

ратури досліджуваної системи «глина – вода». Порівняльний аналіз фільтрувальних властивостей досліджуваних мінеральних глин показує, що швидкість фільтрування води через шар бентонітової глини є дещо вищою, ніж палігарскіту. З цього випливає, що, враховуючи антифільтраційну здатність досліджуваних глин, доцільніше влаштовувати протифільтраційний екран з палігарскіту.

Висновок

Описані в статті результати дослідів дають можливість пропонувати для використання природні мінеральні глини як захисний екран, що дасть змогу запобігти забрудненню ґрунту та ґрунтових вод, тобто мінімізувати екологічний ризик.

1. Державні будівельні норми України. Полігони твердих побутових відходів. Основні положення проектування. ДБН В.2.4.-2-2005. Чинні 2006.01.01. 2. Малик Ю.О., Петрушка І.М., Малик Н.Ю. Проблема утилізації твердих побутових відходів в системі заходів з охорони довкілля // Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка». – Львів, 2009. – № 644. – С. 195–198. 3. Скворцов Л., Варшавский В., Камруков., Селивестров А. Очистка фильтрата полигонов твёрдых бытовых отходов // Чистый город. – 1998. – № 2. – С. 21–25. 4. Запольський А.К., Мішкова Н.А., Астрелін І.М. та інші. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К.: Лібра, 2000. – 552 с. 5. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 511 с. 6. Голец Н.Ю., Мальований М.С., Малик Ю.О. Дослідження властивостей протифільтраційного екрану полігонів твердих відходів// Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка». – Львів, 2009. – № 644. – С. 195–198.

УДК: 544.723

Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Н.Ю. Цюник, О.В. Сидорчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування

ЗМІНА АКТИВНОСТІ АДСОРБЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ ЦЕОЛІТІВ ЩОДО P_2O_5 ЗАЛЕЖНО ВІД ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

О Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Цюник Н.Ю., Сидорчук О.В., 2012

Досліджено, що адсорбційна здатність клиноптилоліту щодо незаміщених фосфатів є вищою і зменшується при заміщенні ортофосфорної кислоти іонами лужних металів.

Встановлено суттєвий вплив рН середовища на сорбційні властивості клиноптилоліту щодо P_2O_5 . Фосфати поглинаються краще в кислому середовищі.

Ключові слова: адсорбція, фосфати, цеоліт, активні центри.

We investigated that adsorption capacity of clinoptilolite unsubstituted phosphate is higher and decreases with orthophosphoric acid substitution of ions of alkali metals. Found the significant influence pH on sorption properties of clinoptilolite of P_2O_5 . It is set that phosphates are absorbed by zeolite better in an acidic environment.

Key words: adsorption, phosphates, zeolite, active centers .

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями

Водоресурсний потенціал України є основою соціального, екологічного благополуччя та її економічного розвитку. Нині водогосподарські й гідроекологічні проблеми набули загальнодержавного значення і стали одним з головних факторів національної безпеки. Тому в період загострення екологічних проблем та обмеженості коштів у підприємств на водоохоронні заходи

важливе місце у виборі найоптимальнішої технології очищення стічних вод займає оцінка її ефективності.

Відходи комунального та сільського господарства, виробництва мінеральних добрив, детергентів, деревообробних комбінатів, хімічної та харчової промисловості є основними джерелами забруднень стічних вод біогенними речовинами.

Одним зі шляхів запобігання забрудненню навколишнього середовища стічними водами, які містять фосфати, є необхідність розроблення та впровадження ефективних і водночас недорогих у виконанні та експлуатації технологій очищення, до яких належить і адсорбційний метод очищення стічних вод від фосфатів із застосуванням природних сорбентів [1, 2].

Мета роботи полягає у дослідженні механізму процесу адсорбції фосфатів на природних сорбентах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Попередні дослідження сорбції фосфатів вказують на вплив рН на сорбційну ємність цеоліту. В області вихідних концентрацій 5–280 мг/л ізотерми сорбції ортофосфорної кислоти та калію дигідрофосфату практично ідентичні, проте зі збільшенням концентрації вихідних розчинів ортофосфорної кислоти та $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ P_2O_5 однозаміщений калій фосфат поглинається менше, порівняно з кількістю поглинутих фосфатів, адсорбованих з розчинів фосфатної кислоти. Як було зазначено у [3], це пояснюється деалюмуванням цеоліту під впливом H^+ .

