

КОНДИЦІОНУВАННЯ ПРИРОДНОЇ ВОДИ ЩОДО ВМІСТУ ІОНІВ ФЛЮОРУ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ, АКТИВОВАНИМ ТЕРМІЧНИМ ТА ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ МЕТОДАМИ

Ї Винявська Г.Ф., Знак З.О., 2013

Досліджено процес очищення імітатив природної води від іонів Флюору природним клиноптилолітом, який було попередньо активовано термічним та електромагнітним методами. Установлено, що електромагнітний метод активації цеоліту забезпечує ефективніше вилучення іонів Флюору з води й характеризується меншими енерговитратами.

Ключові слова: іони Флюору, очищення, природний клиноптилоліту

The process of purifying imitativ natural water from ions of Fluoride by natural klinoptilolit, which was previously activated thermal and elektroganitnim methods, was investigated. It was set, that the electromagnetic method of zeolite activation provides efficient removal of water and Fluoride ions is less energy consumption.

Key words: Fluoride ions, purifying, natural klinoptilolit

Вступ. З кожним роком ресурси природних вод господарсько-питного призначення дедалі скорочуються внаслідок неконтрольованого, зазвичай, скидання в природні водойми недостатньо або й взагалі неочищених стічних вод найрізноманітніших технологічних процесів. Відтак для комунальних й виробничих потреб усе частіше використовують природні води, які за низкою показників не відповідають нормативним. До таких вод, зокрема, належать ті, що характеризуються понаднормовим вмістом іонів Флюору. Вибір технології вилучення Флюору з таких вод повинен враховувати необхідність не тільки забезпечення нормативного вмісту цього елемента, але унеможливити вторинне забруднення довкілля, передусім, водного середовища.

Постановка задачі та огляд джерел літератури. У низці природних підземних вод Львівської, Одеської, Полтавської та інших областей [1] виявлено підвищений вміст іонів Флюору, який чітко регламентується чинними нормативними документами [2] і який повинен перебувати в межах від 0,5 до 1,5 мг/дм³.

Нині запропоновано багато методів очищення вод від цих сполук [3–6], чимало з яких втілено у промислових масштабах. Однак здійснення процесу знефторювання води зазвичай супроводжується утворенням відходів, що спричиняє вторинне забруднення навколишнього середовища. Наприклад, у безреагентних мембранних та електрохімічних, а також оборотних реагентних процесах очищення вод від іонів Флюору утворюються висококонцентровані за цим іоном води, утилізацію яких не передбачено. Відходи сорбційних процесів з використанням природних сорбентів, наприклад, торфу, бурого вугілля, відходів деревооброблення, листя деяких порід дерев тощо використовують як додаток до твердого палива, що використовують на ТЕС; при цьому сполуки Флюору знову потрапляють у довкілля.

На підставі аналізу переваг й недоліків наявних методів знефторювання природних вод дійшли висновку, що найдоцільнішими, з погляду можливості подальшої утилізації відходів відповідних технологій є методи, в яких використовують природні алюмосилікатні мінерали, зокрема клиноптилоліт, який може контактувати з харчовими продуктами, зокрема, водою. Однак йому притаманна порівняно невисока ємність природного клиноптилоліту, що, як було встановлено попередніми дослідженнями [7], зумовлена наявністю в порах сорбенту повітря. Воно завдяки дуже малим розмірам пор, особливо, мікро- та мезо-, достатньо міцно утримується в об'ємі частинки цеоліту, що спричиняє значний індукційний період процесу й відповідно гальмує дифузійні

процеси в системі рідина-тверде тіло. Окрім того, можна передбачити, що дифузійні процеси лімітуються наявністю кристалогідратної води, яка входить до складу структури цеоліту й до певної міри блокує мікро- та мезопори. Тому для збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту щодо іонів Флюору доцільно його зневоднити.

Мета роботи полягала в дослідженні впливу попередньої активації природного клиноптилоліту термічним та електромагнітним методами на процес вилучення іонів Флюору з імітатів природної води.

