

МЕХАНІЗМ АДСОРБЦІЇ ІОНІВ АМОНІЮ ПРИРОДНИМИ АЛЮМОСИЛКАТАМИ

О Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Тижбір Г.А., 2011

Експериментально досліджено адсорбцію іонів амонію на природних алюмосилкатах. Проведено узагальнення отриманих результатів дослідження та розрахункових даних.

Ключові слова: адсорбція, алюмосилкатні сорбенти.

Adsorption of ammonium ions on natural aluomosilicates is experimentally explored. Generalization of the got results of research and calculation data is conducted.

Key words: adsorption, aluomosilicate adsorbents.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Іони амонію потрапляють в довкілля різними шляхами та створюють небезпеку для навколишнього середовища у разі перевищення їх концентрації за значення ГДК. Видалення амонійного азоту як із природних, так і зі стічних вод, до сьогодення залишається однією із серйозних проблем, відсутність ефективного вирішення якої негативно впливає на екологічний стан природних водних ресурсів [1].

Основним джерелом надходження іонів амонію у водні об'єкти є тваринницькі ферми, господарсько-побутові стічні води, поверхневий стік із сільськогосподарських угідь під час використання амонійних добрив, а також стічні води підприємств коксохімічної, лісохімічної і хімічної промисловості, які містять NH_4^+ в концентраціях, що значно перевищують ГДК [2]. У природних водних джерелах вміст азоту інколи перевищує 10–15 ГДК.

За існуючими нормами, у воді, яка призначена для скиду у поверхневі води, концентрація NH_4^+ не повинна перевищувати 0,5 мг/л.

Присутність NH_4^+ в концентраціях, які перевищують ГДК, призводить до процесу евтрофікації. У результаті бурхливого розвитку водоростей різко зменшується вміст розчиненого у воді кисню, порушуються процеси самоочищення, що призводить до загибелі флори та фауни.

Основним методом очищення стічних вод від сполук NH_4^+ є повне біологічне очищення. За цією схемою NH_4^+ виділяється на 20–40 %. Поряд з цим останнім часом спостерігається тенденція до збільшення концентрації біогенних елементів, в тому числі NH_4^+ , які поступають на очисні споруди біологічного очищення. Ефективне очищення у цьому випадку можливе за концентрації NH_4^+ у воді не більше 15–20 мг/л.

Існує безліч методів вилучення NH_4^+ з води та найдоцільнішим є адсорбційний метод, що дає змогу вилучити слідові концентрації іонів амонію. Найефективнішим вирішенням цієї проблеми є використання методу сорбційного очищення з використанням природного цеоліту.

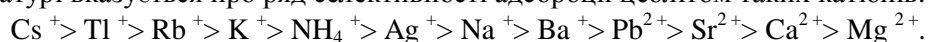
Використання природного цеоліту може бути доволі простим і дешевим методом вирішення проблеми видалення NH_4^+ в схемах очищення як природних, так і стічних вод [1].

Мета роботи – дослідити процес адсорбції іонів амонію на природних алюмосилкатних сорбентах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У попередніх публікаціях наведено дані про дослідження процесу адсорбції солей амонію та аміаку природним клиноптилолітом з родовища Бели Пласт у Болгарії. В літературних джерелах вказується про механізм іонного обміну за такою схемою [1]:



У літературі вказується про ряд селективності адсорбції цеолітом таких катіонів:



Автори проводили активацію клиноптилоліту натрій хлоридом для зменшення вмісту калію у цеолітах, що перешкоджає адсорбції NH_4^+ з води [1]. На адсорбцію катіонів істотний вплив має співвідношення відсотка кремнію до алюмінію. Саме завдяки вмісту алюмінію й проявляються їхні іонообмінні властивості [2]. Взаємодію цеоліту NaY з водним розчином NH_4Cl можна подати такою схемою: Оскільки в розчині містяться протони, насамперед відбувається заміщення компенсуючих заряд іонів Na^+ на H^+ з утворенням місткових гідроксилів як у великих, так і у малих порожнинах залежно від концентрації солі. Відповідно до тверджень авторів [2] у порожнинах утворюються місткові кислотні групи О-Н. У цих структурах протони мають функцію компенсування заряду каркаса і являють собою сильні акцептори електронів [3].

Методика визначення. Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо амонію у скляні колби поміщали по 200 см^3 розчину амоній хлориду, приготованого у дистильованій воді, за різних початкових концентрацій ($C = 0,0125 - 5 \text{ г/дм}^3$), і додавали однакові наважки цеоліту ($\sim 1 \text{ г}$). Діапазон концентрацій відповідав концентрації NH_4^+ у реальних стічних водах. Колби герметично закривали і залишали за періодичного перемішування на дві доби за температури $+20 \text{ }^\circ\text{C}$. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст іонів NH_4^+ на фотоелектроколориметрі за відомою методикою [4]