Методики визначення. Методика визначення рН досліджуваних розчинів. Для визначення рН досліджуваних розчинів застосовували потенціометричний метод. Визначення проводили на іономірії марки з використанням селективного електрода відповідно до стандартної методики. Для визначення рН в інтервалі 2...12 брали 25 мл досліджуваного розчину. Результат виводили усередненням трьох паралельних експериментів.

Методика визначення масової концентрації алюмінію. Аналізований розчин у мірній колбі місткістю 100 мл доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. У конічну колбу для титрування переносять частину розчину (10 мл), додають 20 мл розчину ЕДТА, розбавляють водою до 100 мл, доливають 5 мл розчину ацетату амонію і нагрівають на водяній бані до 70 °С. Через 1 хв додають 5 крапель індикатора ПАН і титрують розчином сульфату міді до зміни забарвлення розчину від жовтого через зелений до фіолетового. Титрування повторюють до отримання не менше ніж трьох збіжних результатів.

Методика дослідження десорбції фосфатів з відпрацьованого сорбенту. Для дослідження десорбції фосфатів з відпрацьованого кліноптилоліту з розчину, в якому проводилася адсорбція, за методикою 2.3. кількісно вилучають цеоліт на воронку з фільтрувальним папером. Промивають сорбент дистильованою водою, висушують в сушильній шафі до постійної маси та поміщають в конічну колбу на 100 мл з дистильованою водою ($V=0.05 \text{ дм}^3$). Колби герметично закривали і залишали, періодично перемішуючи, на дві доби при температурі +20 °С. Сорбент відділяли від розчину, який аналізують на вміст іонів P_2O_5 , на фотоелектроколориметрі за відомою методикою.

Експериментальні дослідження

Чим менше значення рН, тим краще проходить деалюмування цеоліту. рН H_3PO_4 під час адсорбції зі збільшенням концентрації різко зменшується, на відміну від розчину $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, рН якого більше, ніж кислоти, але менше за 7.

До адсорбції значення середовища рН розчину H_3PO_4 становить 3,9 і після 5,8 (рис. 1). При адсорбції значення середовища рН розчину $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ становить 4,8 і після 6,2 (рис. 2). Очевидно, збільшення рН середовища спричинене заміщенням Na^+ цеолітової решітки на H^+ . Тому, якщо зростає концентрація вихідних розчинів, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ поглинається менше за ортофосфорну кислоту.

