



УДК 546.39

Динамика сорбции ионов аммония на природном, кислотно- и щелочноактивированном сорбенте $M_{45}K_{20}$

Лы Тхи Иен, Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Бельчинская Л.И.

ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», Воронеж

Поступила в редакцию 13.09.2011 г.

Аннотация

Изучена динамика сорбции ионов аммония природным сорбентом, состоящим из монтмориллонита и клиноптилолита ($M_{45}K_{20}$), и его кислотно- и щелочноактивированными формами. Показано, что при щелочной активации сорбент характеризуется наибольшим значением полной динамической объемной емкости. Выявлена зависимость времени защитного действия от высоты слоя щелочноактивированного сорбента и скорости потока. Определены константы уравнения Шилова. Показано хорошее согласование экспериментальных и теоретических данных.

Ключевые слова: динамика сорбции, кислотная активация, щелочная активация, монтмориллонит, клиноптилолит, ионы аммония

The dynamics of ammonium sorption on natural sorbent, consisting of montmorillonite and clinoptilolite ($M_{45}K_{20}$), and on its acid- and alkaline activated forms was studied. It was shown that the alkaline activated sorbent is characterized by the highest value of the total dynamic volumetric capacity. The dependence of the time of protective action on the dependence of the protective action time on bed height of alkaline activated sorbent and on flow rate was investigated. Constants of the equation Shilov were defined. The good agreement between the experimental and theoretical data was shown.

Keywords: dynamics of sorption, acid activation, alkaline activation montmorillonite, clinoptilolite, ammonium ions

Введение

Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности [1]. Для сточных вод регионов, где интенсивно развивается сельское хозяйство, характерна повышенная концентрация аммонийного азота, которая находится в диапазоне $50-200 \text{ мг/дм}^3$ [2,3], т.е в 100-400 раз выше нормы для воды при сбросе в поверхностные водоемы.

В настоящее время интенсивно проводятся исследования, направленные на применение природных сорбентов в процессах очистки сточных вод от ионов аммония, что обуславливается неограниченным запасом этих материалов, их дешевизной по сравнению с синтетическими материалами, довольно высокими адсорбционными, ионообменными свойствами, возможностью повысить сорбционной способности при обработке различными способами [4-6].

Клиноптилолит является природным сорбентом с жесткой каркасной структурой и имеет высокую селективность к ионам аммония [7]. Применение клиноптилолита различных месторождений для очистки сточных вод от ионов аммония было описано во многих работах [4,6-8]. В отличие от клиноптилолита, природный монтмориллонит, относящийся к глинистым минералам слоистой структуры, проявляет меньшую сорбционную способность по отношению к ионам аммония [9].

В настоящее время существуют различные способы, позволяющие улучшить сорбционные характеристики клиноптилолита и монтмориллонита по отношению к сорбируемому ионам, такие как кислотная и щелочная активация, которые приводят к избирательному изменению химического состава и структуры минералов, возрастанию удельной поверхности, удельного объема пор, изменению рН поверхности и др. [10-12].

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса сорбции ионов аммония в динамических условиях на природном сорбенте месторождения Сокирница (Украина), состоящем из двух основных минералов – монтмориллонита и клиноптилолита, и на его кислотно- и щелочноактивированных формах.

Эксперимент

Исследуемый в данной работе сорбент $M_{45}K_{20}$ представляет собой поликомпонентную пористую систему, включающую глинистую составляющую – монтмориллонит (М)-45% и цеолитную составляющую – клиноптилолит (К)-20%. Фазовый состав и адсорбционно-структурные свойства природного сорбента $M_{45}K_{20}$ были установлены в работе [13].

Для повышения сорбционной способности природного сорбента использовался метод кислотной и щелочной активации. Кислотную обработку проводили 2.33 М раствором H_2SO_4 по методике, описанной в [13]. Метод щелочной активации заключается в обработке природного сорбента (фракции <0.25 мм) 2 М раствором NaOH [14].

Для исследования сорбции ионов аммония использован модельный раствор NH_4Cl , в котором содержание ионов аммония составляло 90 мг/дм^3 , то есть соответствовало средним значениям в сточных водах животноводческих комплексов и стоках с полей. Эксперименты сорбции в динамическом режиме проводились на природном (МКП), кислотно- (МКК) и щелочноактивированном (МКЩ) образцах сорбента $M_{45}K_{20}$, параметры которых показаны в таблице 1.