Експериментальна частина. Дослідження виконували на установці та за методикою, які наведені у [7] з використанням імітатів природних вод, склад яких відповідав реальному складу флюорвмісних вод. Початковий вміст іонів Флюору в імітатах природних вод становить 10 мг/дм³. Для вилучення іонів Флюору із імітатів природної води використовували подрібнений клиноптилоліт Сокирницького родовища, що на Закарпатті. Дисперсність цеолітової муки – 0,014...0,073 мм.

Дослідження процесу зневоднення природного клиноптилоліту виконували диференційно-термічним методом з використанням дериватографа системи “Паулік-Ердей Q-1500” в інтервалі температур 20...480 °С (еталонна речовина – алюмінію оксид кваліфікації о.с.ч.).

Зневоднення природного клиноптилоліту здійснювали двома методами: термообробленням у муфельній печі за температури 400±10 °С та в полі надвисокочастотного електромагнітного випромінювання з використанням побутової НВЧ-печі “Samsung” (частота НВЧ-випромінювання 2,45 ГГц; потужність випромінювання 600 кВт; для рівномірнішого видалення вологи із клиноптилоліту дисперсний цеоліт у тонкостінній керамічній чашці розміщали на обертовій підставці, змонтованій у печі).

Для визначення ступеня зневоднення цеоліту термічним та електромагнітним методами наважку цеолітової муки фракції 0,046...0,073 мм масою 100 г поміщали муфельну або мікрохвильову піч й витримували відповідно за температури 400±10 °С або потужності випромінювання 600 Вт. Періодично чашку з наважкою цеоліту виймали із печі, охолоджували в ексикаторі до кімнатної температури і зважували на вазі “Axis AD-500” з точністю ± 0,001 г. Таку операцію повторювали аж до досягнення сталої маси наважки. Повну втрату маси за цієї умови під час термічного оброблення приймали за 100 %.

Ступінь зневоднення клиноптилоліту розраховували за формулою

$$x_3 = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_k} \cdot 100,$$

де m_0 – початкова маса наважки цеоліту, г; m_k – маса наважки цеоліту після досягнення сталою значення, г; m_i – маса наважки цеоліту через деякий час сушіння, г.

Результати та обговорення. Для визначення умов здійснення цього процесу виконали термогравіметричні дослідження (метод диференційного термічного аналізу). Дериватограму зневоднення цеоліту у вигляді цеолітової муки (фракція 0,046...0,073 мм) наведено на рис. 1.

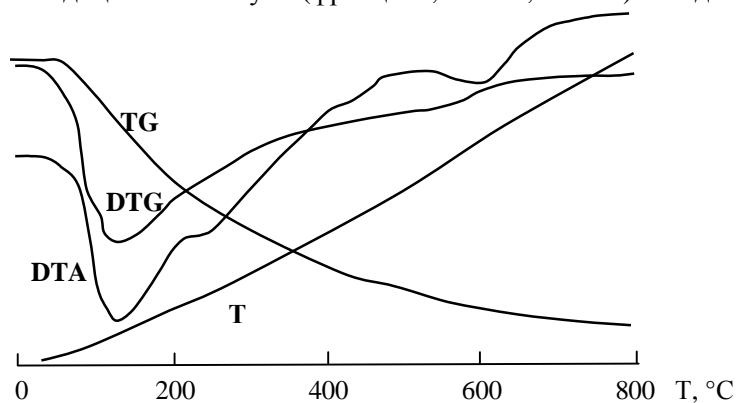


Рис. 1. Дериватограма цеоліту:
DTA – дані диференційного термічного аналізу; TG – зміна маси

Починаючи з температури близько 40 °С на кривій DTA спостерігається початок ендоефекту (витрата теплоти), що, можливо, зумовлене десорбцією газу із пор цеоліту. Про це також свідчить практично стала маса зразка, оскільки маса газу, що виділяється, не перевищує чутливості приладу (похибку визначення). З температури приблизно 60 °С спостерігається втрата маси, а ендоефект посилюється, що зумовлене поступовим видаленням фізично сорбованої води із пор клиноптилоліту завдяки зміщенню рівноваги між сорбованою водою та паром над зразком. Максимум ендоефекту спостерігається в області 100–110 °С, що чітко відповідає десорбції фізично адсорбованої води; за цих температур приріст втрат маси зразка також є найбільшим.

