

*А.З. Концур, Л.В. Суса, канд. хім. наук, доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

СОРБЦІЯ БІОГЕННИХ АНІОНІВ НА БЕНТОНІТІ, СТИМУЛЬОВАНОМУ НАДВИСОКОЧАСТОТНИМ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

Розглядаються питання оптимізації процесів очистки природних та стічних вод. Мета дослідження – розробка нових методів і методик підвищення ефективності роботи та регенерації природних сорбентів, зокрема, добре відомого матеріалу - бентоніту. Розглянуто результати подібних досліджень глинистих матеріалів іншими авторами та запропоновано новий метод стимуляції сорбенту – опромінення його надвисокочастотними (НВЧ) електромагнітними хвилями у поєднанні з промивкою водою. Показано, що сорбція іонів амонію у таких умовах залежить від вмісту цих іонів у природному матеріалі. Сорбція нітрит-іонів та нітрат-іонів на НВЧ-стимульованому бентоніті відбувається за змішаним механізмом, а сорбція фосфат-іонів проходить швидко і достатньо повно.

Ключові слова: стічні води, очистка, амоній, нітрити, нітрати, фосфати, природні сорбенти, бентоніт, регенерація, надвисокочастотне електромагнітне випромінювання, ізотерма адсорбції.

А.З. Концур, Л.В. Суса

СОРБЦІЯ БІОГЕННЫХ АНИОНОВ НА БЕНТОНИТЕ, СТИМУЛИРОВАННОМ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Статья посвящена вопросу оптимизации процессов очистки природных и сточных вод. Цель исследования – разработка новых методов и методик повышения эффективности работы и регенерации природных сорбентов, в частности, хорошо известного материала – бентонита. Рассмотрены результаты похожих исследований глинистых материалов другими авторами и предложено новый метод стимуляции сорбента – облучение его сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитным излучением совместно с промывкой водой. Показано, что сорбция ионов аммония в таких условиях зависит от содержания этих ионов в природном материале. Сорбция нитрит-ионов и нитрат-ионов на СВЧ-стимулированном бентоните происходит по смешанному механизму, а сорбция фосфат-ионов происходит быстро и достаточно полно.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, аммоний, нитриты, нитраты, фосфаты, природные сорбенты, бентонит, регенерація, сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, изотерма адсорбции.

А. Kontsur, L. Sysa

NUTRIENT ANIONS SORPTION ON BENTONITE STIMULATED WITH MICROWAVE ELECTROMAGNETIC RADIATION

The article is dedicated to optimizing of the natural water cleaning and sewage processes. The aim is to develop new methods and ways of improving and regeneration of natural sorbents, including well-known material – bentonite. The results of similar studies of clay material made by other authors are considered. A new method of sorbent stimulation is offered. It considers the sorbent exposure with microwave (UHF) electromagnetic waves with simultaneous water flushing. It is shown that the sorption of ammonium ions in such conditions depends on the content of these ions in natural materials. The mechanism of nitrite ions and nitrate ions sorption in microwave-stimulated bentonite is mixed and sorption of phosphate ions is quickly and sufficiently.

Keywords: sewage, cleaning, ammonia, nitrites, nitrates, phosphates, natural sorbents, bentonite, regeneration, microwave electromagnetic radiation, adsorption isotherm.

Вступ

Серед екологічно значимих параметрів природних та стічних вод концентрації біогенних компонентів - амоній-, нітрит- та нітрат-іонів («азотовмісних» або «азотистих» іонів) - є дуже важливими, оскільки вони характеризують ступінь розвитку у цих водах окисно-відновних процесів. Наприклад, занадто високий вміст амоній-іонів свідчить про наявність у цій воді продуктів неповного розкладу продуктів життєдіяльності і є небезпечним для навколишнього середовища [1].

У стічних водах житлово-побутових підприємств часто присутні також і фосфат-іони. Фосфатні мийні засоби останнім часом використовуються все менше, але їх присутність у стічних водах несе помітну загрозу довкіллю [2].

Для промислової очистки природних та стічних вод (в т.ч. від біогенних компонентів) використовують, зазвичай, механічні та біологічні методи – відстоювання, фільтрацію через гравій або пісок, аерацію тощо. Застосування для цієї мети синтетичних сорбентів обмежується значною вартістю як самих цих засобів, так і допоміжних препаратів, і складного обладнання.