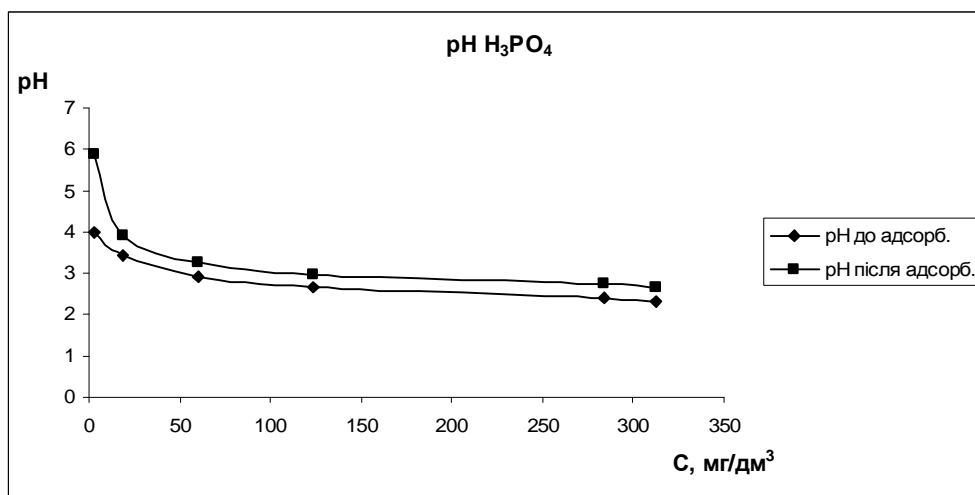


Рис. 1. Зміна рН при адсорбції ортофосфорної кислоти

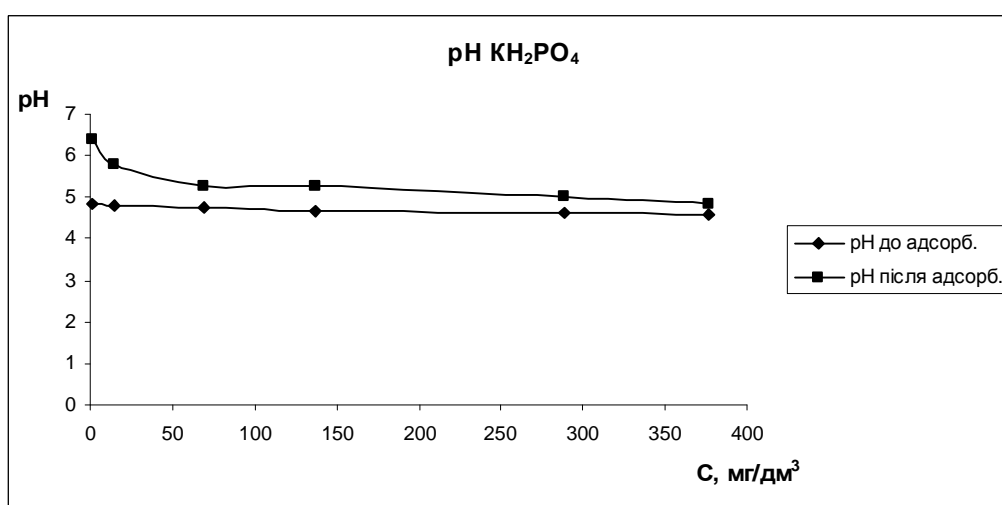


Рис. 2. Зміна рН під час адсорбції калію дигідрофосфату

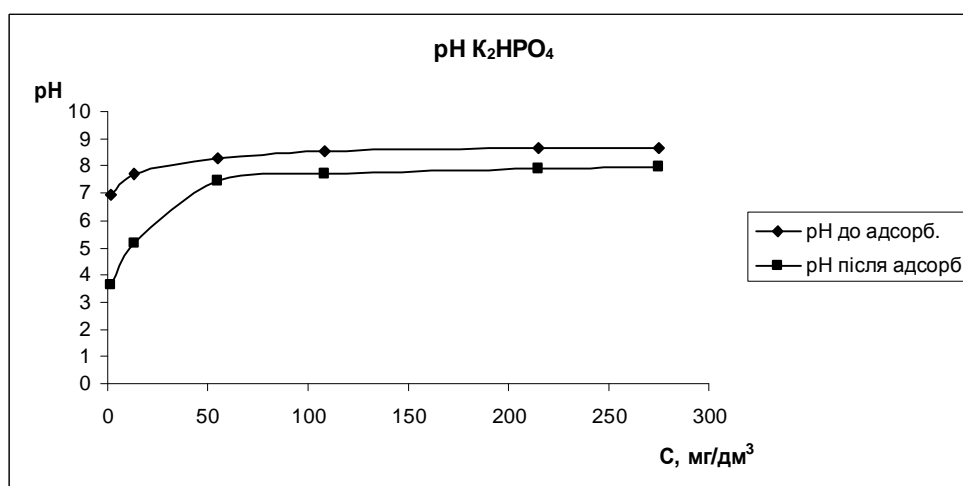


Рис. 3. Зміна рН при адсорбції калію гідрофосфату

рН досліджуваних розчинів дво- та тризамішених фосфатів змінюється практично однаково (рис. 3, 4). За низьких концентрацій – реакція середовища кисла $pH < 7$, а в разі збільшення концентрації встановлюється рівновага і відбувається заміщення калію на натрій та кальцій. Зменшення рН дво- та тризамішених фосфатів пояснюється тим, що за природою ці солі мають

лужну реакцію. При поглинанні цеолітом певної кількості фосфатів (з утворенням нерозчинних фосфатів кальцію, алюмінію тощо) у розчині буде зменшуватися кількість іонів PO_4^{3-} та HPO_4^{2-} за рахунок зміщення рівноваги реакцій дисоціації вліво, що, відповідно, призведе до зменшення рН.