Подальша втрата маси зумовлена видаленням кристалогідратної води, що спричиняє термічну рівновагу в діапазоні температур 400–430 °С. За температури близько 580 °С розпочинається третій ендоефект, зумовлений змінами в структурі мінералу цеоліту, яка відбувається з незначними втратами маси. Перебудова структури сорбенту, зазвичай спричиняє зменшення його сорбційної (поглинальної) здатності внаслідок міграції замішуючих іонів із внутрішніх областей клиноптилоліту до периферії, тобто до поверхні частинки цеоліту, внаслідок чого канали сорбенту частково блокуються.

Отже, виконаними дериватографічними дослідженнями встановлено, що видалення фізично сорбованої та кристалогідратної води досягається в температурному діапазоні 60–430 °С.

Оскільки дериватографічні дослідження виконують з використанням наважок цеоліту не більше 1,0 г, то у разі збільшення маси клиноптилоліту можливе зменшення швидкості десорбції пари води. Воно зумовлене двома причинами. По-перше, зменшенням швидкості підведення теплоти в масу, порівняно із умовами виконання диференціально-термічного аналізу, за яких досліджувану речовину розміщують у доволі вузькому тиглі, оскільки цеоліт характеризується низькою теплопровідністю. По-друге, своєрідним хроматографуванням пари води, яка десорбувалась і переміщається в шарі сорбенту із внутрішніх областей цього шару назовні. Оскільки десорбція водяної пари відбувається, передусім, із зовнішнього шару, що контактує з повітрям, то через певний час, коли до цього шару продифундує пара із шару цеоліту, розташованого нижче, то виникне градієнт парціальних тисків водяної пари над частинкою цеоліту та всередині її. Це й призведе до часткової адсорбції водяної пари зневодненим клиноптилолітом. Зрозуміло, що за підвищених температур рівновага цього процесу буде зміщена в бік десорбції, однак його перебіг призведе до певного гальмування процесу десорбції водяної пари загалом.

Такий опір твердої фази десорбції пари води безумовно зростатиме із збільшенням висоти (товщини) шару клиноптилоліту, особливо у вигляді цеолітової муки. Тому необхідно було встановити залежність ступеня зневоднення клиноптилоліту (цеолітової муки) від тривалості процесу.

Результати дослідження залежності ступеня зневоднення клиноптилоліту (цеолітової муки) від тривалості процесу наведені на рис. 2.

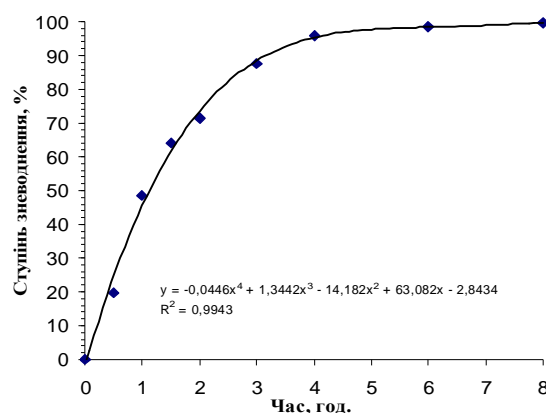


Рис. 2. Залежність зміни концентрації іонів Флюору у воді-імітаті від тривалості термічного оброблення клиноптилоліту

Як видно з рис. 2, глибоке зневоднення, що дорівнює 96 %, досягається протягом 4 год. Оптимальна тривалість зневоднення, визначена методом дотичних, становить 2,5 год.; за цієї тривалості зневоднення ступінь зневоднення дорівнює 86 %. Подальші дослідження з очищення природної води від іонів Флюору виконували із застосуванням термообробленого за температури 400 °С клиноптилоліту протягом 2,5 год. Залежності зміни концентрації іонів Флюору у воді-імітаті від часу у разі застосування термічно активованого за вказаних вище умов клиноптилоліту наведено на рис. 3.

