

УДК : 574.63:544.723

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30874

ПАРАЛЕЛЬНО-ПОСЛІДОВНІ ПРОЦЕСИ АДСОРБЦІЇ ФОСФАТІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

О. В. Сидорчук

Аспірант*

E-mail: sidorchuk.o@gmail.com

О. В. Мацуська

Кандидат сільськогосподарських наук, асистент

Кафедра екології та біології

Національний університет ветеринарної медицини та

біотехнологій ім. С. З. Гжицького

вул. Пекарська, 50, м. Львів, Україна, 79010

E-mail: kasanam@meta.ua

В. В. Сабадаш

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: virasabadash@gmail.com

Я. М. Гумницький

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

*Кафедра екології і збалансованого

природокористування

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79000

Розглянуто процес адсорбції фосфатів на природному сорбенті – цеоліті, з метою очищення стічних вод промислових і комунальних підприємств. Досліджено одночасне поглинання фосфатів та йонів амонію (паралельна адсорбція) і послідовне поглинання іонів Купруму та фосфатів. Встановлено статичну активність адсорбції щодо фосфатів, що підтверджує доцільність досліджуваного методу

Ключові слова: природний цеоліт, модифікований цеоліт, фосфат-іони, важкі метали, адсорбція, стічні води

Рассмотрен процесс адсорбции фосфатов на природном сорбенте – цеолите, с целью очистки сточных вод промышленных и коммунальных предприятий. Исследовано совместное поглощение фосфатов и ионов аммония (параллельная адсорбция) и последовательное поглощение ионов Купрума и фосфатов. Установлена статическая активность адсорбции к фосфатам, подтверждающая целесообразность исследованного метода

Ключевые слова: натуральный цеолит, модифицированный цеолит, фосфат-ионы, тяжелые металлы, адсорбция, сточные воды

1. Вступ

Водні проблеми, на сьогоднішній день, зумовлені нераціональним використанням води різними галузями промисловості із застосуванням водомістких технологій, скиданням у природні водойми забруднених стічних вод. Це призводить до деградації екосистем поверхневих водойм, перетворюючи їх на зливові канали. Особливо відчутним є антропогенний тиск на невеликих річках, струмках та інших малих водних об'єктах України [1].

Фосфати являються одним із небезпечних забруднюючих компонентів, значний відсоток яких утворюється внаслідок діяльності агропромислового комплексу та житлово-комунального господарства, що спричиняє погіршення якості природних вод. Надходження цього біогенного елементу у водні об'єкти є лімітуючим для водної рослинності, викликаючи явище евтрофікації. Внаслідок бурхливого розвитку рослинності різко зменшується концентрація розчиненого у воді Оксигену, порушується процес самоочищення води, що призводить до загибелі аеробної фауни та фауни [2].

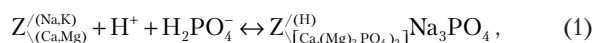
Усунення шкідливих домішок із стічних вод можливе різними способами [3]. З огляду на те, що очищенню підлягають значні об'єми стічних вод, найбільш економічно доцільним є застосування природних сорбентів, запаси яких є досить значними на території України (сумарні запаси та прогнозує ресурси Сокирицького родовища Закарпатської району сягають близько 900 млн. т.) [4].

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Відомо, що цеоліти добре зарекомендували себе як іонообмінники та сорбенти для очищення природних і стічних вод. Клиноптилоліт є ефективним сорбентом для вилучення із водних розчинів біогенних елементів, проте сорбція фосфатів на цеоліті спостерігається лише в області низьких концентрацій [5]. Оскільки даний сорбент проявляє високу активність щодо катіонів різноманітних металів, особливо йонів Купруму [6], то це дозволяє не лише вилучати даний забрудник із водного середовища, а шляхом послідовної адсорбції одержати модифікований сорбент із значно вищими

сорбційними властивостями [7, 8] з метою вилучення фосфатів.

Важливою особливістю цеолітів є їх висока адсорбційна здатність. В структурі клиноптилоліту ($Z-Na^+$) містяться два типи каналів, паралельних осям x, z . Вхідні віконця каналів утворені восьмичленними кільцями з діаметром $0,40 \times 0,55$ нм та десятичленними кільцями з діаметром $0,44 \times 0,72$ нм. Опубліковано дані про дослідження механізму сорбції фосфат-іонів клиноптилолітом Сокирницького родовища:



де Z – фіксовані йони, що утворюють каркас адсорбційного зерна.

