

А. В. Іванченко¹
 В. І. Карлаш¹
 Д. О. Єлатонцев¹
 А. С. Данельська¹

ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛОТНО-АКТИВОВАНОГО ЦЕОЛІТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД НІТРАТІВ

¹Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське

Погіршення якості води поверхневих джерел відбувається в результаті їх постійного забруднення речовинами антропогенного походження: біогенними елементами, нафтопродуктами, поверхнево-активними, органічними та іншими речовинами, що пов'язано з недостатньою глибиною очищення стічних вод. На сьогодні підвищення ступеня очищення стічних вод від біогенних елементів до екологічно безпечного показника є актуальним науково-технічним завданням. Незважаючи на заходи і методи, що застосовуються для очищення стічних вод, політанти продовжують надходити до водних об'єктів, і необхідно видалення біогенних елементів з стічних вод у зв'язку з тим, що сполуки Нітрогену і Фосфору викликають процес евтрофікації водойм. Із загальної кількості можливих технологічних рішень щодо поліпшення ступеня очищення стічних вод, одним з найперспективніших є використання цеоліту як сорбційного матеріалу. Цей мінерал дозволяє в 1,5...2 рази поліпшити очищення стічних вод від нітрат-іонів (NO_3^-) у порівнянні з традиційним хіміко-біологічним методом. Метою роботи є дослідження процесу адсорбційного вилучення нітратів з міських і промислових стічних вод м. Кам'янського з використанням цеоліту звичайного та активованого хлоридною кислотою. Експериментальним шляхом встановлено, що використання кислотного активованого цеоліту дозою 2 г/дм^3 за часу контактування 120 хвилин забезпечує зниження концентрації нітратів з 500 г/дм^3 до 96 г/дм^3 у випадку очищення коксохімічних стічних вод. В результаті обробки побутових стічних вод кислотним активованим цеолітом дозою 2 г/дм^3 концентрація іонів NO_3^- знижується з $30,5 \text{ г/дм}^3$ до $14,7 \text{ г/дм}^3$. В останньому випадку досягається ГДК нітрат-іонів у воді систем централізованого водопостачання відповідно до ДСТУ 7525-2014.

Ключові слова: нітрати, кислотна активація, природний адсорбент, цеоліт, хлоридна кислота

Вступ

У біологічно очищених традиційним способом стічних водах міститься значна кількість нітратів, які, надходячи до водоймищ, призводять до їхньої евтрофікації. Бурхливий розвиток водоростей у водоймі стає причиною вторинного забруднення води, підвищення кольоровості, зниження концентрації розчиненого кисню і погіршення її органолептичних показників. «Цвітіння» води в природних водоймах значно ускладнює її використання для господарсько-питного водопостачання населених пунктів і промислових підприємств. Тому вміст основних біогенних елементів в очищених стічних водах повинен жорстко нормуватися [1].

Існує досить багато методів очищення стічних вод, проте простими і ефективними вважають саме адсорбційні. Перевагами цих методів є висока ефективність, можливість одночасного очищення стічних вод, що містять кілька речовин. Ефективність адсорбційного очищення досягає 80...95 % і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні і її доступності, від хімічної будови речовини і форми його знаходження в середовищі [2].

Адсорбційний метод є ефективним для очищення стічних вод, однак широке застосування вуглецевих сорбентів економічно мало перспективне, внаслідок високої вартості як самого активованого вугілля, так і подальших стадій його регенерації. Природні сорбенти невуглецевого походження, до яких відносяться цеоліти, набувають все більшого застосування в хімічних, харчових

та природоохоронних технологіях, що зумовлено їх достатньо високою селективністю та адсорбційною ємністю, відносно низькою вартістю та доступністю [3].

Ефективність процесу адсорбції [4] залежить від хімічної природи та концентрації адсорбованих речовин. Чим вище концентрація речовини, тим більша її кількість буде адсорбована. Для очищення води адсорбцією все більшого застосування знаходять неуглецеві сорбенти природного і штучного походження. Використання цих сорбентів зумовлено достатньо високою їх адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Найважливішими представниками мінеральних природних сорбентів є цеоліти та глинисті матеріали. Вони досить поширені і різняться розмаїттям властивостей та областей застосування. Природні сорбенти добувають безпосередньо поблизу місця використання, що постійно розширює межі їх застосування для очищення води.