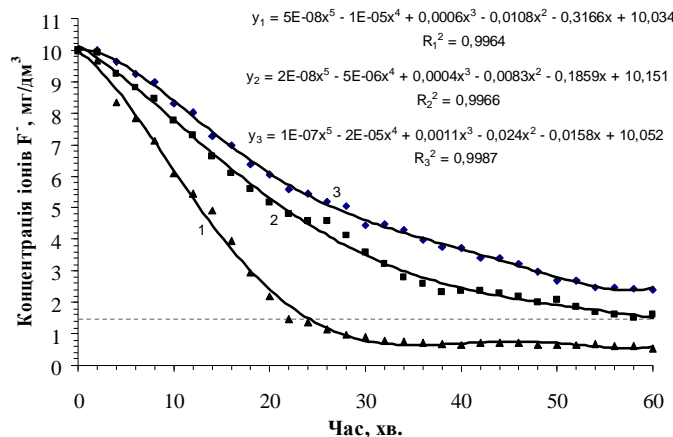


Рис. 3. Залежність концентрації іонів Флюору у воді від часу під час очищення води природним термоактивованим клиноптилолітом:
дисперсність цеоліту, мм: 1 – -0,014; 2 – 0,014...0,046; 3 – 0,046...0,073

Як видно з рис. 3, у разі використання для вилучення іонів Флюору термоактивованого клиноптилоліту тривалість процесу, необхідна для досягнення допустимої концентрації іонів Флюору 1,5 мг/дм³, є меншою, ніж у разі застосування неактивованого цеоліту [7]. Так, при використанні фракцій цеоліту -0,014, 0,014...0,046 і 0,046...0,073 мм, цей час відповідно дорівнює 24, 62 і 104 (розрахований за рівнянням регресії) хвилин, що відповідно на 27, 32 і 18 % менше ніж у разі неактивованого клиноптилоліту.

Однак як і у разі неактивованого цеоліту під час очищення імітатів вод термоактивованим клиноптилолітом спостерігається певний індукційний час, хоча його тривалість є майже вдвічі меншою, ніж для неактивованого. Отже, тверда фаза (клиноптилоліт) чинить менший опір дифузії рідини всередину твердих частинок завдяки розблокуванню пор і каналів.

Швидкість процесу вилучення іонів Флюору, розрахована аналогічно, як і для неактивованого, для фракцій цеоліту 0,014; 0,014...0,046 і 0,046...0,073 відповідно дорівнює $3,54 \cdot 10^{-7}$, $2,29 \cdot 10^{-7}$ та $2,13 \cdot 10^{-7}$ моль/с·дм³). Це відповідно в 1,23; 1,21 та 1,36 рази більше ніж у разі неактивованого. Отже, термоактивування клиноптилоліту дає змогу інтенсифікувати очищення вод від іонів Флюору. Однак термічний спосіб активації цеоліту є вельми енерговитратним, оскільки тепла енергія за цього способу її підведення до матеріалу, витрачається на нагрівання усєї маси клиноптилоліту. Зменшення витрати енергії може бути досягнуте, якщо її підводити лише, як у випадку цеоліту, до молекул води – як фізично зв’язаної, так і кристалогідратної, тобто забезпечити селективне нагрівання. Це можна здійснити на основі аналізу фізичних властивостей компонентів клиноптилоліту. Як відомо, клиноптилоліт складається з каркасу (матриці) алюмосилікатної природи, до складу якої входять молекули кристалогідратної води та замішуючі катіони, а також молекули фізично сорбованої води та деяка кількість домішок – глини, що потрапили в цеоліт під час геологічного формування цього мінералу. Із цих головних компонентів клиноптилоліту лише молекули води мають яскраво виражені властивості диполів. Тому вони здатні інтенсивно поглинати високочастотне електромагнітне випромінювання. Інші компоненти таке випромінювання практично не поглинають, тобто вони є “прозорими” для електромагнітного випромінювання, зокрема, у надвисокочастотній області. Отже, під дією надвисокочастотного випромінювання, як можна очікувати, відбуватиметься зневоднення клиноптилоліту за значно нижчих енергетичних витрат.

