

ПРИМЕНЕНИЕ БАДИНСКОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина

Томский политехнический университет

E-mail: olganaz@tpu.ru

Исследована возможность очистки воды от фосфатов в динамических условиях при использовании в качестве фильтрующей загрузки природного цеолита Бадинского месторождения. Установлено влияние скорости фильтрования модельного раствора фосфатов на эффективность очистки воды. Обсуждается механизм удаления фосфатов с участием цеолита путем образования труднорастворимых соединений при взаимодействии катионов кальция и фосфат-анионов.

Ключевые слова:

Природный цеолит, сточные воды, фосфаты, ионный обмен, химическое осаждение.

Key words:

Natural zeolite, waste water, phosphates, ion exchange, chemical precipitation.

Ухудшение качественных показателей состояния поверхностных водных объектов связано с увеличением объемов сброса в них сточных вод, содержащих большое количество загрязняющих веществ, в том числе соединений фосфора и азота. Поступление в водные объекты недостаточно очищенных сточных вод во многом вызвано использованием устаревших технологий водоочистки, изношенностью технологического оборудования, несвоевременной корректировкой технологического режима. Анализ работы очистных сооружений Томской области показал, что эффективность очистки от соединений фосфора и азота находится на низком уровне, а содержание нитратов и нитритов в процессе биологической очистки даже увеличивается [1, 2].

Поступление в природные водоемы со сточными водами биогенных веществ — соединений фосфора и азота — в повышенных концентрациях приводит к их эвтрофикации, вследствие чего они включены в число главных показателей при оценке степени загрязнения водоисточников. Причем соединения фосфора оказывают большее воздействие на процесс эвтрофикации. В связи с этим разработка эффективных методов удаления фосфорсодержащих веществ из сточных вод является одной из важнейших проблем водоочистки.

На сегодняшний день существует большое количество различных методов обработки воды, многие из которых имеют ряд недостатков и не обеспечивают необходимую эффективность очистки воды от соединений фосфора. Их удаляют из сточных вод с помощью биологической, адсорбционной, электрокоагуляционно-флотационной и реагентной очистки [3]. Наиболее доступным и высокоэффективным для очистки больших объемов сточных вод считается реагентный метод, который основан на использовании известняка, солей железа и алюминия на различных стадиях очистки. При этом происходит загрязнение воды в зависимости от применяемых реагентов ионами железа, кальция, алюминия, а также хлоридами и сульфатами. Кроме того, в случае применения извести в

качестве реагента повышается величина pH до 11, и затем необходимо проводить нейтрализацию воды [4].

Фильтрование воды через природные сорбенты является одним из наиболее простых и дешевых способов очистки воды [5, 6]. Перспективным материалом для повышения качества очистки воды являются природные цеолиты.

В России цеолитовые породы широко распространены, причем более 70 % всего объема разведанных запасов природных цеолитов сосредоточено в Забайкалье. Бадинское месторождение, расположенное в Читинской области, является одним из наиболее крупных [7]. Потенциальная площадь добычи цеолитизированных пород оценивается в 9 км². Предварительно оцененные запасы полезного ископаемого составляют 95 млн т.

Химический состав цеолитовой породы Бадинского месторождения представлен следующими оксидами, мас. %: SiO₂ — 68,0...72,0; Al₂O₃ — 11,4...12,0; Fe₂O₃ — 0,6...0,8; TiO₂ — 0,16; MnO — 0,05; CaO — 2,1...3,7; MgO — 0,6...1,7; K₂O — 2,6...4,8; Na₂O — 0,4...1,5; H₂O — до 10 [8]. По химическому составу данная цеолитовая порода относится к высококремнеземистой и характеризуется высоким отношением Si/Al. Общее содержание SiO₂ и Al₂O₃ составляет 79,4...84,0 %.

Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [9]. Структурная формула цеолита может быть представлена следующим образом: M_{m/n}[(AlO₂)_x·(SiO₂)_y]·zH₂O, где x+y — сумма тетраэдров в элементарной ячейке; m — число катионов M (калия, натрия, кальция, магния); n — валентность катиона. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства цеолитов. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и др.) на другие, находящиеся в растворе катионы. В процессах адсорбции и ионного обмена цеолиты

проявляют молекулярно-ситовые свойства — избирательное поглощение одних ионов или молекул перед другими. Природные цеолиты широко распространены и дешевы, обладают уникальными физическими, физико-химическими, адсорбционными и ионообменными свойствами, возможностью их модифицирования, утилизации и регенерации, благодаря чему они нашли широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и в практике очистки сточных вод [5, 10].

Ранее была показана высокая эффективность процесса очистки воды на природных цеолитах от примесей, характерных для подземных вод Томской области (ионов железа, марганца, кальция) [11–13]. Концентрация примесей после очистки не превышала ПДК, что позволило рекомендовать исследованные цеолиты в технологии подготовки питьевой воды.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования природного цеолита Бадинского месторождения для очистки сточных вод от фосфат-анионов.