У той же час, використання для очистки вод дешевих та поширених матеріалів із сорбційними властивостями (наприклад, природних глинистих матеріалів, в т.ч. бентоніту) може значно здешевити процес. Крім того, регенерація цих сорбентів дасть змогу продовжити термін їх служби і досягти відчутного економічного ефекту.

Бентоніти – один з видів природних дисперсних сорбентів, які після хімічного модифікування застосовують в багатьох виробничих процесах, зокрема, в харчових технологіях, медицині тощо [3, 4]. Важливими фізико-хімічними характеристиками бентонітових глин є питома поверхня, дисперсність (розмір частинок), бентонітове число (здатність до набухання), показник адсорбції, термостабільність тощо.

За хімічним складом бентоніти — це алюмогідросилікати, загальна формула яких може бути представлена як $[x(Al_2O_3)*y(SiO_2)]*k(OH)*m(H_2O)*n(MeO_x)$, де MeO_x – оксиди металів. Молекулярне співвідношення Al_2O_3 та SiO_2 коливається у межах від 1 : 2 до 1 : 4; сумарний їх вміст становить до 70 % мас. У складі бентоніту присутні оксид заліза Fe_2O_3 (5,8-7,2 % мас.), оксиди кальцію, магнію, натрію, калію та ін.

Відомо понад 40 природних глинистих мінералів такого типу. До них належать і монтморилоніт — той самий бентоніт, елементарна комірка якого побудована з двох зовнішніх кремнекисневих тетраедричних стінок із алюмінієво-кисневою октаедричною сіткою між ними. У пустотах цієї структури містяться відносно великі за розміром катіони (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та ін.), які можуть стехіометрично замінюватися на інші катіони — органічні та неорганічні.

Для посилення сорбційних та інших цінних властивостей бентоніти піддають активації, для чого використовують різні фізичні та хімічні методи [5]. У результаті активації вибірково змінюється хімічний склад бентонітів, що призводить до збільшення питомої поверхні, питомого об'єму пор, кислотності поверхні, збільшується термостабільність.

Відносно недавно для підвищення ефективності регенерації окремих синтетичних сорбентів почали використовувати надвисокочастотне електромагнітне випромінювання (НВЧ ЕМВ) [6]. Відповідно, виникає запитання – як вплине НВЧ ЕМВ на сорбційні властивості природних сорбентів, і чи допоможе воно підвищити ефективність їх регенерації?

Метою даної роботи є вивчення параметрів процесу сорбції біогенних компонентів (іонів амонію, нітритів, нітратів та фосфатів) з водних систем природним сорбентом -бентонітом та впливу на ці процеси надвисокочастотного електромагнітного випромінювання.

Методика виконання досліджень

Сорбційні властивості зразків бентоніту з різних родовищ можуть мати чисельно відмінні сорбційні параметри, тому авторам довелося продублювати деякі процедури вимірювання сорбційних параметрів бентоніту, описані іншими авторами, щоб мати власні надійні вихідні дані та можливість порівняти їх з літературними.

Експериментальні дослідження (підготовка сорбента, власне сорбція, хімічний аналіз проб) проводились у НДЛ екобезпеки ЛДУ БЖД (св. атест. № РЛ 097/14 від 28.07. 2014 р.).

Для дослідження сорбційних властивостей бентоніту (нативного – «комерційного»), та активованого НВЧ ЕМВ) використовували дещо модифікований метод наважок.

Робочі розчини («моделі») виготовляли із стандартних розчинів відповідних іонів. З метою наближення моделей до реальних умов, для вивчення сорбції використовувались не індивідуальні розчини, а їх суміші. Для цього розраховані кількості стандартних розчинів кожного з вибраних іонів змішували у мірному циліндрі місткістю 2000 мл та розбавляли до мітки дистильованою водою.

Зокрема, після декількох пробних серій оптимальною визнано модель із такими концентраціями досліджуваних іонів: $c(NH_4^+) = 1,5 \text{ мг/дм}^3$; $c(NO_2^-) = 1,5 \text{ мг/дм}^3$; $c(NO_3^-) = 0,75 \text{ мг/дм}^3$; $c(PO_4^{3-}) = 1,25 \text{ мг/дм}^3$. Такі величини вибрано з огляду на реальні концентрації досліджуваних іонів у природних та стічних водах, а також для того, щоб значення оптичних густин підготовлених проб добре вкладались у шкалу приладу без додаткового розведення.