Протягом дослідження зневоднення клиноптилоліту в полі електромагнітних випромінювань, створених у мікрохвильовій пічці, періодично визначали масу зразка та його температуру (після вимкнення живлення магнетрона НВЧ-печі). Зміну вологості (ступінь зневоднення) зразка та його температури в часі подано на рис. 4.

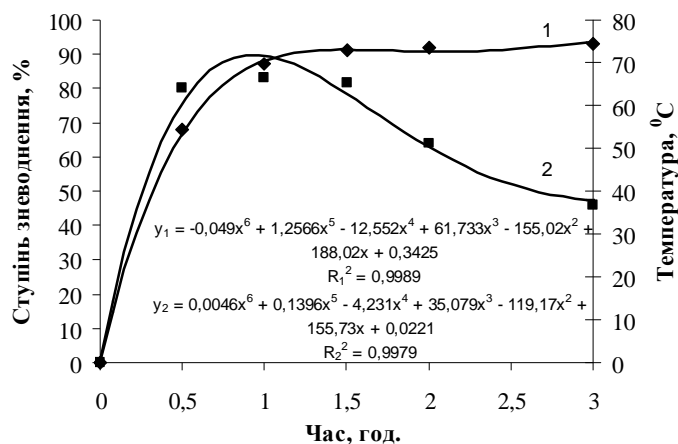


Рис. 4. Залежність ступеня зневоднення (1) та температури клиноптилоліту (2) від часу протягом оброблення в полі НВЧ-випромінювань (частота – 2,45 ГГц, потужність – 600 Вт)

Відповідно до зміни ступеня зневоднення (рис. 4) оптимальним часом процесу можна вважати 1 год., коли ступінь зневоднення сягає 87 %. Подальше оброблення цеоліту в НВЧ-полі практично не впливає на його зневоднення. Зміна температури цеоліту в часі має екстремальний характер, а максимум перебуває в діапазоні значень часу 0,70...1,1 год. за значень температури близько 70 °С. Підняття температури вище від цього значення не зафіксовано. Це означає, що енергія електромагнітного випромінювання витрачається переважно на нагрівання та випаровування води, тоді як цеолітова маса безпосередньо НВЧ-випромінювання не сприймає й не нагрівається. Нагрівання відбувається через теплопередачу від нагрітої за рахунок поглинання НВЧ-енергії води. Надалі із збільшенням часу оброблення цеоліту в НВЧ-полі понад 1 год. його температура зменшується. Це підтверджує те, що головний компонент цеолітової маси, який здатний ефективно поглинати електромагнітні випромінювання НВЧ-діапазону, на той момент в цеоліті вже відсутній. Тому цеоліт повільно охолоджується внаслідок теплообміну із навколишнім середовищем, а також під час вимірювань температури.

Залежність зміни концентрації іонів Флюору у воді-імітаті від часу у разі застосування активованого в полі надвисокочастотних випромінювань клиноптилоліту наведено на рис. 5.