Скорость пропускания раствора через колонки – 0.75 мл/мин (0.57 м/ч). Фильтрат на выходе из колонки собирался в мерных колбах по фракции 25 см^3 . Концентрация ионов аммония в фильтрате контролировалась ионометрически с использованием NH_4^+ -селективного электрода [15].

Таблица 1. Параметры сорбентов

Образцы сорбента М ₄₅ К ₂₀	МКП	МКК	МКЩ
Масса, г	0.5	0.5	0.5
Высота слоя, см	1.6	1.7	1.8
Объем сорбента, см ³	0.80	0.85	0.90
Насыпная плотность, г/см ³	1.17	1.09	0.81
Кажущаяся плотность, г/см ³	2.75	2.18	1.70
Порозность*	0.57	0.50	0.52

Примечание. * Порозность, ε , определяется по формуле [10]:

$$\varepsilon = 1 - (\rho_n / \rho_k)$$

где ρ_n и ρ_k – насыпная и кажущаяся плотность сорбента соответственно, г/см³.

Время защитного действия сорбционной колонки рассчитывалось по формуле Шилова Н.А. [16]:

$$T = \kappa H - \tau, \quad (1)$$

где: T – время защитного действия сорбционной колонки, с; H – высота слоя сорбента, см; κ – коэффициент защитного действия, см/с; τ – потеря времени защитного действия, с.

Значение коэффициента κ определили по формуле:

$$\kappa = a_0 / (VC_0), \quad (2)$$

где: a_0 – предельная емкость сорбента, г/см³; V – скорость пропускания раствора, см/с; C_0 – исходная концентрация ионов NH₄⁺, г/см³.

Потеря времени защитного действия определяется как:

$$\tau = \varepsilon \Delta t, \quad (3)$$

где Δt – время, в течение которого концентрация ионов в фильтрате изменяется от проскоковой концентрации $C_{пр}$ до C_0 .

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены динамические кривые сорбции ионов аммония природным (кривая 1), кислотно- (кривая 2) и щелочноактивированным сорбентом (кривая 3). По форме выходной кривой можно давать приблизительную оценку преобладающего механизма кинетики процесса сорбции. Выходные кривые для всех образцов сорбента М₄₅К₂₀ характеризуются резким возрастанием отношения C/C_0 с увеличением объема пропущенного раствора через слой сорбента в начальном участке. При числе колоночных объемов (V/V_0) большем 5 (рис. 1) процесс характеризуется медленным переходом в равновесное состояние, что можно рассматривать как признак большего вклада внутридиффузионного лимитирования в процессе сорбции ионов аммония [16]. Данный факт подтверждается полученными ранее результатами при исследовании кинетики сорбции ионов аммония на природном и кислотноактивированном сорбенте М₄₅К₂₀ методом ограниченного объема [13].

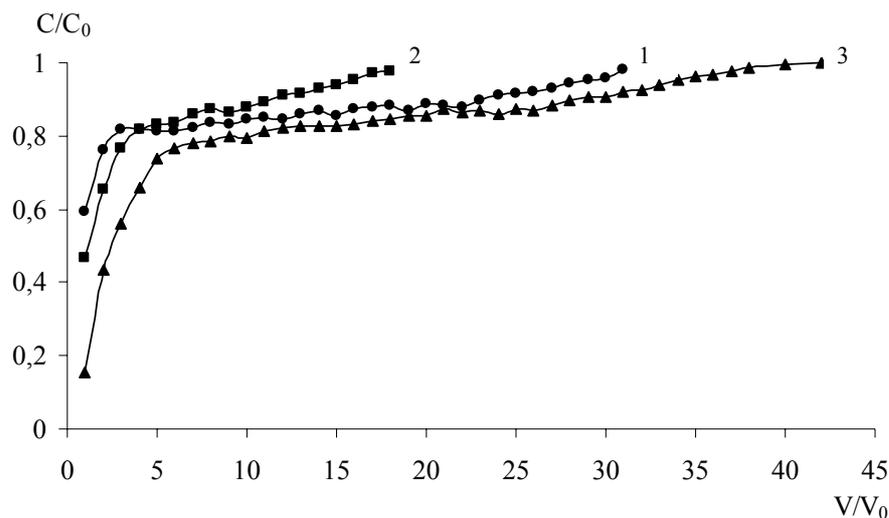


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов аммония на образце МКП (1), МКК (2) и МКЩ (3) сорбента M_4K_{20} .