Одним із основних глинистих мінералів, які мають адсорбційні властивості, є цеоліт. Цеоліти — велика група мінералів, водні алюмосилкати Кальцію і Натрію, що мають пористу тривимірну структуру тетраїдрів (AlO_4) та (SiO_4). Хімічна формула найпоширенішого природного цеоліту — клиноптилоліту може бути подана як $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сорбційні властивості мінералу визначаються ефективним діаметром входних вікон, за розміром яких визначають три класи: широкопористі — фожазит, офретит; середньопористі — шабазит, еріоніт, клиноптилоліт, морденіт; вузькопористі — анальцит, філіпсит, помонтит, натроліт, тонсоміт, стильбіт. Кислотна активація цеолітів помітно покращує їх адсорбційні і каталітичні властивості, але, як правило, погіршує механічну міцність. Тому застосування активованих цеолітів обмежується тільки техно-

логіями контактного очищення [5]—[7].

Метою роботи є дослідження процесу адсорбційного вилучення нітратів з міських і промислових стічних вод м. Кам'янського з використанням цеоліту звичайного та активованого хлоридною кислотою.

Об'єктами дослідження вибрано промислові рідкі відходи коксохімічного підприємства ПАТ «Дніпровський КХЗ» та міські побутові стоки правого берега м. Кам'янського.

Для проведення досліджень спочатку зібрана установка кислотної активації цеоліту. У якості активатора використано 7% HCl . Кислотна активація проводилася за такою методикою. У термостійку колбу зі зворотним скляним холодильником завантажували цеоліт та розчин 7% HCl . При цьому співвідношення «мінеральний сорбент:розчин кислоти» використано, як 1:6. Як реагент застосовано 7%-й розчин соляної кислоти. Час активації — 5 годин. Кипіння (за $95 \dots 100^\circ\text{C}$) забезпечує добре перемішування всіх компонентів суміші. Відразу ж після активації розчином кислоти, сорбент промивали водою до нейтральної реакції промивних вод. Далі сорбент сушили спочатку на водяній бані до повітряно-сухого стану, а потім в сушильній шафі за температури $100 \dots 110^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Схема лабораторної установки для активації природних мінеральних сорбентів показана на рис. 1 [8].

Для проведення досліджень з вилучення нітратів з міських побутових та промислових відходів зібрана лабораторна установка адсорбційної обробки стічних вод, на якій проведено серію випробувань звичайного цеоліту та цеоліту активованого 7%-ю хлоридною кислотою, з метою виявлення найефективнішого адсорбенту та технологічних параметрів для його промислового впровадження на правобережних очисних спорудах м. Кам'янського. Схема лабораторної установки адсорбційної переробки рідких відходів показана на рис. 2 [9].

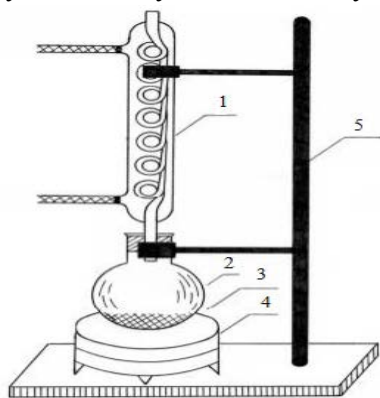


Рис. 1. Установка для активації природних мінеральних сорбентів: 1 — скляний зворотний холодильник; 2 — круглодонна термостійка колба; 3 — сорбент; 4 — електроплитка; 5 — штатив

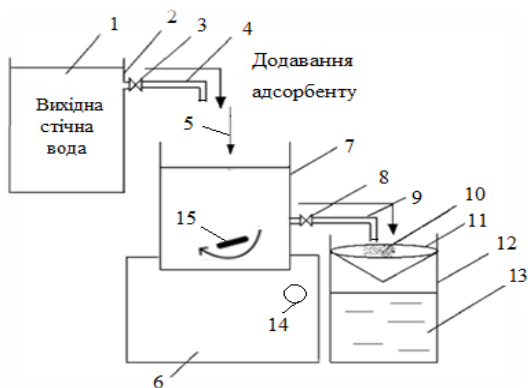


Рис. 2. Схема лабораторної установки адсорбційної переробки міських рідких відходів: 1 — вихідна вода; 2 — ємність з водою; 3, 8 — запірний вентиль; 4, 9 — трубопровід; 5 — адсорбент; 6 — магнітна мішалка; 7 — реактор для змішування реагентів з водою; 10 — осад після обробки; 11 — фільтр; 12 — ємність для відділення осаду, що утворився від води; 13 — очищена вода; 14 — регулятор інтенсивності перемішування; 15 — магніт

Для проведення експерименту у мірний стакан відбирали три проби стічної води по 100 см^3 . У першу пробу додавали $1,5 \text{ г/дм}^3$ звичайного цеоліту; у другу пробу — $1,5 \text{ г/дм}^3$ кислотного-активованого цеоліту; у третю пробу — 2 г/дм^3 кислотного-активованого цеоліту. Отримані розчини перемішували за допомогою магнітних мішалок протягом однієї години, потім відбирали проби по 10 см^3 з кожного реактора для визначення вмісту нітратів та перемішували ще протягом однієї години, після чого знову відбирали проби. Для проведення дослідження відбирали стічну воду з приймальної камери правобережних очисних споруд м. Кам'янського з концентрацією нітратів $30,5 \text{ мг/дм}^3$.