Дослідження показали, що цеоліт відносно фосфатів проявляє амфотерні властивості. Крім того, під час поглинання фосфатної кислоти різко збільшувалась поглинальна здатність цеоліту в діапазоні $\text{pH} > 2,5$. Як було сказано вище, це може свідчити про вимивання алюмінію з кристалічної ґратки та руйнування верхнього шару відпрацьованого цеоліту, за якого вступає в реакцію нижній шар сорбенту. В такому разі можна було би очікувати на виявлення алюмінію в розчині після адсорбції фосфатів. Але це можливо лише при утворенні колоїдних часточок фосфату алюмінію. Дослідження концентрації вилученого алюмінію з цеоліту при поглинанні фосфатів здійснювали за стандартною методикою. Встановлено, що алюміній в процесі адсорбції не виділявся в досліджуваний розчин.

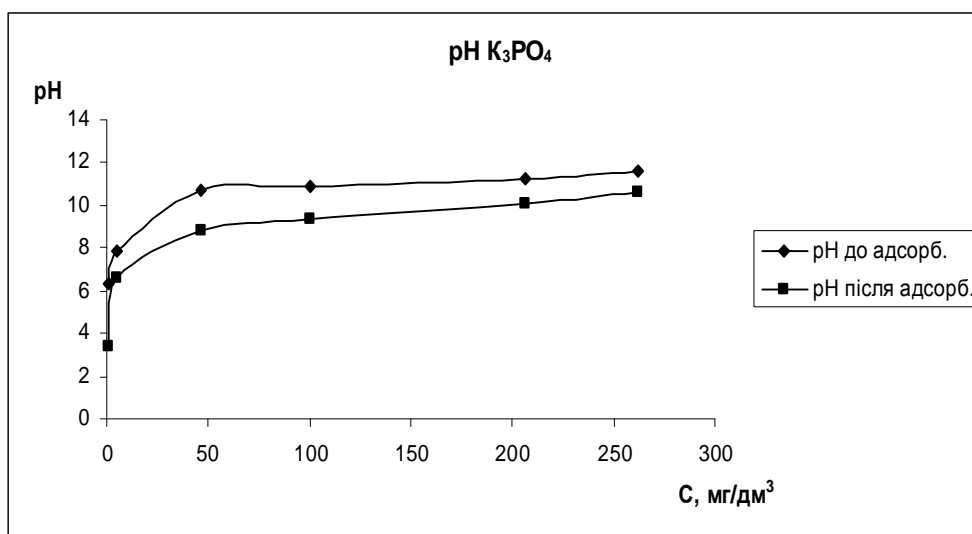


Рис. 4. Зміна рН при адсорбції калію фосфату

Для з'ясування кількостей поглинутих фосфатів за механізмом фізичної адсорбції ми провели дослідження десорбції P_2O_5 відповідно до методики. В результаті експерименту встановлено, що кількість десорбованого фосфат-іона менша за поріг чутливості методу і близька до 0. Причому в промивних водах цеоліту також було виявлено лише сліди фосфатів.

Крім того, відсутність фосфатів у досліджуваному розчині після десорбції свідчить про зв'язування фосфатів цеолітом за механізмом хімічної адсорбції з утворенням нерозчинних сполук. Цей експеримент підтверджує також висновки щодо утворення фосфатів алюмінію у порах цеоліту [3].

Отже, природні цеоліти є достатньо ефективними сорбентами щодо фосфатів і можуть застосовуватися для очищення промислових стічних вод, які мають підвищену кислотність.

Висновки

У роботі досліджено закономірності зміни рН розчинів фосфатів у процесі адсорбції P_2O_5 на природних цеолітах. Встановлено природу зв'язку фосфат-іонів з цеолітовою матрицею. Досліджено процеси десорбції фосфатів з об'єму цеоліту в розчин.

1. Харчова промисловість у 2008 році (панорама). Новини Департаменту харчової промисловості. Міністерство аграрної політики України. <http://www.minagro.gov.ua>. 2. Ковальчук В.А., Самелюк В.І. Біотехнологія очистки промислових стічних вод підприємств харчової промисловості // Коммунальное хозяйство городов. – № 93. – С. 182–187. 3. Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Тижбір Г.А. Сорбційне вилучення фосфатів з рідкої фази // Наукові праці Одеської академії харчових технологій. – 2011. – Вип.39. – Т.2. – С. 82–85.