

Г. В. Сакалова¹
Т. М. Василінич²
Г. Д. Петрук²

СИНТЕЗ ПРОЛОНГОВАНИХ ДОБРІВ ШЛЯХОМ АДСОРБЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ ЖИВЛЕННЯ ЦЕОЛІТОМ З КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Мета дослідження — на основі експериментальних даних розробити рекомендації щодо оптимальних умов осадження амонійного азоту з регенерату іонного обміну для його подальшого використання в якості амонійного добрива. У проведених дослідженнях іонообмінний матеріал, природний цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття), насичували іонами амонію з модельних стоків у колонному апараті до досягнення проскоку, після чого іонообмінний матеріал регенерувався шляхом прокачування через нього NaCl концентрацією 30 г/л. Максимальне насичення іонообмінного матеріалу визначали за зростанням електропровідності розчину на виході з колони.

Аналізи проводились за різного молярного співвідношення іонів магнію та фосфат-іонів та значеннях рН. Отримані дані порівнювалися з початковими концентраціями в модельному розчині відповідних іонів для визначення ефективності осадження. Встановлено, що максимальна ефективність видалення амонійного азоту за початкової концентрації його в регенераті 470 мг/л досягається з рН близько 8,5 та зі співвідношенням $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$.

За умов кращих варіантів проводилось осадження реальних концентратів іонного обміну. При цьому ступінь осадження іону NH_4^+ -N для концентрату, вилученого з цеоліту складав 93,91 %, тобто результати мало відрізняються від значень модельних концентратів.

Встановлено вологість отриманого мінерального добрива шляхом сушіння продукту. За значеннями вологості осаду визначили формулу кристалогідрату, яка близька за кількістю молекул води до формули мінерального добрива струвіт $MgNH_4PO_4 \cdot 4,5H_2O$. Проведено порівняльний термічний аналіз продуктів хімічного осадження та чистого струвіту. Встановлено оптимальні умови, за яких забезпечується максимальна ефективність одночасного вилучення амонійного азоту та фосфат-іонів зі стоків з утворенням $MgNH_4PO_4 \cdot 4,5 \div 6H_2O$. Розроблені рекомендації щодо застосування отриманого продукту як мінерального добрива.

Ключові слова: цеоліт, адсорбція, іонний обмін, концентрування, осадження, регенерація, магній-амоній ортофосфат (струвіт), мінеральне добриво.

Вступ

Потрапляння у природні водойми стоків із надлишковою кількістю фосфору та азоту призводить до пришвидшеного росту водоростей і, як наслідок, до порушення рівноваги в екологічній системі водойми [1].

В Україні найбільшими джерелами потрапляння азоту та фосфору у поверхневі води є сільське господарство (добрива, гній, стоки), і комунальні стічні води [2]. Зважаючи на тенденцію зростання кількості тваринних комплексів та збільшення заселеності міст, гостро постає питання зменшення навантаження на екосистему за рахунок запровадження нових, економічно вигідних технологій очистки стоків від азоту та фосфору.

Рациональними методами вилучення амонійного забруднення зі стічних та поверхневих вод варто визнати сорбційні, серед переваг яких слід відмітити високу ефективність та, за наявності вітчизняної сировинної бази, низьку собівартість. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від амонійного забруднення свідчить про перспективність використання природних сорбентів для очищення забруднених рідинних середовищ та доцільність застосування сорбційних методів [3].

Результати досліджень

Проведені дослідження очищення міських стоків від амонійного забруднення шляхом іонного обміну (концентрування іонів амонію глинистим сорбентом), та шляхом адсорбції іонів амонію природними сорбентами за постійного перемішування.

В іонообмінному процесі найефективнішим іонообмінним природним матеріалом є цеоліт, який має досить високу динамічну об'ємну ємність (3,0 мг NH_4^+ в останньому циклі). Крім того, цеоліт має більшу селективність до обміну іонів амонію, у разі високого загального солевмісту стоків. Так, з використанням модельних розчинів, за катіонним складом наближених до реальних міських, коефіцієнт селективності складає 13,1 для природного цеоліту та 0,3 для синтетичного цеоліту. Після проведення фази насичення природного цеоліту, лише менше 1/4 центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію. Отже у відношенні до селективності вилучення амонію зі стоків, найкращих результатів можна досягнути з використанням природного цеоліту, тоді як інші іонообмінні матеріали є більш селективними до іонів жорсткості [4].