Вміст нітратів у очищеній стічній воді визначали фотометричним методом за допомогою реактиву Грісса. Цей метод заснований на відновленні нітрит-іону до нітрат-іону з додаванням цинкового пилу у присутності оцтової кислоти.

Результати роботи

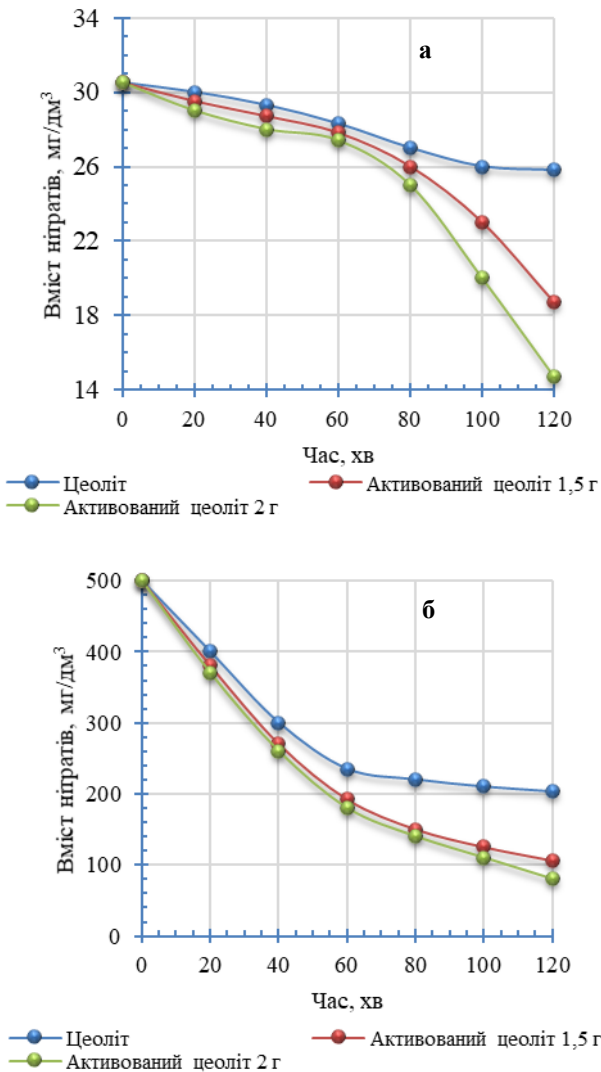


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації нітратів від тривалості контактування зі стічною водою для різних адсорбентів: а — побутові стічні води; б — промислові стічні води

шими зразками адсорбентів.

Висновки

У результаті проведення експериментальних досліджень встановлено залежності процесу вилучення нітратів з рідких відходів із застосуванням цеоліту звичайного і кислотного-активованого. Зокрема, для видалення нітратів з рідких відходів міських побутових стоків рекомендовано засто-

На рис. 3а, б показані експериментальні криві залежності концентрації нітратів від часу в інтервалі доз адсорбентів $1,5 \dots 2 \text{ г/дм}^3$ для побутових та промислових стічних вод.

З рис. 3а видно, що з дозою сорбентів $1,5 \text{ г/дм}^3$ після 60 хвилин контактування за використання звичайного цеоліту вміст нітратів знижується до $28,3 \text{ мг/дм}^3$; активованого цеоліту — до $27,8 \text{ мг/дм}^3$. Зі збільшенням дози активованого цеоліту до 2 г/дм^3 , після однієї години контактування, нітрати становлять $27,4 \text{ г/дм}^3$. Зі збільшенням часу контактування до 60 хвилин концентрація нітратів така: цеоліт — $25,8 \text{ мг/дм}^3$; активований цеоліт — $18,7 \text{ мг/дм}^3$; активований цеоліт (2 г/дм^3) — $14,7 \text{ мг/дм}^3$. Найефективнішим у цьому випадку виявився активований цеоліт дозою 2 г/дм^3 . Використання цього адсорбенту для переробки рідких побутових відходів призводить до доведення вмісту нітратів до граничнодопустимих норм України (50 мг/дм^3) та може бути рекомендовано до промислової реалізації.