Определена динамическая обменная емкость (*ДОЕ*). Результаты определения емкости сорбентов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Динамическая объемная емкость сорбентов

Сорбент	МКП	МКК	МКЩ
<i>ДОЕ</i> , мг/см ³	11.31	6.64	15.94

Различие в значениях *ДОЕ* при сорбции ионов аммония может быть обусловлено изменениями в адсорбционно-структурных свойствах минерального сорбента при кислотной и щелочной активации. При этом эффективность данных методов обработки природного сорбента не одинакова. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о большей эффективности образца МКЩ для извлечения ионов аммония из раствора в динамических условиях.

В дальнейшем изучение динамических характеристик процесса сорбции ионов аммония проводили на неподвижном плотном слое образца МКЩ. С целью характеристики сорбционной способности сорбента МКЩ в динамических условиях использовались наиболее распространенные и теоретически обоснованные расчеты, основанные на применении уравнения Шилова, которое отражает влияние статического и кинетического факторов на динамику поглощения [16]. Для определения констант уравнения Шилова установлена зависимость времени защитного действия от высоты слоя сорбента. Высота колонки изменялась от 1.8 до 7.2 см при постоянном диаметре колонки $d=2$ см. Полученные выходные кривые показаны на рисунке 2.

Согласно полученным результатам, наблюдается закономерное увеличение времени защитного действия слоя сорбента с увеличением его высоты при постоянной скорости пропускания раствора через колонку. Экспериментально получена зависимость времени проскока ионов аммония от высоты слоя сорбента $T = f(H)$, которая графически представлена на рисунке 3. Построение выходных кривых сорбции в координатах $T = f(H)$ позволило определить константы уравнения Шилова (табл. 3).

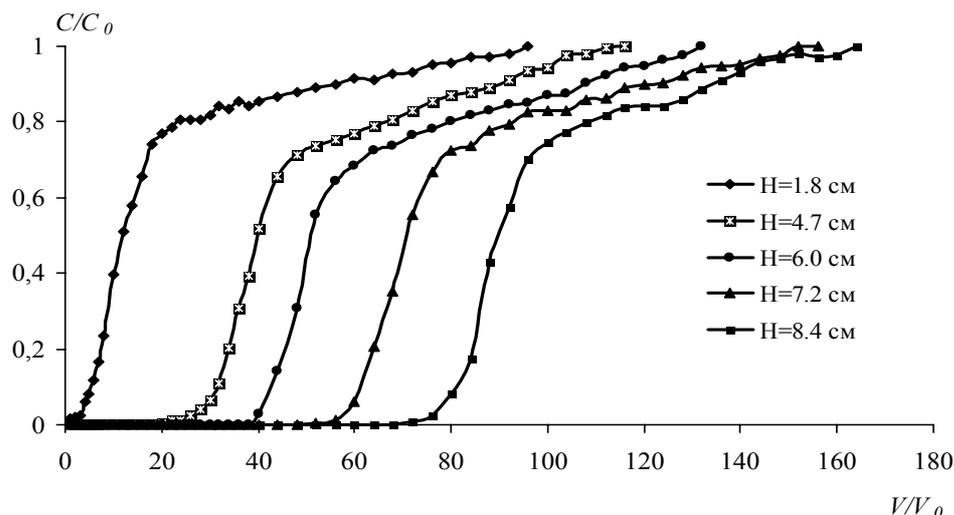


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов аммония на образце МКЩ в зависимости от высоты слоя сорбента. Площадь сечения колонки 3.14 см^2 , скорость пропускания раствора 0.033 см/с .

Для расчета коэффициента времени защитного действия по уравнению (2), величина a_0 определяется по экспериментальной изотерме сорбции (рис. 4), которая при равновесии в растворе NH_4Cl с концентрацией 90 мг/дм^3 составляет 10.78 мг/см^3 .

Величина Δt , определяемая по выходной кривой при высоте слоя сорбента $H = 3.5 \text{ см}$, составляет 22560 с . Полученные расчетные значения констант уравнения Шилова (K и τ) и времени защитного действия были сопоставлены с экспериментальными (табл. 3).