Експериментальні дослідження адсорбції іонів амонію

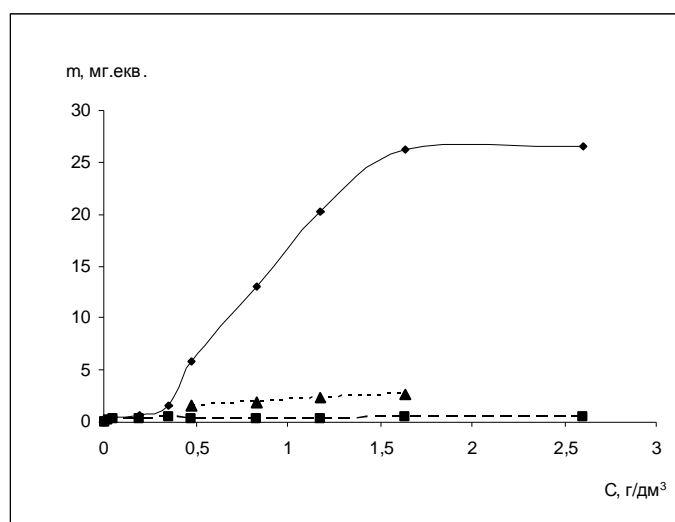
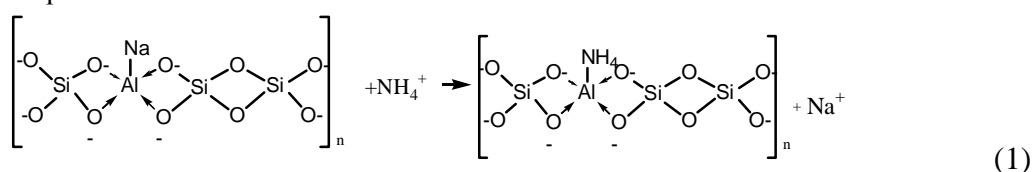


Рис. 1. Ізотерма адсорбції іонів амонію клиноптилолітом Сокирницького родовища:

◆ – кількість поглинутого амонію; ▲ – кількість вивільненого Ca^{2+} ; ■ – кількість вивільненого Na^+

Аналізуючи графік, можна стверджувати про проходження двох процесів поглинання амонію природним клиноптилолітом:

- іонний обмін NH_4^+ на іони Ca^{2+} та Na^+ (1). Як бачимо з графіка (рис. 1), в області низьких концентрацій ($0 \dots 0.5 \text{ г/л}$) кількість поглинутого амонію еквівалентна сумі іонів натрію та кальцію, що вилуговуються з каркаса під час адсорбції амонію. Механізм іонного обміну амонію на цеоліті можна описати таким рівнянням:



- фізична адсорбція NH_4^+ за двома механізмами: іон амонію, маючи вільну пару електронів, є донором для Льюїсовських кислотних центрів ($-\text{Si}-\bar{\text{O}}-\text{Al}-$), за другим механізмом адсорбція супроводжується заміною молекул води у цеолітовому каркасі на амоній.

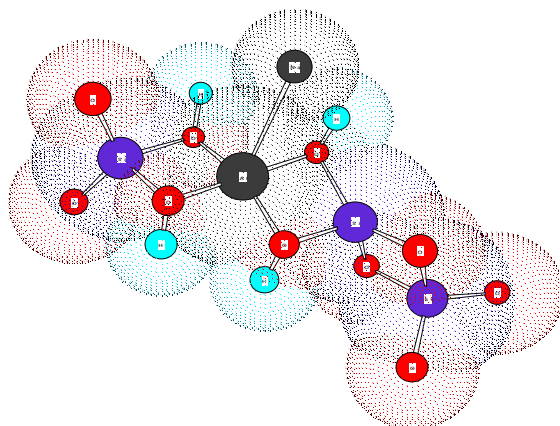


Рис. 2. Просторова будова фрагмента молекули цеоліту після адсорбції амонію

Під час гідролізу амоній хлориду проходить така реакція: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ іон H^+ адсорбується на Льюїсовських кислотних центрах ($-\text{Si}-\bar{\text{O}}-\text{Al}-$) призводить до розриву зв'язків між киснем та алюмінієм. Згідно з літературними даними dealюмування цеоліту проходить в кислому середовищі заміщенням атома алюмінію чотирма гідроксильними групами [5]. У результаті відбувається деструкція поверхні цеоліту та виділення іона Al^{3+} в розчин. При цьому у розчині утворюється $\text{Na}[\text{AlCl}_3]$.

Це явище підтверджується збільшенням оптичної густини D проби після адсорбції солей амонію. $\Delta D = 0,15..0,2$, що свідчить про наявність дрібнодисперсних та колоїдних частинок у досліджуваному розчині. За деструкції поверхні звільняються нові адсорбційні центри, що містяться у нижніх шарах адсорбенту.

Висновок. У роботі було досліджено сорбційну ємність цеоліту Сокирницького родовища щодо іонів амонію. Підтверджено механізм іонної адсорбції амонію цеолітом, що супроводжується заміною компенсуючих іонів кальцію та натрію, а також іонів H^+ , що локалізуються на зв'язку $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ на іони амонію. Встановлено, що кількість поглинутого амонію у 8,7 раза перевищує кількість вивільнених в результаті іонного обміну іонів Ca^{2+} та Na^+ .

1. Nadejda Taneva*, Grigor Mihailov Removal of Nutrients from Water by Modified Bulgarian Clinoptilolite//*BALWOIS 2010. — Ohrid, Republic of Macedonia – 25, 29 May 2010. 2. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита// Журн. структур. химии. – 2002. – Т. 4. – С. 642 – 648. 3. Ammonia in the zeolite structure as a site of adsorption of molecules Tikhii Ya.V., Kubasov A.A., Stepanov N.F. Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – Т. 79, № 9. – С. 1494–1501. 4. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. – введ. 25 квітня 1995 р. 5. Челишев Н.Ф. Цеолити – новий тип мінерального сир'я. – М.: Недра, 1987. – 176 с.