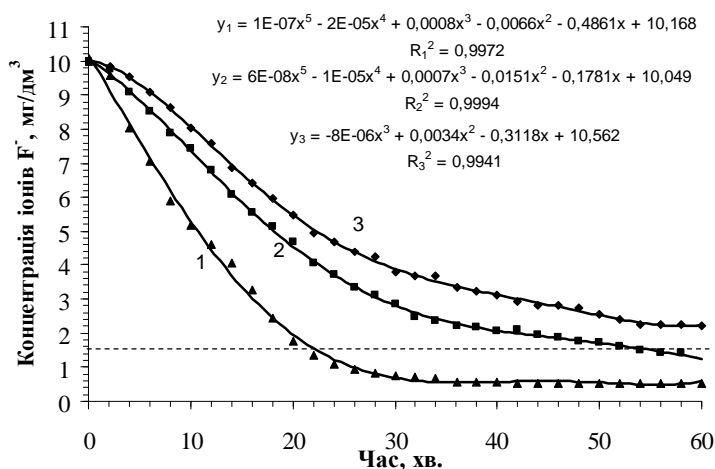


Рис. 5. Залежність концентрації іонів Флюору у воді від часу очищення води природним клиноптилолітом, активованим у НВЧ-полі: дисперсність цеоліту, мм: 1 – 0,014; 2 – 0,014...0,046; 3 – 0,046...0,073

Застосування активованого у НВЧ-полі клиноптилоліту дає змогу (рис. 5) досягти нормативного значення концентрації Флюору $1,5 \text{ мг/дм}^3$ за дещо коротший час, ніж у разі застосування термоактивованого цеоліту. Так, для фракцій $0,014$; $0,014 \dots 0,046$; $0,046 \dots 0,073$ мм цей час дорівнював відповідно 22, 54 і 88 (розрахована за рівнянням регресії) хв., що на 8,3; 12,9 і 15, 4 % менше ніж для термоактивованого.

Швидкість процесу вилучення іонів Флюору, розрахована аналогічно, як для неактивованого та термоактивованого, для фракцій цеоліту $0,014$; $0,014 \dots 0,046$ і $0,046 \dots 0,073$ відповідно дорівнює $7,07 \cdot 10^{-7}$, $2,46 \cdot 10^{-7}$ та $2,26 \cdot 10^{-7}$ моль/с·дм³). Це відповідно в 1,9; 1,1 та 1,06 разу більше ніж у разі неактивованого.

Збільшення поглинальної здатності клиноптилоліту щодо іонів Флюору в разі його активації в полі НВЧ-випромінювань можна пояснити тим, що одночасно із зневодненням мінералу відбувається деяке розширення мікропор. Проте найбільше пришвидшення процесу спостерігається лише у разі застосування найдрібнішої фракції цеоліту. Можливо, що на поглинальну ємність клиноптилоліту впливає те, що він не є чистим в мінералогічному плані, а містить домішки, зокрема, глини. Під час подрібнення клиноптилоліту руйнування більших частинок відбувається саме в тих місцях, де локалізовані менш міцні включення, передусім, глини. Тому під час подрібнення цеоліту та його просіювання відбувається збагачування мінералу за головним компонентом – клиноптилолітом.

Висновки. Попередня як термічна, так й електромагнітна активація природного клиноптилоліту дає змогу інтенсифікувати вилучення іонів Флюору із води. Застосування електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону характеризується селективністю дії, завдяки чому енерговитрати на активацію цеоліту є меншими, ніж у випадку термічної.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу хімічної активації клиноптилоліту на ефективність вилучення іонів Флюору із імітатів природної води.

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми і правила. “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” – 2011. 2. Капранов С.В., Тутамір О.М. Вода и здоровье. – Луганск: Янтарь, 2006. – 184 с. 3. Hu Hang, Dickson J. Nanofiltration membrane performanct on fluoride removal from water. /J. Membr. Sci. 2006. V. 279. -№ 1, 2. – С. 259–538. 4. Chen G., Chen X., Goo P. Electrochemical removal of fluoride-ions from industrial wastewater // Chem. Eng. Sci. 2003. – V. 58. –№ 3–6. – С. 987–993. 5. Ho Li Ngee, Ishihara Tatsumi, Veshima Soicnico. Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide // J. Cjlloid and Interface Sci. – 2004. – V. 272. – № 2. –С. 399–403. 6. Локишин Э.П., Бекиков М.П. Об очистке от фтора сточных вод, которые содержат комплексные фториды алюминия и кремния // Ж. прикл. химии. 2008. – № 2. –С. 177–188. 7. Знак З.О., Винявська Г.Ф. Дослідження процесу вилучення іонів Флюору із природної води клиноптилолітом Закарпатського родовища // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 15–19.