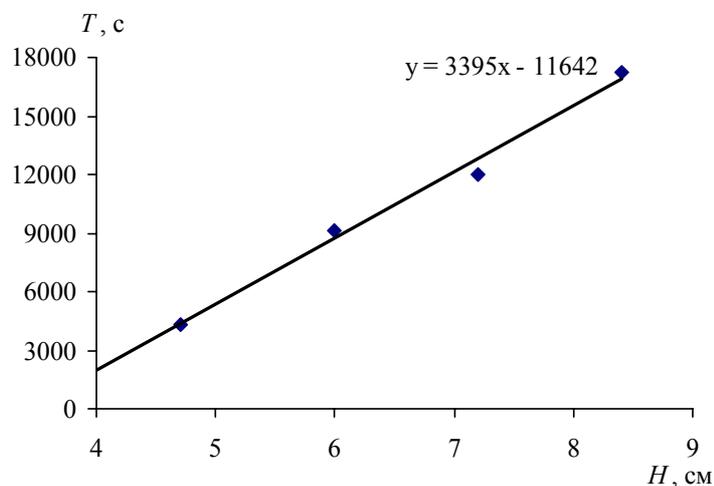


Рис. 3. Экспериментальная зависимость времени защитного действия от высоты слоя сорбента МКЩ.

Как показывают данные табл. 3, получены близкие результаты при определении коэффициентов защитного действия и потери времени (относительная погрешность в среднем 5%). Расчетные значения времени защитного действия хорошо согласуются с экспериментальными когда высота слоя сорбента не менее 4.7 см . Большая разница между экспериментальными и расчетными величинами времен защитного действия в случае малой величины слоя сорбента, объясняется тем, что на данном слое не успевает установиться режим параллельного переноса.

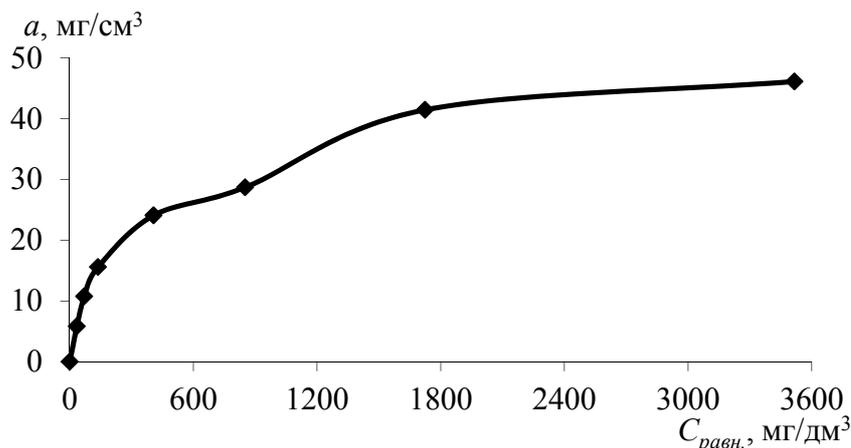


Рис.4. Изотерма сорбции ионов аммония на образце МКЦ.

Таблица 3. Определение параметров уравнения Шилова и время защитного действия

Параметр	Значения		Относительная погрешность, %
	опытные	расчетные	
к, с/см	3395	3563	4,9
τ , с	11642	12230	5,1
T, с, при H=1,8 см	-	-	-
H=4,7 см	4320	4516	4,5
H=6,0 см	9120	9148	0,3
H=7,2 см	12000	13423	11,8
H=8,4 см	17280	17699	2,4

На рисунке 5 представлены выходные кривые сорбции ионов аммония на образце МКЦ в зависимости от скорости пропускания раствора через колонку.

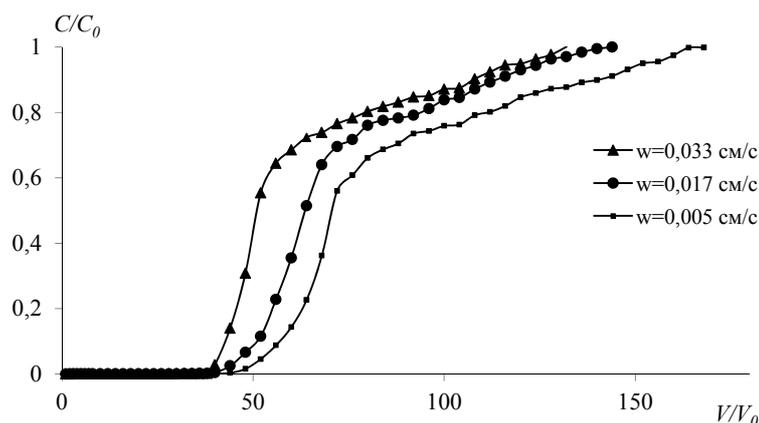


Рис. 5. Выходные кривые сорбции ионов аммония на образце МКЦ в зависимости от скорости пропускания раствора через колонку. Масса сорбента 10 г, объем сорбента 18,8 см³, площадь сечения колонки 3,14 см².