Аналіз останніх публікацій [3], [4] свідчить про можливість концентрування іонів амонію зі стоків з використанням іонного обміну. У цих дослідженнях природний цеоліт Сокириницького родовища (Закарпаття) насичували іонами амонію з модельних стоків у колонному апараті до досягнення проскоку, після чого іонообмінний матеріал регенерувався шляхом пропускання через нього NaCl концентрацією 30 г/л. Щодо подальшого способу регенерації отриманого концентрату, розглянуто декілька варіантів: висушування, хімічне осадження, біологічне перетворення азоту.

Попередні дослідження показали можливість вилучення фосфору та азоту з концентрату іонного обміну методом хімічного осадження. Продуктом осадження є магнію-амоній ортофосфат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (струвіт). Струвіт — біла кристалічна речовина, яка містить магній, амоній та фосфор в рівних молярних концентраціях [5].

Утворення ортофосфату магнію-амонію відбувається відповідно до реакції [6]



Струвіт є м'яким мінералом з твердістю за шкалою Мооса від 1,5 до 2, який має низьку питому вагу 1,7 та добре розчинний в кислому середовищі [6].

Струвіт може використовуватись як концентроване добриво, яке одночасно містить три поживні елементи. За рахунок присутності в ньому азоту у водонерозчинній формі воно характеризується тривалістю дії.

Мета дослідження — розроблення на основі експериментальних даних рекомендації щодо оптимальних умов осадження амонійного азоту з регенерату іонного обміну для його подальшого використання в якості амонійного добрива: магнію-амоній ортофосфату.

Для чистоти експерименту дослідження проводились на модельних розчинах що дозволило усунути вплив завислих частинок, органічних речовин, протеїну, жирів, іонів металів, які присутні у реальних стоках на формування струвіту. Для приготування модельного розчину використані концентрований розчин амонію хлористого (NH_4Cl) з концентрацією $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 5500 мг/л, розчин гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4) з концентрацією PO_4^{3-} 9500 мг/л, розчин магнію хлористого ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) з концентрацією Mg^{2+} 2400 мг/л, розчин кальцію хлористого (CaCl_2) з концентрацією Ca^{2+} 2800 мг/л. Для приготування стандартних розчинів використовувались хімічно чисті реактиви.

Дослідження проводились методом хімічного осадження за кімнатної температури. Осадження проводилося в скляних колбах місткістю 100 мл. Як осаджувачі були використані розчин хлориду магнію ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) з концентрацією Mg^{2+} 10000 мг/л та розчин гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4) з концентрацією PO_4^{3-} 9500 мг/л. Для визначення оптимальних умов осадження амонійного азоту та фосфатів експерименти проводились за різних молярних співвідношень Mg:P та pH реакційної маси, яке встановлювали додаванням 10 %-го розчину NaOH .

Реакційну масу перемішували при 350 об/хв впродовж 1 хв (швидко перемішування, час реакції), потім при 20 об/хв протягом 30 хв (повільне перемішування, утворення флокул). Отриману суспензію відстоювали протягом 1 год та фільтрували через беззольний фільтр (синя стрічка). Отриманий фільтрат аналізували на вміст залишкових іонів за допомогою фотоколориметра ФЕК-56М з використанням методик фотометричного визначення амоній-іонів за реактивом Неслера в стічних водах (КНД 211.1.4.030-95) та за методикою фотометричного визначення фосфат-іонів в стічних водах (КНД 211.1.4.043-95).

Ефективність вилучення іонів азоту та фосфору знаходили за співвідношенням

$$\varphi = \frac{a_j - a_k}{a_j} 100 \%, \quad (1)$$

де a_j — початкова концентрація іонів у воді, a_k — концентрація залишкових іонів, після утворення струвіту.

Мета експерименту — встановлення умов максимального вилучення фосфат-іонів з комплексно забруднених стоків з одночасним вилученням певної кількості іонів $\text{NH}_4^+\text{-N}$, необхідних для отримання струвіту. Забруднені іонами $\text{NH}_4^+\text{-N}$ стоки в подальшому можуть бути очищені біологічним методом.

Результати насичення природного цеоліту модельним розчином та подальшої регенерації подані у табл. 1. Максимальне насичення іонообмінного матеріалу визначали за зростанням електропровідності розчину на виході з колони. Відповідно готували модельний розчин концентрацією 40 мг/л $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (приготований з NH_4Cl), його рН = 6 із загальним вмістом катіонів 2,46 мекв/л.