Материалы и методики экспериментов

Для исследований свойств бадинского цеолита использованы следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-3.0), термический анализ (термоанализатор SDT Q600), инфракрасная (ИК) спектроскопия (спектрометр Nicolet 5700), фотоколориметрический анализ (спектрофотометр КФК-2), рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр Quant'X). Анализы выполнены в ТПУ на базе Научно-аналитического центра и НОЦ «Вода».

Образец цеолита был измельчен в щековой дробилке и разделен механически на фракции с помощью набора сит. В экспериментах использована фракция частиц цеолита размером 2,0...3,0 мм. Предварительно образец цеолита был обработан раствором ионов кальция Ca^{2+} с концентрацией 100 мг/л, что способствовало насыщению его ионами кальция. Для изучения способности бадинского цеолита удалять фосфаты из воды были приготовлены модельные растворы из ГСО PO_4^{3-} 1 г/л на фоне растворов солей натрия (NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией фосфатов 4,0 мг/л. В стеклянную колонку было помещено 25...70 мл цеолита. После пропускания модельного раствора через колонку с цеолитом осуществлялся отбор последовательно каждые 50 мл фильтрата для анализа. Скорость фильтрования растворов составляла 0,7; 1,6; 10,0 и 25,0 мл/мин. Отобранные пробы отфильтровывали через бумажные фильтры, предварительно смоченные дистиллированной водой. Определение фосфатов проводили по методике РД 52.24.382-2006 «Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом».

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА минералогический состав исследуемого образца цеолитовой породы Бадинского месторождения содержит клиноптилолит, а также примесные породы — кварц, монтмориллонит, полевой шпат и кристобалит (рис. 1). Среди структурных видов природных цеолитов клиноптилолит является одним из самых распространенных, и в то же время он обладает уникальным комплексом молекулярных и каталитических свойств. Большие размеры кристаллов клиноптилолита благоприятствуют повышенной сорбционной активности [5, 9, 10].

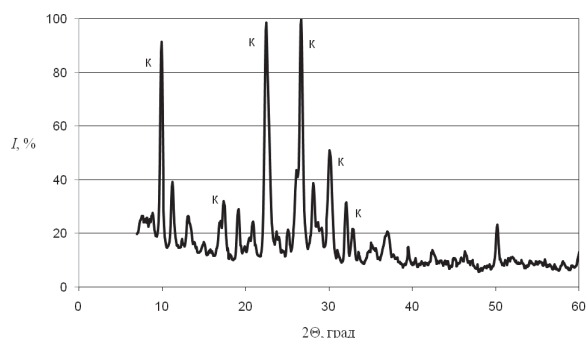


Рис. 1. Дифрактограмма образца бадинского цеолита: К — рефлексы клиноптилолита

Клиноптилолит является термически устойчивой модификацией цеолита. Термическая устойчивость бадинского цеолита была исследована с помощью термогравиметрического анализа (рис. 2). Бадинский цеолит содержит в своем составе сорбированную и связанную воду. Зависимость дегидратации от температуры является плавной, что характерно для фазы клиноптилолита [10]. Уменьшение массы при нагревании образца природного цеолита до 1000 °С составило 10 %, причем максимальное уменьшение содержания адсорбированной воды ~ 6 % наблюдалось в температурном диапазоне от 80 до 300 °С.

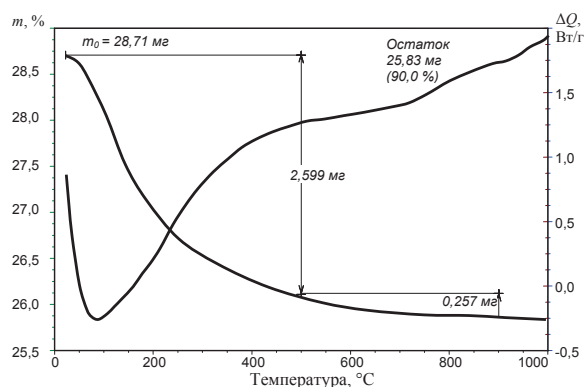


Рис. 2. Термограмма образца бадинского цеолита (скорость нагрева 10 град/мин, среда — воздух)

Наличие характерных для фазы клиноптилолита [9] структурных групп в образце бадинского цеолита было установлено с помощью ИК-спектро-

скопии (рис. 3). Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при 1040 см^{-1} и соответствует асимметричным валентным колебаниям связи $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$. Полосы поглощения $800,5$ и $780,5\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями связи $\nu(\text{Al}-\text{O})$, а $473,2\text{ см}^{-1}$ – с деформационными колебаниями $\delta(\text{Al}-\text{O}_4)$. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне $3233\ldots 3732\text{ см}^{-1}$: $3637,5\text{ см}^{-1}$ – полоса поглощения связанных водородной связью ОН-групп с кислородом каркаса $\nu(\text{OH})$; $3618,2$; $3398,4$; $3233,8\text{ см}^{-1}$ – полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний изолированных ОН-групп; $1626,1\text{ см}^{-1}$ – полоса деформационных колебаний молекул воды $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$.