На рис. 3б показана залежність концентрації нітратів від часу за дози адсорбентів $1,5 \text{ г/дм}^3$ для промислових стічних вод. У ході проведення експерименту встановлено, що через 60 хвилин взаємодії рідких відходів з адсорбентами вміст нітратів за використання звичайного цеоліту знизився до 235 мг/дм^3 ; активованого цеоліту — 192 мг/дм^3 ; активованого цеоліту дозою 2 г/дм^3 — 192 мг/дм^3 . Після 120 хвилин процесу адсорбції вміст нітратів значно не знизився за використання звичайного цеоліту та становить 203 мг/дм^3 . У випадку застосування активованого цеоліту концентрація нітратів знизилася до 106 мг/дм^3 , а використання активованого цеоліту дозою 2 г/дм^3 знизило вміст нітратів до 96 мг/дм^3 , що підтверджує його ефективність порівняно з ін-

совувати природний адсорбент — кислотно активований цеоліт дозою 2 г/дм³ з часом контактування 120 хвилин; за цих технологічних параметрів вміст нітратів зменшується з 30,5 мг/дм³ до 14,7 мг/дм³, що задовольняє нормам ГДК. Для обробки рідких відходів коксохімічних виробництв з підвищеним вмістом нітратів планується використовувати активований цеоліт у кількості 2 г/дм³ з часом контактування 120 хвилин; вміст нітратів знижується з 500 мг/дм³ до 96 мг/дм³. Осад після вилучення іонів NO₃⁻ активованим цеолітом можна застосувати у якості сировини для виготовлення капсул для покриття добрив пролонгованої дії. Застосування добрив, капсульованих водорозчинною плівкою на основі цеоліту, у сільському господарстві дасть змогу подовжити їхню дію на значний час, а отже, зменшити кількість та періодичність внесення, а також втрати елементів живлення у навколишнє середовище.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] О. А. Василенко, О. В. Поліщук, та Л. О. Василенко, «Впровадження технології біологічної очистки стічних вод від сполук азоту і фосфору на міських очисних спорудах.» *Екологічна безпека та природокористування*, № 15, с. 90-101. 2014.
- [2] И. П. Мухлёнов, и др., *Общая химическая технология*. Москва: Высшая школа, 1964.
- [3] Б. В. Столяров, и др., *Практическая газовая и жидкостная хроматография*. СПб., Россия: изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002.
- [4] Н. Д. Дрожалина, *Углеродные молекулярные сита на основе торфа*. Москва: Наука и техника, 1984.
- [5] М. В. Обуздина, «Совершенствование технологии очистки нефтесодержащих сточных вод модифицированными цеолитами месторождений Восточного Забайкалья»: автореф. дис. канд. техн. наук., Иркутский госуд. ун-т, Иркутск, 2010.
- [6] Т. З. Лыгина, О. А. Михайлова, А. И. Хацринов, и Т. П. Конюхова, *Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов*. Казань, Россия: КГТУ, 2009.
- [7] Р. Петрус, М. Мальований, Г. Сакалова, та В. Бунько, «Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях,» *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Лісівництво та декоративне садівництво*, № 171(1), с. 139-144. 2012.
- [8] А. В. Іванченко, Д. О. Єлатонцев, М. Д. Волошин, та О. О. Дупенко, «Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації,» *Праці Одеського політехнічного університету*, № 1 (45), с. 158-163, 2015.
- [9] Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, та О. А. Крюковська, «Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і зважених речовин зі стічних вод,» *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*, № 2 (97), с. 70-75, 2016.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 25.09.2018

Іванченко Анна Володимирівна — канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин, e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com ;

Карлаш Володимир Ігорович — студент металургійного факультету, e-mail: karlashvladimir94@mail.ru ;

Єлатонцев Дмитро Олександрович — аспірант кафедри хімічної технології неорганічних речовин, e-mail: sauron11652@gmail.com ;

Данельська Анастасія Сергіївна — студентка металургійного факультету, e-mail: danelskaya@ukr.net .

Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське

A. V. Ivanchenko¹

V. I. Karlash¹

D. O. Yelatontsev¹

A. S. Danelska¹

Application of Acid-Activated Zeolith in the Technology of Cleaning Wastewater from Nitrates

¹Dnipro State Technical University, Kamianske

The deterioration of the quality of water from surface sources occurs as a result of their constant contamination by substances of anthropogenic origin: biogenic elements, petroleum products, surface-active, organic and other substances, which is associated with insufficient depth of sewage treatment. At present, an increase in the degree of wastewater treatment from biogenic elements to an environmentally safe indicator is an actual scientific and technical task. Despite measures and methods used for wastewater treatment, pollutants continue to enter water bodies and the removal of nutrients from wastewater is required because the compounds of Nitrogen and Phosphorus cause the process of eutrophication

of reservoirs. From the total number of possible technological solutions for improving the degree of sewage treatment, one of the most promising is the use of zeolite as a sorption material. This mineral allows 1.5-2 times to improve the purification of waste water from nitrate ions (NO_3^-) compared with the traditional chemical-biological method. The purpose of this work is to carry out an experimental study of adsorption release of ions NO_3^- from urban and industrial waste water of Kamyanske city using natural zeolite and zeolite activated by chloride acid. It has been experimentally established that the use of an acid-activated zeolite with a dose of 2 g/dm³ for a contact time of 120 minutes provides a reduction in the nitrate concentration from 500 mg/dm³ to 96 mg/dm³, in the case of coke wastewater; as a result of treatment of domestic wastewater with an acid-activated zeolite with a dose of 2 g/dm³, the concentration of NO_3^- ions decreases from 30.5 mg/dm³ to 14.7 mg/dm³. In the latter case, the normative concentration of nitrate ions in water of centralized water supply systems is achieved in accordance with DSTU 7525-2014.

Keywords: nitrates, acid activation, natural adsorbent, zeolite, chloride acid.

Ivanchenko Anna V. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Chemical Technology of Inorganic Substances, e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com ;

Karlash Volodymyr I. — Student of Metallurgical Department, e-mail: karlashvladimir94@mail.ru ;

Yelatontsev Dmytro O. — Post-Graduate Student of the Chair of Chemical Technology of Inorganic Substances, e-mail: sauron11652@gmail.com ;

Danelska Anastasiia S. — Student of Metallurgical Department, e-mail: danelskaya@ukr.net

А. В. Иванченко¹
В. И. Карлаш¹
Д. А. Елатонец¹
А. С. Данельская¹

Применение кислотно-активированного цеолита в технологии очистки сточных вод от нитратов

¹Днепропетровский государственный технический университет, Каменское

Ухудшение качества воды поверхностных источников происходит в результате их постоянного загрязнения веществами антропогенного происхождения: биогенными элементами, нефтепродуктами, поверхностно-активными, органическими и другими веществами, что связано с недостаточной глубиной очистки сточных вод. В настоящее время повышение степени очистки сточных вод от биогенных элементов до экологически безопасного показателя является актуальным научно-техническим заданием. Несмотря на меры и методы, применяемые для очистки сточных вод, поллютанты продолжают поступать в водные объекты и удаление биогенных элементов из сточных вод необходимо в связи с тем, что соединения азота и фосфора вызывают процесс эвтрофикации водоёмов. Из общего количества возможных технологических решений по улучшению степени очистки сточных вод, одним из наиболее перспективных является использование цеолита как сорбционной материала. Этот минерал позволяет в 1,5...2 раза улучшить очистку сточных вод от нитрат-ионов (NO_3^-) по сравнению с традиционным химико-биологическим методом. Целью работы является проведение экспериментального исследования процесса адсорбционного извлечения ионов NO_3^- из городских и промышленных сточных вод г. Каменское с использованием цеолита обычного и активированного соляной кислотой. Экспериментальным путём установлено, что использование кислотно-активированного цеолита дозой 2 г/дм³ со временем контактирования 120 минут обеспечивает снижение концентрации нитратов с 500 мг/дм³ до 96 мг/дм³, в случае коксохимических сточных вод; в результате обработки бытовых сточных вод кислотно-активированным цеолитом дозой 2 г/дм³ концентрация ионов NO_3^- снижается с 30,5 мг/дм³ до 14,7 мг/дм³. При этом достигается ГДК нитрат-ионов в воде систем централизованного водоснабжения в соответствии с ДСТУ 7525-2014.

Ключевые слова: нитраты, кислотная активация, природный адсорбент, цеолит, соляная кислота.

Иванченко Анна Владимировна — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии неорганических веществ, e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com ;

Карлаш Владимир Игоревич — студент металлургического факультета, e-mail: karlashvladimir94@mail.ru ;

Елатонец Дмитрий Александрович — аспирант кафедры химической технологии неорганических веществ, e-mail: sauron11652@gmail.com ;

Данельская Анастасия Сергеевна — студент металлургического факультета, e-mail: danelskaya@ukr.net