [Текст] / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, Г. А. Тижбір // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 726. – 2011. – с. 308–311. 2. Nguen M. L. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites [Текст] / M. L. Nguen, C. C. Tanner // New Zealand Journal of Agricultural Research. – 1998. – Vol. 41. – P. 427–446. 3. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 р., № 400. 4. Ставицький Е. А. Стратегія використання ресурсів питних природних вод для водопостачання в 2-ох томах [Текст] / за ред. Е. А. Ставицького, Г. І. Рудька, Є. О. Яковлєва.. – Чернівці: Букрек, 2011. – Том. 2. – С. 323–368. 5. Ivanova, E. Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite [Текст]/ E. Ivanova, M. Karsheva, B. Koumanova // Journal of the University of Chemacal Technology and Metallurgy. – 2010 p. – Vol. 45, 3. – P. 295–302. 6. Патриляк, К. Адсорбционные свойства флогазитов, синтезированных *in situ* в каолиновых гранулах [Текст] / Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л., Вытирайленко В., Лебода Р., Скубишевска-Земба Я., Бартош П. // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5–6. – С. 16–22. 7. Василечко, В. Сорбція Zn(II) на закарпатському клиноптилоліті [Текст] / В. Василечко, Г. Грищук, М. Сухнацький // Вісник Львівського універ-

ситету. Сер. хімічна. – 2011. – Вип. 52 – С. 148–158. 8. Солоха, І. В. Синтез цеоліту типу NaA з каоліну та кількісна оцінка його виходу [Текст] / І. В. Солоха, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, О. В. Кобрин // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 726. – 2011 р. – с. 323–328. 9. Солоха І. В. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів [Текст] / І. В. Солоха, Я. І. Вахула, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Том 4/8 (64). – С. 48–55. 10. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотосодержащих веществ. 11. Mumpton F. A. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry [Текст] / F. A. Mumpton // PNAS. – 1999. – Vol. 96(7). – P. 3463–3470.