Вони не можуть переходити у розчин, а утворюють кільця каналів, що й приводить до процесу адсорбції. Фосфатні йони утворюють з йонами Ca^{2+} і Ca^{2+} цеоліту нерозчинні сполуки, що осідають у порах адсорбенту.

Аналіз ізотерми адсорбції фосфатів на клиноптилоліті вказав на ефективність даного сорбенту щодо вилучення цього забрудника із водних розчинів. Як показують дослідження, у стічних водах знаходяться фосфати у концентраціях, які зазвичай перевищують допустимі граничні норми, але разом з тим їх концентрація знаходиться у границях, що на ізотермі адсорбції відповідає лінійній залежності статичної активності цеоліту від концентрації у розчині і можуть бути описані рівнянням Генрі, яке для досліджуваної області ($mg\text{-екв}/dm^3$): $0 < C_{P_2O_5} < 0,021$, має вид [5]:

$$a_{P_2O_5}^* = 6,91 C_{P_2O_5}, \quad (2)$$

де $a_{P_2O_5}^*$ – адсорбційна статична ємність сорбенту, $mg\text{-екв}/g$; $m = 6,91$ – коефіцієнт пропорційності у рівнянні Генрі, $dm^3/mg\text{-екв}$.

Концентрацію фосфатів представлено у виді оксиду фосфору (V) P_2O_5 .

Технологічні процеси очищення стічних вод від неорганічних забруднень часто ускладнюються фактом наявності у стічних водах кількох речовин, які ускладнюють процес адсорбційного очищення води. Саме такі причини визначають необхідність застосовувати модифіковані сорбенти для очищення води від фосфатів, що може покращити їх сорбційну здатність [9, 10].

3. Мета і задачі дослідження

Метою роботи було теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження використання природного клиноптилоліту для очищення стічних вод від фосфатів в умовах одночасної присутності іонів амонію, що відповідає паралельній адсорбції цих компонентів, а також адсорбції фосфатів цеолітом, на якому попередньо адсорбований іон Купруму. Цей процес очищення від іонів Cu^{2+} та фосфатів відповідає послідовній адсорбції.

Завданням дослідження було встановити можливість одночасної паралельної та послідовної сорбції двох компонентів, показати переваги цих методів, які полягають у збільшенні сорбційної здатності природного цеоліту.

4. Матеріали та методи дослідження паралельно-послідовних процесів адсорбції за допомогою природного сорбенту та його модифікованої форми

Дослідження адсорбції фосфатів із двокомпонентної системи цеолітом типу Na -клиноптилоліт ($Z-Na^+$) проводили в статичних умовах. Початковий вміст фосфатів у розчинах був у діапазоні: $C_{\text{поч}} = 0,03 - 0,2$ $mg\text{-екв}/dm^3$ та амонійного азоту: $C_{\text{поч}} = 0,55 - 3,33$ $mg\text{-екв}/dm^3$. Процес адсорбції здійснювали при періодичному перемішуванні водних розчинів при температурі $(20 \pm 0,5)^\circ C$. Співвідношення розчин адсорбент складало 200 мл: 1 г клиноптилоліту. Час контактування – дві доби. Аналізували розчини на вміст фосфатів за допомогою фотоелектроколориметра згідно методики [11].

Сорбція деяких металів цеолітом приводить до зміни їх сорбційної здатності по відношенню до інших компонентів. Процес введення катіонів до структури цеоліту носить назву модифікації.

На рис. 2 наведено ізотерму адсорбції йонів Купруму на природному цеоліті (клиноптилоліті) [6]. Адсорбція Купруму являє собою першу стадію послідовного процесу сорбції, причому цей метод не лише модифікує цеолітову структуру, але й забезпечує очищення стічних вод, наприклад, гальванічних виробництв.

Введення у структуру цеоліту йонів металів, що мають ступінь окиснення не менше +2, означає, що дані метали можуть одним хімічним зв'язком бути зв'язані з матрицею цеоліту, а іншим – з іншими речовинами, які підлягають вилученню з розчинів. У даному випадку йдеться про фосфати, які є забрудниками водних середовищ. Вимогою сорбції є те, що катіони, введені у кристалічну ґратку цеолітів утворювали з фосфатами нерозчинні сполуки.