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах. У конічні колби місткістю 250 мл поміщали наважки бентоніту масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5 та 2,0 г і додавали по 200 мл модельного розчину. Спочатку суміш 3-4 рази інтенсивно перемішували з інтервалом близько години, а потім залишали на ніч. Після закінчення сорбування і відстоювання суспензії з неї відбирали аликвоту та аналізували на вміст відповідних іонів.

Як і в авторів попередніх публікацій [4, 7 та ін.], числове співвідношення мас твердої фази до рідини в нашій роботі захоплює інтервал 1 : 500 ... 1 : 100. Пробні заміри показали, що більші кількості бентоніту спричинюють утворення стійкого колоїдного золю, який не освітлюється відстоюванням навіть через декілька днів. Така суспензія непридатна для фотоколориметричних вимірювань (основний метод цього дослідження), а освітлення проби центрифугуванням дрібними порціями значно ускладнює процедуру.

Нормативні методи освітлення для таких каламутних проб (коагуляція електролітами, осадження свіжоприготовленим гідроксидом алюмінію, сорбція вугіллям чи аналогічними матеріалами) для цих досліджень не застосовувались, оскільки вони, як відомо, вносять похибку в якісний та кількісний іонний склад проби.

Тривалість контакту бентоніту та модельного розчину становила близько 24 годин. Такий час є достатнім як для насичення сорбенту, так і для відстоювання проби. Крім того, за такий час контрольними замірами концентрацій у модельних розчинах не виявлено їх помітної зміни внаслідок конпропорційних взаємодій потенційних іонів-відновників (амоній, нітрити) та іонів-окисників (нітрати, фосфати).

Концентрації обраних для дослідження іонів визначались фотоколориметрично за відомими методиками: амонію – з реактивом Несслера; нітритів – з реактивом Гріса; нітратів – з саліцилатом натрію; фосфатів – з комбінованим «молібденовим реактивом» та аскорбіновою кислотою. Параметри адсорбції розраховували за класичними методиками (вивчення залежності ефективності сорбції від маси сорбента, побудова ізотерм Ленгмюра, їх графічна та аналітична обробка).

До початку вивчення власне сорбційних властивостей, виконано контроль чистоти нативного («комерційного») бентоніту на предмет наявності у ньому рухливих форм основних іонів. Для цього максимальну у даній серії досліджень наважку бентоніту (2 г) було залито 200 мл дистильованої води та апробовано в загальних умовах експерименту (перемішування, відстоювання).

Хімічний аналіз отриманої витяжки виявив значну рівноважну концентрацію іонів амонію ($0,8 \text{ мг/дм}^3$). Ці іони, очевидно, могли потрапити у досліджуваний зразок породи завдяки дифузії з поверхневих шарів ґрунту. Як показали подальші заміри, саме цей факт став причиною неочікуваних форм графіків сорбції амоній-іонів. Нітрити та нітрати у витяжці виявлено у слідових кількостях; рухливих фосфатів не виявлено.

Попередньо за мету цієї серії досліджень ставилось вивчення впливу НВЧ ЕМВ на процес регенерації бентоніту промивкою після сорбції модельного розчину. Однак, враховуючи той факт, що у рівноважному сорбаті передбачається присутність значної кількості власних амоній-іонів бентоніту, було прийнято рішення попередньо очистити зразки сорбенту комбінованим способом: промивкою його водою одночасно з дією НВЧ ЕМВ.

Для цього перелічені вище наважки бентоніту у колбах було залито 20 мл дистильованої води та піддано дії НВЧ ЕМВ середньої потужності протягом 30 с. Більш тривале опромінення призводило до закипання суміші, а менш тривале, очевидно, буде недостатнім для отримання помітного ефекту.

Співвідношення об'ємів модельного розчину перед сорбцією і води для промивки сорбенту вибрано 10 : 1, оскільки, в перспективі, для його регенерації планується використовувати саме «зворотну» воду (тобто таку, яка вже пройшла очистку сорбентом). Можливо, це співвідношення доведеться уточнювати. Саме тому наважки бентоніту заливались однаковою кількістю води, а не пропорційно до його маси, щоб оцінити, яке співвідношення мас сорбенту і води буде оптимальним для очистки або регенерації.

Згідно з літературними даними [7], сорбція амонію на бентоніті має чисто фізичну природу. Взаємодія амонію з поверхнею глини слабка, і в мікропорах адсорбенту проходить капілярна конденсація. Внаслідок цього на ізотермі спостерігається різкий підйом кривої та швидкий вихід на насичення з досягненням сорбційної ємності 0,175 мг/г, що є типовим для бентонітових глин [7].