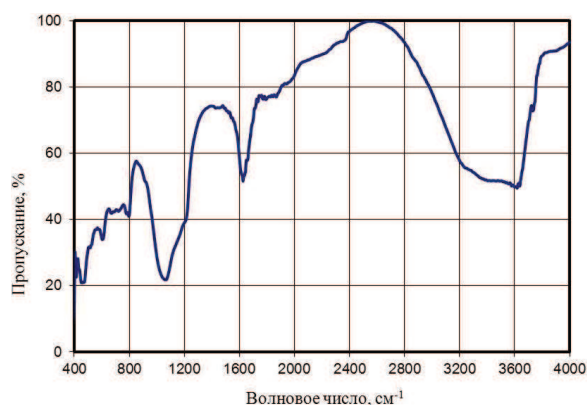


Рис. 3. ИК-спектр пропускания образца бадкинского цеолита

Результаты определения фосфатов после фильтрования модельных растворов представлены на рис. 4.

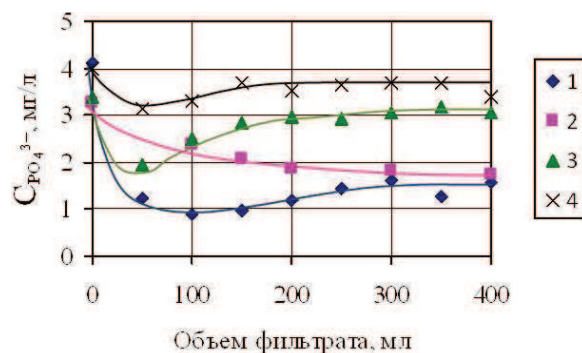


Рис. 4. Зависимость концентрации фосфат-анионов от объема отфильтрованного модельного раствора для разных скоростей фильтрования: 1 – 0,7; 2 – 1,6; 3 – 10; 4 – 25 мл/мин

Эффективность удаления фосфатов \mathcal{E} рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{оч}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

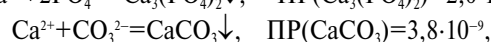
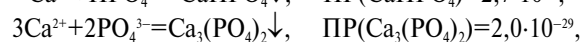
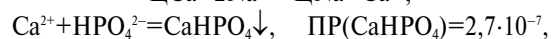
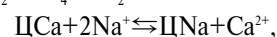
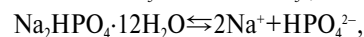
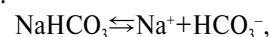
где $C_{\text{исх}}$ – концентрация фосфат-аниона в исходном растворе; $C_{\text{оч}}$ – концентрация фосфат-аниона в очищенном растворе.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективность удаления фосфатов составила 22...78 % и определяется скоростью фильтрования.

Наилучшего результата удалось достигнуть при наименьшей скорости фильтрования – 0,7 мл/мин.

Согласно литературным данным [14–17] осаждение фосфатов путем адсорбции на цеолите является доминирующим процессом при $\text{pH} < 7$. Более высокие значения pH благоприятны для осаждения нерастворимых фосфатов кальция. В нашем случае величина pH раствора составила 8,2...8,7.

Химические процессы, протекающие в модельных растворах, можно представить в виде следующих реакций:



где Ц – цеолит; ПР – произведение растворимости.

Механизмом удаления фосфатов в условиях проведенных экспериментов является химическое осаждение труднорастворимых соединений, которые образуются в результате взаимодействия фосфатных анионов с катионами кальция. Предварительно образец цеолита был насыщен ионами кальция, повышение концентрации которого в материале цеолита было установлено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5). В процессе очистки происходит замещение ионов кальция цеолита на ионы натрия из раствора, что косвенно подтверждается уменьшением концентрации ионов натрия в модельных растворах (рис. 6). Ионы кальция, поступающие в раствор в результате ионного обмена, связывают фосфаты в труднорастворимые соединения, которые затем выпадают в осадок и отфильтровываются. На спектре флуоресценции (рис. 5) зафиксировано уменьшение концентрации ионов кальция в цеолите после фильтрования через него модельного раствора.