Таким чином, вдало підібрані модифікатори дозволяють послідовно провести другу стадію сорбції, що забезпечує ефективне очищення двох токсичних забрудників водних середовищ.

Визначення сорбційної здатності модифікованого сорбенту здійснювали в статичних умовах при вмісті фосфат-іонів у водних розчинах в діапазоні початкових концентрацій: $C_{\text{поч}} = 0,7 - 0,07$ $mg\text{-екв}/dm^3$ аналогічно до попередньо описаних досліджень.

5. Результати дослідження адсорбційної здатності цеоліту щодо фосфатів із водних розчинів на природному сорбенті типу $Z-Na^+$

Результати адсорбції фосфатів із одно- та двокомпонентної системи, яка відповідає проведенню паралельної адсорбції, представлено на рис. 1.

Ізотерма сорбції із двокомпонентної системи, яка відповідає ізотермі сорбції фосфатів у присутності амонійного азоту (рис. 1, крива 2), свідчить про те, що поглинаюча здатність цього компонента зменшується, хоча і не значно (~5 %). Зниження обмінної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у присутності йонів амонію пояснюється конкуренцією йонів за активні центри поглинання. Слід зауважити, що клиноптилоліт у відношенні до фосфатів поводить себе як сорбент, а щодо йонів амонію як йоннообмінник:

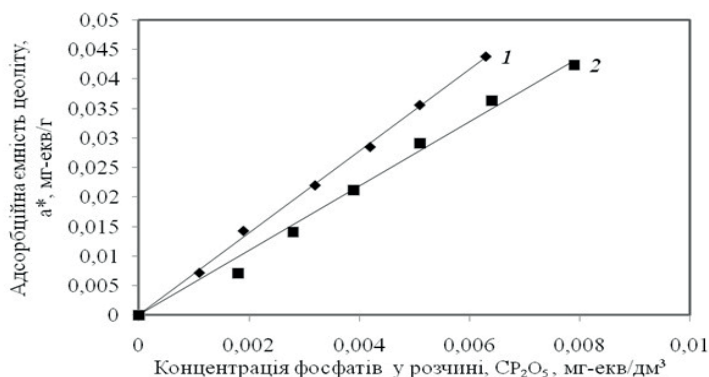
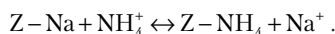


Рис. 1. Ізотерма сорбції фосфатів на природному цеоліті:
 1♦ — ізотерма сорбції фосфатів; 2■ — ізотерма сорбції фосфатів у присутності амонійного азоту

Разом з тим, сумарна рівноважна концентрація адсорбату збільшується і це дозволяє даному сорбенту поглинути більше забруднюючих компонентів із розчину. У досліджуваному діапазоні концентрацій забруднених речовин, які носять лінійний характер, сумарна рівноважна адсорбційна ємність двох компонентів ($\sum a^* = a_{P_2O_5}^* + a_{NH_4^+}^*$) може бути описана біленгмюрівською залежністю:

$$\sum a^* = 6,91f_1 C_{P_2O_5} + 0,271f_2 C_{NH_4^+}, \quad (3)$$

де $f_1 = 0,778$ – ступінь зменшення адсорбційної ємності адсорбенту щодо фосфатів у присутності амонійного азоту; $f_2 = 0,69$ – ступінь зменшення адсорбційної ємності адсорбенту щодо іонів амонію у присутності фосфатів.

Залежність (3) справедлива в інтервалі концентрацій забруднюючих речовин, $C_{P_2O_5} < 0,02$ мг-екв/дм³, $C_{NH_4^+} < 2$ мг-екв/дм³.

З метою підвищення адсорбційної здатності сорбенту щодо фосфат-іонів запропоновано використання модифікованої форми клиноптилоліту типу (Z–Me (II)). Природні цеоліти є ефективними сорбентами щодо вилучення важких металів із води [12–16], тому з метою вирішення ще однієї еколого-економічної проблеми щодо усунення із стоків іонів Купруму було досліджено сорбційні властивості клиноптилоліту щодо даного забрудника.