Определены значения времени защитного действия (T), ДОЕ и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) образца МКЦ при различных скоростях пропускания раствора, которые показаны в таблице 4.

Таблица 4. Параметры динамики сорбции ионов аммония образцом МКЩ при различных скоростях пропускания раствора

Параметр	Скорость пропускания раствора, w, см/с		
	0.005	0.017	0.033
T, мин	1000	304	152
ДОЕ, мг/см ³	5.06	4.81	4.81
ПДОЕ, мг/см ³	10.39	8.90	7.64

Как показывают данные таблицы 4, с увеличением скорости потока от 0.005 до 0.033 см/с время проскока ионов аммония в фильтрате снижается от 1000 до 152 мин соответственно. При этом происходит незначительное уменьшение величины динамической обменной емкости.

Заключение

В работе установлено, что щелочноактивированный сорбент МКЩ характеризуется большим значением времени защитного действия по сравнению с природным и кислотноактивированным образцами и может быть рекомендован для практического применения с целью извлечения ионов аммония из промывных и сточных вод.

Список литературы

1. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов. – М.: АСВ, 2002. 704 с.
2. Hickey C.W., Quinn J.M., Davies-Colley R.J. Effluent characteristics of dairy shed oxidation ponds and their potential impacts on rivers // *New Zealand journal of marine and freshwater research*. 1989. V.23. P. 569-584.
3. Sukias J.P.S., Tanner C.C. Treatment of piggery waste stabilisation lagoon discharges in constructed wetlands / National conference on wetlands for water quality control. James Cook University, September 25-29, 1995. Townsville, Australia. P. 41-50.
4. Nguyen M.L., Tanner C.C. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites // *New Zealand Journal of Agricultural Research*. 1998. Vol. 41. P. 427-446.
5. Кузьмина Р.И., Кондрашова А.В. Динамика и кинетика процесса адсорбции ионов аммония на опоке // *Химия и химическая технология*. 2008. Т.5. Вып. 10. С. 72-74.
6. Ivanova E., Karsheva M., Koumanova B. Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010. Vol. 45. № 3. P. 295-302.
7. Koon J.K., Kaufman W.J. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange // *J. of the Water Pollution Control Federation*. 1975. № 47. P. 448-464.
8. Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М. Очистка артезианской питьевой воды от ионов аммония на природном клиноптилолитсодержащем туфе. Математическое моделирование и расчет процесса сорбции // *Сорб. и хроматограф. процессы*. 2008. Т.8. Вып.1. С. 23-29.

9. Rozic M., Cerjan-Stefanovic Štefica. Croatian clinoptilolite and montmorillonite-rich tuffs for ammonium removal / Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, eds. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedral. Elsevier, Amsterdam. 2001. V.135.

10. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Pilot plant of ammonium removal from nitrogen industry waste waters by an Ukrainian clinoptilolite / Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Elsevier, Amsterdam, eds. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedral. 2001. V.135.

11. Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Реснер Ф. Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов // Сорб. и хроматограф. процессы. 2005. Т. 5. Вып. 6. С.798-805.

12. Михайлова О.А., Лыгина Т.З. Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. № 2. С. 199-207.

13. Лы Тхи Иен, Хохлов В.Ю., Селеменов В.Ф., Бельчинская Л.И. Кинетика и сорбционное равновесие ионов аммония на природном и кислотоактивированном алюмосиликатном сорбенте $M_{45}K_{20}$ // Сорб. и хроматограф. процессы. 2011. Т.11. Вып.3. С.382-390.

14. Бельчинская Л.И., Новикова Л.А. Адсорбция уксусной кислоты на природном и активированном щелочью монтмориллоните // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 5, С. 741-745.

15. РД 52. 24. 394-95 Методические указания. Определение ионов аммония в водах с использованием ионоселективного электрода.

16. Селеменов В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 160 с.

Лы Тхи Иен – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Хохлов Владимир Юрьевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Селеменов Владимир Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бельчинская Лариса Ивановна – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой химии, Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Lu Thi Yen – the postgraduate student of the department of analytical chemistry, chemical faculty, the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: yeenlu@yahoo.com

Khokhlov Vladimir Yrievich – Dr. Sci. (Chemistry), professor of the department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir Fedorovich – Dr. Sci. (Chemistry), professor, head of the department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh

Belchinskaya Larisa Ivanovna – Dr. Sci. Tech., professor, head of chemistry department, the Voronezh State Forest Academia, Voronezh