Оскільки в результаті сумісної дії промивної води та НВЧ ЕМВ передбачається звільнення мікропор сорбенту від власних домішок природного походження (а можливо – і утворення нових мікропор), то такий процес можна вважати і активацією, і регенерацією, і очисткою від природних забруднень. Загалом, ми пропонуємо вживати термін «стимуляція», внесений у назву статті.

Після відстоювання залишки промивної води обережно знімали з сорбенту за допомогою вакуумної помпи. Потім у колби заливали модельну суміш та виконували загальний процес сорбційної очистки – перемішування та відстоювання, відбір аліквот, хімічний аналіз тощо.

Результати та обговорення

Окремою частиною цієї серії досліджень був підбір оптимального співвідношення кількостей сорбенту і розчину, щоб отримати якісний набір вихідних показників для побудови ізотерм адсорбції за Ленгмюром. Зміни концентрацій іонів у рідкій фазі залежно від маси сорбенту наведено на рис. 1.

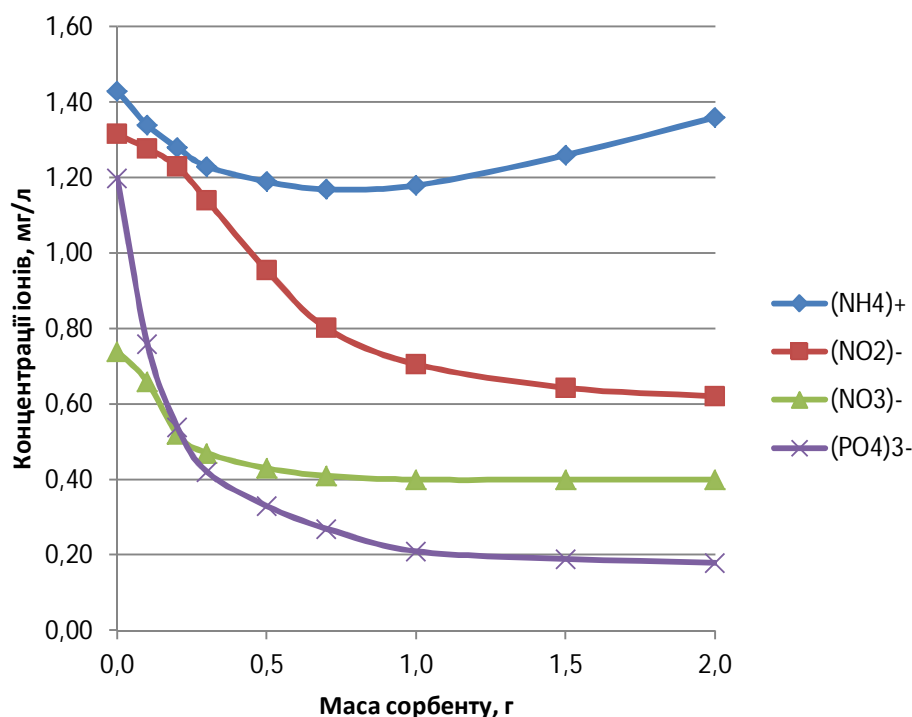


Рисунок 1 – Зміни концентрацій біогенних іонів у адсорбтиві залежно від маси сорбенту

Як видно з графіка, сорбція іонів амонію відбувається не за класичною схемою, а під впливом власних іонів NH_4^+ , які присутні у нативному зразку бентоніту. При малих кількостях сорбенту (до 0,5 ... 0,6 г на 200 мл модельного розчину) адсорбція відбувається досить активно (вміст NH_4^+ спадає); потім настає стан рівноваги «розчин-сорбент» (вміст амоній-іонів практично не змінюється), а при великих кількостях сорбенту (більше 1,0 г на 200 мл розчину) переважає вивільнення іонів NH_4^+ з мікропор бентоніту.

З наведеного графіка можна наближено оцінити, що насичення цього зразка бентоніту іонами амонію настає при співвідношенні мас «сорбент/розчин» 0,5 : 200 (або 1 : 400). Це відповідає сорбційній ємності за NH_4^+ близько 0,15 мг/г. Тобто, якщо для очистки вод від іонів амонію планується використовувати бентоніт саме такого виду, то він потребує значної попередньої очистки (2- або 3-кратна промивка «зворотною» водою, бажано із застосуванням НВЧ ЕМВ).