6. Обговорення результатів процесу адсорбції щодо іонів Cu^{2+} із водних розчинів цеолітом типу Z–Na⁺

Купрум належить до другої групи токсичності речовин, тому потрапляння його до організму людини, особливо при нормах вище допустимих може викликати гострі отруєння (при дозі 0,14 мг/кг і вище). У природних водах найчастіше зустрічаються сполуки Cu^{2+} концентрацією: 2–30 мкг/дм³. Існуючі допустимі концентрації шкідливих речовин у воді водних об'єктів, обмежують вміст Купруму для водоймищ господарсько-питного водопостачання на рівні 0,1 г/м³,

а для водоймищ рибогосподарського призначення 0,005 г/м³ [17].

Слід відмітити, що під час міграції згідно трофічних ланцюгів іони Купруму потрапляють в рослинні і тваринні організми, а після їх відмирання і розкладу – знову у воду, що в цілому сприяє підтриманню певного рівня концентрації іонів Cu^{2+} у воді. Таким чином, на сьогодні досить гостро стоїть проблема створення ефективних методів очищення води від даного забрудника, одним з яких є використання процесу адсорбції.

На рис. 2 представлено ізотерму адсорбції Cu^{2+} на даному сорбенті.

В області низьких концентрацій Cu^{2+} (0,15 мг-екв/дм³) (рис. 2) можна стверджувати про механізм хемосорбції, оскільки відбувається повне поглинання даного забрудника мінералом. Зі збільшенням концентрації Cu^{2+} спостерігається різке збільшення адсорбційної здатності сорбенту. Це може бути обумовлене

тим, що розчин $CuSO_4$ (застосований розчин купрум сульфату з метою визначення сорбційної здатності цеоліту щодо йонів Купруму, імітував стічні води гальванічних підприємств) має кислу реакцію, оскільки дана сполука утворена слабкою основою і сильною кислотою і за рахунок взаємодії кислоти з поверхнею цеоліту відбувається збільшення сорбційної поверхні.

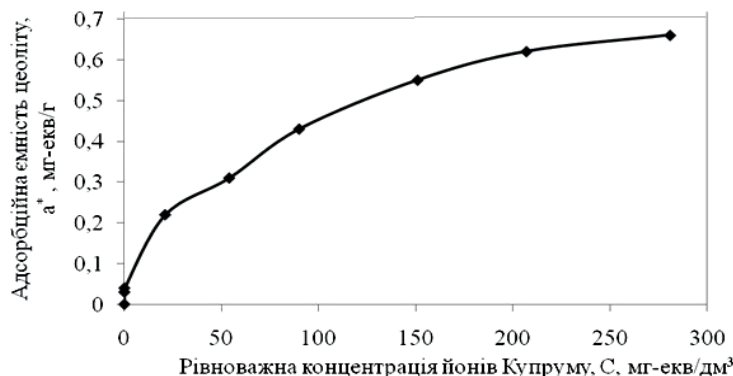


Рис. 2. Ізотерма адсорбції Cu^{2+} на клиноптилоліті

Концентрація в діапазоні 0,15–188 мг-екв/дм³ є перехідною областю, де відбуваються реакції іонного обміну між іонами Cu^{2+} та іонами Na^+ і K^+ . Крутизна ізотерми характеризує розмір мікропор сорбентів. Якщо сорбент володіє розвинутою системою мікропор та ультрамікропор, то ізотерма має більш крутий характер. Пологість лінії свідчить про те, що ізотерма належить перехідно–пористому або макропористому сорбенту [6].

За характером кривою ізотерми, на нашу думку, можна віднести до ізотерми I типу (згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера [18]), яку можна описати рівнянням Ленгмюра:

$$a^* = a_{\infty} \frac{bC}{1+bC}, \quad a^* = 0,67 \frac{0,025C}{1+0,025C}, \quad (4)$$

де a_{∞} – гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг-екв/г_{адс}; a^* – кількість поглинутої речовини

адсорбентом мг-екв/г_{адс}; b – константа; C – концентрація забруднюючої речовини, мг-екв/дм³.