Таблиця 1

Результати насичення іонообмінного матеріалу амонієм і його подальшої регенерації

Показник	Значення за використання природного цеоліту
Об'ємна витрата модельного р-ну, 10^{-3} ОК/с	9
Перші сліди NH_4^+ в очищеній воді, ОК	70
Динамічна обмінна ємність, мг $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{г}$	4
Об'ємна витрата р-ну для регенерації, 10^{-3} ОК/с	2
Об'єм розчину для регенерації, ОК	120
Ступінь регенерації, %	90
Характеристика регенерату іонного обміну:	
$\text{NH}_4^+\text{-N}$, мг/л	470
Ca^{2+} , мг/л	260
Mg^{2+} , мг/л	240
рН	6,5

Ступінь осадження визначали за залишковим вмістом іонів NH_4^+ і PO_4^{3-} у розчинах. Результати досліджень за різних молярних співвідношень іонів та рН реакційної маси подані у табл. 2.

Таблиця 2

Результати аналізу проб на вміст NH_4^+ і PO_4^{3-} у розчинах (при одержанні концентрату іонного обміну з використанням цеоліту)

№ з/п	рН	$C_m(\text{NH}_4^+)$, мг	$C(\text{NH}_4^+\text{-N})$, мг/дм ³	$C_m(\text{P}_2\text{O}_5)$, мг	$C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³
Розчини групи А					
1	7	58,6526	456,19	2,7162	157,04
2	8	29,1789	226,95	1,2147	77,47
3	9	24,9684	194,20	0,9144	48,39
4	10	20,7579	161,45	1,9655	56,29
5	11	21,8105	169,64	2,1156	126,82
Розчини групи В					
1	7	54,4421	423,44	1,2147	301,25
2	8	27,0737	210,57	1,0646	264,01
3	9	15,4947	120,51	0,9144	226,77
4	10	13,3895	104,14	2,2658	561,91
5	11	37,6000	292,44	3,0165	748,10
Розчини групи С					
1	7	53,3895	415,25	3,0165	748,10
2	8	23,9158	186,01	2,2658	561,91
3	9	14,4421	112,33	1,5150	375,72
4	10	18,6526	145,08	1,0646	264,01
5	11	20,7579	161,45	0,7643	189,54

№ п/п	pH	$C_m(\text{NH}_4^+)$, мг	$C(\text{NH}_4^+-\text{N})$, мг/дм ³	$C_m(\text{P}_2\text{O}_5)$, мг	$C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³
Розчини групи D					
1	7	41,8105	325,19	1,3649	338,49
2	8	30,2316	235,13	1,2147	301,25
3	9	2,8632	22,27	0,9144	226,77
4	10	3,9158	30,46	0,4640	115,06
5	11	10,2316	79,58	0,7643	189,54
Розчини групи E					
1	7	77,6000	603,56	0,7643	189,54
2	8	71,2842	554,43	0,6141	152,30
3	9	43,9158	341,57	0,6141	152,30
4	10	40,7579	317,01	0,9144	226,77
5	1	43,9158	341,57	1,5150	375,72

Результати групи D, як кращого варіанта лабораторних досліджень, зведені у комбіновану діаграму, яка показує ефективність осадження NH_4^+-N в залежності від pH зі співвідношенням $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1,5:1:1,5$ (рис. 1).

Встановлено, що максимальна ефективність видалення амонійного азоту за початкової концентрації його в регенераті 470 мг/л досягається з

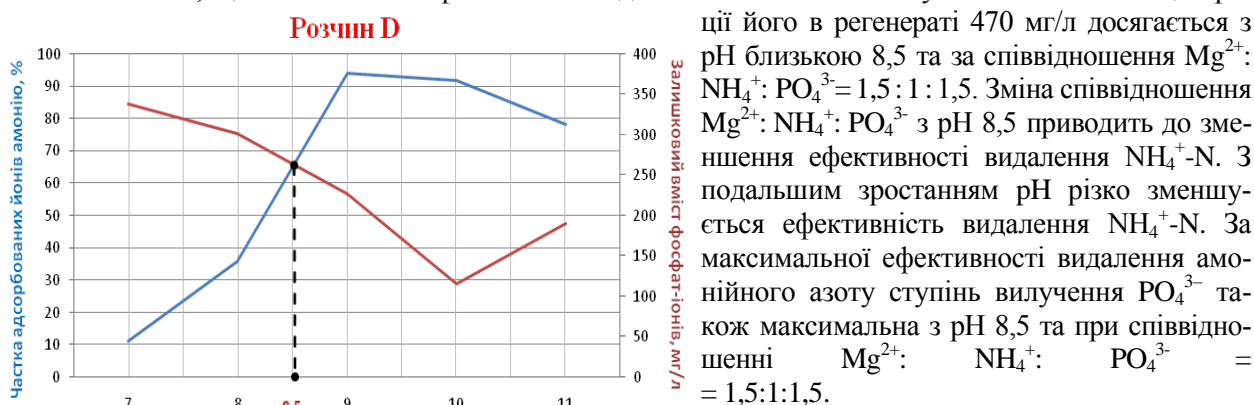


Рис. 1. Оптимальні умови одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів з модельного розчину