Сорбція іонів NO_2^- та NO_3^- відбувається за подібними схемами. При малих кількостях сорбенту зменшення концентрацій цих іонів йде досить повільно; при кількостях бентоніту близько 0,4 ... 1,0 г на 200 мл розчину, сорбується більша частина цих іонів, а при кількості сорбенту 1,2 г вміст адсорбату в адсорбенті сягає значення статичної адсорбційної ємності поглинача (співвідношення мас «сорбент/розчин» 1,2 : 200, або 1 : 170). Цим показникам відповідає сорбційна ємність бентоніту 0,16 мг/г та 0,09 мг/г за нітритами та нітратами, відповідно.

Процес сорбції фосфат-іонів на бентоніті у цій серії досліджень виявився найбільш близьким до класичних моделей. Концентрація PO_4^{3-} швидко та плавно зменшується із збільшенням кількості сорбенту і досягає рівноважного значення при 1,0 г бентоніту на 200 мл розчину (співвідношення мас «сорбент/розчин» 1 : 200; сорбційна ємність 0,65 мг/г).

Звичайно, отриманий масив параметрів адсорбції біогенних іонів на бентоніті, який піддавався дії НВЧ ЕМВ, є недостатнім для побудови розгорнутої моделі. Важливе значення у цьому процесі, очевидно, мають кількість промивної води, кратність промивки, і, головне, інтенсивність та тривалість електромагнітного опромінення.

Висновки

1. Механізм сорбції іонів амонію на бентоніті залежить від чистоти вихідного сорбенту, зокрема, вмісту у ньому власного рухливого амонію.
2. Сорбція нітрит-, нітрат- і, особливо, фосфат-іонів у цих умовах відбувається за класичними схемами - концентрація цих іонів плавно зменшується із збільшенням кількості сорбенту і швидко досягає рівноважного значення.
3. Опромінення бентоніту НВЧ ЕМВ у поєднанні з промивкою очищеною водою може бути перспективним методом підвищення ефективності сорбційної очистки вод від біогенних іонів.

Список літератури:

1. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води [Текст] / Запольський А.К. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
2. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник [Текст] / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина – М: Химия, 1989. – 348 с.
3. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР [Текст] / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – М.: Недра, 1990. – 208 с.
4. Богданов В.К. Іонообмінна здатність бентонітових глин залежно від фізико-хімічних властивостей мінералу [Текст] / В.К. Богданов – Український журнал дерматології, венерології, косметології. – 2009. – № 1. – С. 70-72.
5. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов [Текст] / В.Д. Лукин, И.С. Анципович – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
6. Рымарь С.И. Установка для регенерации сорбентов в электромагнитном поле [Текст] / С.И. Рымарь - Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2013. – № 33 (1066). – С.66-70.

7. Петрова М.А. Адсорбційно- бар'єрні властивості бентоніту Язівського родовища як матеріалу протифільтраційних екранів [Текст] / М.А. Петрова, М.О. Постнікова, К.В. Степова – Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – С. 36-41.

References:

1. Zapolsky A.K. (2005). *Water, sanitation and water quality* - Kyiv: WYSHCHA SHKOLA, 671 (In Ukr.).
2. Dmitriev M.T., Kaznina N.I., Pinigina I.A. (1989). *Sanitary and chemical analysis of pollutants in the environment*. Moscow: CHIMIYA, 348 (In Russ.).
3. Distanov U.G., Mychaylov A.S., Konyuchova T.P. (1990). *Natural sorbents of USSR*. Moscow: NEDRA, 208 (In Russ.).
4. Bogdanov V.K. (2009). *Ion-exchange capacity of bentonite clay depending on the physicochemical properties of the mineral*. Ukr. Journal of dermatology, venerology, cosmetology, № 1. p. 70-72 (In Ukr.).
5. Lukin V.D., Antsipovych I.S. (1983) *Regeneration of the adsorbents*. Leningrad: CHIMIA, 256 (In Russ.).
6. Rymar S.I. (2013). *Installation for the regeneration of sorbents in the electromagnetic field*. Scientific Journal of NTU "HPI", № 33 (1066), p. 66-70 (In Russ.).
7. Petrova M.A., Postnikova M.O., Stepova K.V. (2014) *Adsorbition and barrier properties of bentonite from deposit Yazivske as material for geomembrane*. East European journal of advanced technology, 36-41 (In Ukr.).