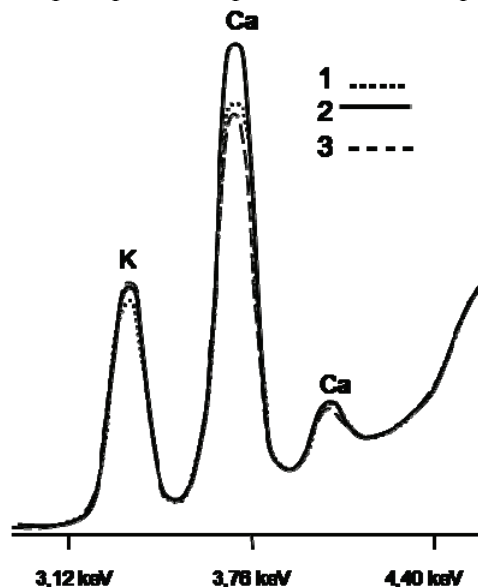


Рис. 5. Фрагмент спектра флуоресценции образцов цеолита: 1 – исходного; 2 – переведенного в Са-форму; 3 – после фильтрования модельного раствора

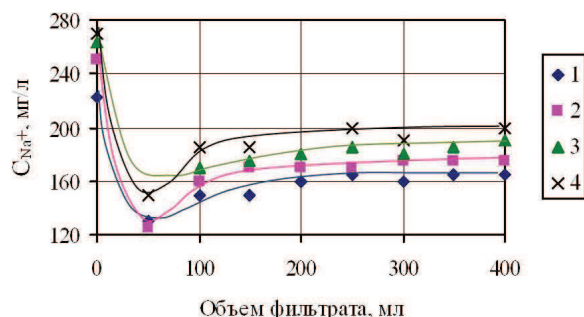


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов натрия от объема отфильтрованного модельного раствора для разных скоростей фильтрации: 1 – 0,7; 2 – 1,6; 3 – 10; 4 – 25 мл/мин

В отличие от метода химического осаждения, основанного на использовании извести в качестве реагента, источником ионов кальция в данном случае является цеолит. В процессе фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом происходит обмен ионов кальция цеолита на ионы натрия раствора. Для повышения концентрации

ионов натрия и успешного протекания ионного обмена в модельный раствор были введены соли натрия.

Выводы

В ходе исследования был изучен альтернативный метод удаления фосфатов путем фильтрования очищаемого раствора фосфат-анионов через цеолит, предварительно насыщенный ионами кальция. Механизмом удаления фосфатов является химическое осаждение труднорастворимых соединений, в основном ортофосфата кальция, образующихся при взаимодействии фосфатных анионов с катионами кальция.

Регулирование скорости фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом от 0,7 до 25 мл/мин позволило подобрать наиболее оптимальные условия для удаления фосфатов: при скорости фильтрования 0,7 мл/мин эффективность удаления фосфат-анионов составила 78 %.

Работа частично выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савичев О.Г., Базанов В.А., Ломакина Н.Ю. Анализ эффективности очистки коммунально-бытовых сточных вод в Томской области // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 23–30. – URL: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/262>. (дата обращения: 21.01.2013).
- Овдиенко Д.Ю., Назаренко О.Б. Анализ работы ЗАО «Городские очистные сооружения» // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докладов XVIII Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во «СПб Графикс», 2012. – С. 367–369.
- Залётова Н.А. Глубокое удаление азота и фосфора из сточных вод // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 1993. – № 7. – С. 38–40.
- Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
- Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие к СНиП 2.04.03–85 «Канализация. Наружные сети и сооружения». – М.: Стройиздат, 1990. – С. 89.
- Ильин А.П., Милушкин В.М., Назаренко О.Б., Смирнова В.В. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 40–44.
- Тарасов А.Г., Ларичкин В.А. Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 1 января 2008 года: Цеолиты. – М.: Росгеолфонд, 2008. – В. 41. – 32 с.
- Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Галданов С.Б. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных отделочных материалов // Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 66–71.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
- Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
- Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф., Вейсгейм А.С. Применение сахалинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 28–31.
- Вейсгейм А.С., Зарубина Р.Ф., Назаренко О.Б. Улучшение качества воды питьевого назначения с помощью бадинского цеолита // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докладов XVII Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во «СПб Графикс», 2011. – С. 268–271.
- Вейсгейм А.С., Зарубина Р.Ф., Назаренко О.Б. Удаление железа из скважинной воды на фильтре с загрузкой из Бадинского цеолита // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 23–30. – URL: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/337>. (дата обращения 21.01.2013).
- Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation // Chemosphere. – 2002. – V. 48. – № 10. – P. 1029–1034.
- Lu S.G., Bai S.Q., Zhu L., Shan H.D. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 1. – P. 95–101.
- Karapinar N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 170. – № 2–3. – P. 1186–1191.
- Hamdi N., Srasra E. Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite // Journal of Environmental Sciences. – 2012. – V. 24. – № 4. – P. 617–623.

Поступила 04.02.2013 г.