За умов кращих варіантів проводилось осадження реальних концентратів іонного обміну. При цьому ступінь осадження іонів NH_4^+-N для концентрату вилученого з цеоліту становить 93,91 %, тобто результати мало різняться від значень модельних концентратів, а середнє значення частки адсорбованих іонів NH_4^+-N з модельного концентрату складає 94,51 %. Відносна похибка методу становить 0,3 %, що свідчить про достовірність результатів досліджень, проведених на модельних розчинах.

Ваговим методом проводилось визначення вологості осаду. За початкової концентрації NH_4^+-N 470 мг/л і оптимальних умов $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1,5:1:1,5$, pH 8,5, вологість осаду, отриманого шляхом осадження модельних розчинів становить $40,7 \pm 0,8$ %, а вологість осаду, отриманого шляхом осадження концентрату іонного обміну цеолітом — $40,2 \pm 0,4$ %. Отже, достовірне значення об'єднаних результатів вимірювань становить

$$X = \frac{(1,25 \cdot 40,7) + (2,5 \cdot 40,2)}{1,25 + 2,5} = 40,37 \% \quad (2)$$

Похибка результату нерівноточного вимірювання

$$S_x = \left(\sqrt{1,25 + 2,5} \right)^{-1} = 0,53 \% \quad (3)$$

Таким чином, вологість осаду становить $40,37 \pm 0,53$ %.

Розрахунок вологості осаду дав можливість встановити формулу кристалогідрату, формула має вигляд $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Висновки

Проведено комплекс експериментальних досліджень на модельних розчинах, в результаті яких встановлено:

1. Реагентний метод дозволяє вилучати одночасно амоній та фосфати з досягненням частки адсорбованих іонів до 95 % та до 98 %, відповідно.
2. Оптимальними умовами процесу реагентного осадження амонійного азоту за початкової концентрації $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 470 мг/л є рН 8,5 та стехіометричне співвідношення $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$.
3. Встановлено вологість у разі висушування мінерального добрива. За значеннями вологості осаду ($40,3 \pm 0,53$ %) визначили формулу кристалогідрату, яка близька за кількістю молекул води до формули мінерального добрива струвіт $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] G. Sakalova, et al., "Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification," *Ukrainian Journal of Ecology*, vol. 8, no. 1, pp. 568-572, 2018. https://doi.org/10.15421/2017_250.
- [2] М. С. Мальований, В. В. Дячок, та Я. М. Сахневич, «Аналіз перспектив очищення стоків харчових виробництв,» *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*, № 5, с. 72-75, 2008.
- [3] М. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz, and O. Nahurskyu, "Water sorption purification from ammonium pollution," *Chemistry & Chemical technology*, vol. 7, no. 3, pp. 355-358, 2017.
- [4] А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин, та Е. Плаза, «Концентрування амонію зі стічної води з використанням колонних апаратів та іонообмінних матеріалів,» *Екологія і промисловість*, № 4, с. 71-78, 2011.
- [5] Р. В. Петрук, А. П. Ранський, та В. Г. Петрук, *Комплексна переробка фосфоровмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивація забруднених ґрунтів*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2014.
- [6] Y. Tulaydan, M. Malovanyu, V. Kochubei, and H. Sakalova, "Treatment of high-strength wastewater from ammonium and phosphate ions with the obtaining of struvite," *Chemistry & Chemical Technology*, vol. 11, no. 4, pp.463-468, 2017. <https://doi.org/10.23939/chcht11.04.463>.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 14.11.2018

Сакалова Галина Володимирівна — д-р техн. наук, доцент, професор кафедри хімії та методики навчання хімії, професор кафедри екології та екологічної безпеки, e-mail: sakalova@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Василінич Тамара Миколіївна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, e-mail: t.vasylynych@gmail.com ;

Петрук Галина Дмитрівна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, e-mail: petrukgd@gmail.com .