Адсорбція фосфат-іонів на модифікованому сорбенті типу Z-Cu²⁺

Оскільки при адсорбції Купруму її іони заміщують хімічні зв'язки з цеолітовою матрицею, проведено дослідження щодо застосування відпрацьованого сорбенту для поглинання фосфат-іонів із водних розчинів. Для цього шестикратним заміщенням промивної води з сорбенту забирали фізичні зв'язки іонів Купруму і використовували його для поглинання фосфатів-іонів. Одержана ізотерма адсорбції фосфатів на модифікованому сорбенті представлена на рис. 3.

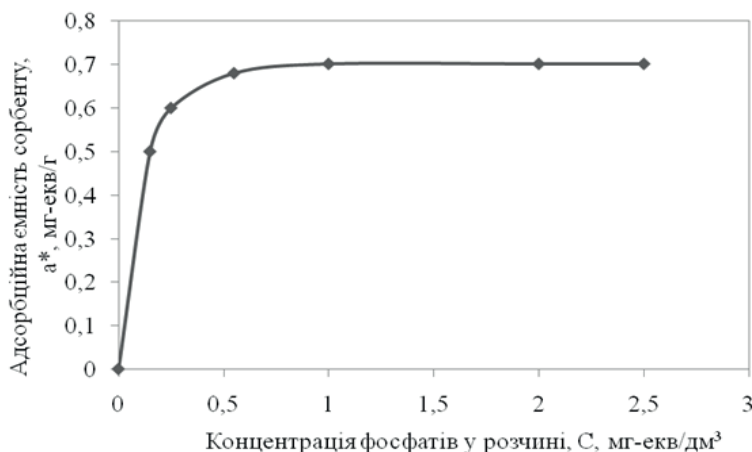


Рис. 3. Ізотерма адсорбції фосфатів на модифікованому сорбенті

Як видно із рис. 3, на модифікованій формі цеоліту було досягнуто рівноважних статичних значень процесу адсорбції щодо поглинання фосфат-іонів ($a^* = 0,7$ мг-екв/дм³), представлена ізотерма може бути описана рівнянням Ленгмюра:

$$a^* = a_{\infty} \frac{bC}{1+bC}, \quad a^* = 0,74 \frac{15,38C}{1+15,38C}, \quad (5)$$

де a_{∞} – гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг-екв/г_{адс}; a^* – кількість поглинутої речовини адсорбентом мг-екв/г_{адс}; b – константа; C – концентрація забруднюючої речовини, мг-екв/дм³.

Аналізуючи дану ізотерму адсорбції фосфатів на модифікованому сорбенті типу (Z-Me²⁺) спостерігається значно ефективніше поглинання даного забрудника із води, що пояснюється іммобілізацією на поверхні сорбенту іонів Купруму, що призводить до збільшення його сорбційної ємності. Сорбційна здатність модифікованого сорбенту складає 0,7 мг-екв/дм³, що є ~ у 15 разів вищою за адсорбційну здатність його природної форми. Таким чином, для одержання високо селективних сорбентів щодо фосфат-іонів можна застосовувати відпрацьований сорбент після адсорбції важких металів із стоків.

7. Висновки

Проведені дослідження щодо вилучення фосфат-іонів із води за допомогою природної форми цеоліту вказують на ефективність даного сорбенту щодо фосфатів, з адсорбційною здатністю $a^* = 0,045$ мг-екв/дм³.

Було перевірено адсорбційну здатність даного сорбенту щодо вилучення із водних розчинів катіонів металу, а саме Cu²⁺ ($a^* = 0,67$ мг-екв/дм³), з метою вилучення цього забрудника із стічних вод та можливості одержання, тим самим, модифікованого сорбенту типу Z-Cu²⁺. Одержані результати щодо встановлення адсорбційної здатності сорбенту типу Z-Cu²⁺ для вилучення фосфатів із води показали, що модифікування сорбенту Купрумом покращує сорбційну ємність сорбенту у порівнянні із його природною формою типу Z-Na⁺ приблизно у 15 разів. Встановлено адсорбційну здатність модифікованого цеоліту, яка складає $a^* = 0,7$ мг-екв/дм³.

Отже, природні цеоліти є достатньо ефективними сорбентами щодо фосфатів і можуть застосовуватись для очищення промислових стічних вод. Одержані результати показали, що іммобілізація на поверхні сорбенту іонів Купруму збільшує сорбційну ємність цеоліту щодо фосфатів. Таким чином, для одержання високо селективних сорбентів щодо фосфат-іонів можна застосовувати відпрацьований сорбент після адсорбції важких металів зі стічних вод, наприклад гальванічних підприємств.

Література

1. Яковенко, Ю. П. Залежність якісних показників поверхневих водних джерел України від впливу техногенних забруднень [Текст] : міжн. наук.-практ. конф. / Ю. П. Яковенко, П. Д. Хорунжий, Т. П. Хомуцька // Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних та стічних вод. – К.: Знання, 2007. – С. 24–28.
2. Даценко, І. І. Сучасні проблеми гігієни навколишнього середовища [Текст] / І. І. Даценко, О. Б. Денисюк, С. Л. Долішницький. – Львівський державний медичний університет. – Львів, 1997. – 136 с.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] / За заг. ред. проф. А. К. Запольського. – Київ, «Лібра», 2000. – 988 с.
4. Параняк, Р. П. Загальна характеристика природних сорбентів та їх використання у промисловості та сільському господарстві [Текст] / Р. П. Параняк, О. В. Мацуська, М. М. Романець // Сільський господар. – 2008. – № 5/6. – С. 38–42.
5. Мацуська, О. В. Статика та кінетика сорбції фосфатів на природному цеоліті у періодичних умовах [Текст] / О. В. Мацуська, Р. П. Параняк, Я. М. Гумницький // Водне господарство України. – 2011. – № 2. – С. 25–29.

6. Гумницький, Я. М. Зовнішньо-дифузійна кінетика сорбції Купруму природним цеолітом [Текст] / Я. М. Гумницький, О. В. Сидорчук // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Вип. 43, Т. 1. – С. 77–78.
7. Kuliyeva, T. L. Natural zeolite -clinoptilolite identification [Text] / T. L. Kuliyeva, N. N. Lebedeva, V. I. Orbuh, Ch. A. Sultanov // Fizika. – 2009. – Vol. 3. – P. 43–45.
8. Vasylechko, V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite [Text] / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, L. O. Lebedynets, Yu. B. Kuzma, L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // Adsorption Science & Technology. – 1999. – Vol. 17, Issue 2. – P. 125–134.
9. Мальований, М. Модифікування природних цеолітів і перспективи їх використання [Текст] / М. Мальований, З. Одноріг, І. Гузьова // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 5. – С. 10–12.
10. Сабадаш, В. В. Модифікування природних цеолітів іонами металів для інтенсифікації процесу адсорбції фосфатів зі стічних вод [Текст] : всеукр. наук.-тех. Конф. / В. В. Сабадаш, А. В. Акулова // Актуальні проблеми харчової промисловості. – Тернопіль: В-во ТНТУ, 2013. – С. 176–177.
11. ПНД Ф 14.1:2.4.112-97. Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония [Текст] / М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 2011.
12. Galarneau, A. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century. Vol. 135 [Text] / A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine (Eds.) // In Book of Proceedings Stud. Surf. Sci. Catal. – Amsterdam; London; New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo, 2001. – 443 p.
13. Gomonay, V. Preventing from ingress of radionuclides, heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms [Text] / V. Gomonay, N. Golub, P. Gomonay, K. Szekeresh // Book of Proceedings of the International Regional Seminar “Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology”. – 1997. – Vol. 2. – P. 90–96.
14. Zorpas, A. Heavy metals uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost [Text] / A. Zorpas, T. Constantinides, A. Vlyssides, I. Haralambous, M. Loizidou // Bioresource Technol. – 2000. – Vol. 72, Issue 2. – P. 113–119. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00110-8
15. Vasylechko, V. O. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite [Text] / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Lebedynets, O. Ya. Oliyarnyk // Adsorption Science & Technology. – 2000. – Vol. 18, Issue 7. – P. 621–630. doi: 10.1260/0263617001493675
16. Vasylechko, V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite [Text] / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, L. O. Lebedynets, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // Adsorption Science & Technology. – 1999. – Vol. 17, Issue 2. – P. 125–134.
17. Микитюк, О. М. Екологія людини [Текст] / О. М. Микитюк, О. З. Злотін, В. М. Бровдій. – Х.: ХДПУ “ОБС”, 2000. – 207 с.
18. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.