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця

H. V. Sakalova¹
T. M. Vasylynych²
H. D. Petruk²

The Synthesis of Prolonged Grains by the Adsorption of the Elements of Power by Zeolith from Common Steady Water

¹Vinnitsia National Technical University;

²Vinnitsia State Pedagogical University named after Mykhailo Kotsiubynsky

The purpose of this study is to develop, based on experimental data, recommendations on the optimum conditions for the deposition of ammoniacal nitrogen from ion exchange regenerator for its further use as ammonium fertilizer.

In these studies, ion-exchange material natural zeolite of the Sokirniysky deposit until a breakthrough was reached, after which the ion-exchange material was regenerated by pumping 30 g/l NaCl through it. The maximum saturation of ion-exchange material was determined by increasing the electrical conductivity of the solution at the exit from the column.

The analyses were done at various molar ratios of magnesium and phosphate ions and at various pH values. The obtained data was compared to the initial concentrations in the model solution of the corresponding ions to determine the deposition efficiency. It was established that the maximum efficiency of ammonium nitrogen removal at its initial concentration in the regenerate 470 mg/l is achieved at approx. 8,5 pH level with $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$ correlations.

Based on the results of the best options, deposition of real concentrates of ion exchange was carried out. The degree of NH_4^+ -N ion deposition for concentrate extracted from zeolite was 93,91%, that means, that results almost not differ from the values of samples concentrates.

Moisture level was set during mineral fertilizers drying. Based on the values of the moisture we determined content of the precipitate, which is close to the number of water molecules to the formula of fertilizer $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. The comparative thermal analysis of chemical precipitation products and pure struvite was performed. The optimal conditions were identified to experience the maximum efficiency of simultaneous removal of ammonium nitrogen and phosphate ions from wastewater, forming $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5 \div 6\text{H}_2\text{O}$. Recommendations on the use of the obtained product as a fertilizer were elaborated.

Keywords: Zeolite, adsorption, ion exchange, concentration, sedimentation, regeneration, precipitation of magnesium ammonium orthophosphate, hexahydrate (struvite), fertilizer.

Sakalova Halyna V. — Dr. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, Professor of the Chair of Ecology and Environmental Safety, e-mail: sakalova@gmail.com ;

Vasylynych Tamara M. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, e-mail: t.vasylynych@gmail.com ;

Petruk Halyna D. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, e-mail: petrukgd@gmail.com

Г. В. Сакалова¹
Т. Н. Васылиныч²
Г. Д. Петрук²

Синтез пролонгированных удобрений путем адсорбции элементов питания цеолитом из коммунальных стоков

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

Целью исследования является разработка на основе экспериментальных данных рекомендаций по оптимальным условиям осаждения аммиачного азота из ионообменного регенерата для его дальнейшего использования в качестве аммиачного удобрения. В проведенных исследованиях ионообменный материал, природный цеолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье), насыщался ионами аммония из модельных стоков до проскока, после чего ионообменный материал регенерировался путем промывки через него 30 г/л NaCl.

Анализы проводились при различном мольном соотношении ионов магния и фосфат-ионов, а также при различном pH. Полученные данные сравнивались с начальными концентрациями в модельном растворе соответствующих ионов для определения эффективности очищения. Установлено, что максимальная эффективность удаления аммонийного азота при его начальной концентрации в регенерате 470 мг/л достигается приблизительно при pH 8,5 с соотношением $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$.

Исходя из результатов лучшего варианта, проведено осаждение реальных концентратов ионного обмена. Степень осаждения иона NH_4^+ -N для концентрата, выделенного из цеолита, составила 93,91 %, а это означает, что результаты мало отличаются от значений модельных концентратов.

Определена влажность полученного минерального удобрения методом высушивания продукта. Исходя из значений влажности, определена формула кристаллогидрата, близкая по числу молекул воды к формуле минерального удобрения струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Проведен сравнительный термический анализ продуктов химического осаждения и чистого струвита. Определены оптимальные условия, при которых наблюдается максимальная эффективность одновременного извлечения аммонийного азота и фосфат-ионов из стоков с получением $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4,5 \div 6\text{H}_2\text{O}$. Разработаны рекомендации для применения полученного продукта как минерального удобрения.

Ключевые слова: цеолит, адсорбция, ионный обмен, концентрирование, осаждение, регенерация, магний-аммоний ортофосфат (струвит), минеральное удобрение.

Сакалова Галина Владимировна — д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры химии и методики изучения химии, профессор кафедры экологии и экологической безопасности, e-mail: sakalova@gmail.com ;

Васылиныч Тамара Николаевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и методики изучения химии, e-mail: t.vasylynych@gmail.com ;

Петрук Галина Дмитриевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и методики изучения химии, e-mail: petrukgd@gmail.com