

УДК 541.183:628.515

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ АДСОРБЦІЇ ІОНІВ АМОНІЮ ІЗ ВОДИ ТЕОРЕТИЧНИМ МОДЕЛЯМ

М. С. Мальований

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

Г. В. Сакалова

Вінницький державний педагогічний університет
вул. Острозького, 21, 21001, м. Вінниця, Україна. E-mail: sakalova@meta.ua

Н. Ю. Черномаз

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя
вул. Руська, 56, 46001, м. Тернопіль, Україна. E-mail: rogatynski@tu.edu.te.ua

Досліджено процеси сорбційного очищення води від амонійного забруднення. Охарактеризовано сорбційну здатність природних цеолітів за допомогою ізотерм, установлені значення кінетичних коефіцієнтів адсорбції. Визначено, що процес очищення води від іонів амонію переважно відповідає моделям поверхневої дифузії при лінійній ізотермі.

Ключові слова: амонійне забруднення, цеоліти, адсорбція.

EXPERIMENTAL DATA OF ADSORPTION OF WATER AMMONIUM IONS THEORETICAL MODELS

M. S. Malyovany

National University "Lvov politehnika", Lviv
vul. S. Bandery, 12, 79013, Lviv, Ukraine. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

G. V. Sakalova

Vinnitsia State Pedagogical University
vul. Ostroh, 21, 21001, Vinnitsa, Ukraine. E-mail: sakalova@meta.ua.

N. J. Chornomaz

Ternopil State Technical University. I. Pulyuya
vul. Ruska, 56, 46001 Ternopil, Ukraine. E-mail: rogatynski@tu.edu.te.ua

Sorptive processes of water purification from ammonia pollution were investigated in this research. The sorption capacity of natural zeolites were characterized by means of the isotherm, importance were determined in dynamics. The upshot of the matter is that water purification process conforms to the superficial diffusion model during linear isotherm.

Key words: ammonia pollution, zeolites, sorption.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ АДСОРБЦІЇ ІОНІВ АММОНІЯ ІЗ ВОДИ ТЕОРЕТИЧНИМ МОДЕЛЯМ

М. С. Мальований

Національний університет «Львівська політехніка», г. Львів
ул. С. Бандери, 12, 79013, г. Львів, Україна. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

Г. В. Сакалова

Вінницький державний педагогічний університет
ул. Острозького, 21, 21001, г. Вінниця, Україна. E-mail: sakalova@meta.ua

Н. Ю. Черномаз

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя
ул. Руська, 56, 46001, г. Тернопіль. E-mail: rogatynski@tu.edu.te.ua

Исследован процесс очистки воды от ионов аммония методом адсорбции. Охарактеризовано сорбционную способность природных цеолитов с помощью изотерм, установлены значения кинетических коэффициентов адсорбции. Определено, что процесс очистки воды от ионов аммония в большинстве случаев отвечает моделям поверхностной диффузии при линейной изотерме.

Ключевые слова: аммонийное загрязнение, цеолиты, адсорбция.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Перевищення вмісту в питній воді амонійного азоту, який викликає гострі та хронічні захворювання населення, стало останнім часом поширеним негативним фактором для систем водопостачання України.

Серед різних методів усунення амонійного азоту, сорбційні видаються одними із найбільш ефективних. Їх перевагою є можливість заміни в технологіях водоочищення, де раніше застосовували активоване вугілля або синтетичні смоли, дешевих природних сорбційних матеріалів. Природні цеоліти (як і інші доступні природні сорбенти України) відзначаються доброю іонообмінною селективністю катіонів різних важких металів, крім того, вони до-

ступні і не вимагають попередньої складної обробки [1-3]. Зазвичай, цеоліти застосовуються в подрібненому або меленому вигляді.

Очищення водних розчинів за допомогою дисперсних сорбентів відповідає багатьом вимогам екологічно чистого та енергозберігаючого виробництва, що базується на принципі безвідходності. Потужні геологічні запаси, дешеве видобування породи, проста підготовка до транспортування та використання, можливість використання відпрацьованих сорбентів у інших технологіях, завдяки чому відпадає потреба у дорого вартісній регенерації - основні переваги використання природних мінералів.

Останнім часом широко проаналізовано пробле-

му забруднення питної води, стічних і поверхневих вод іонами амонію, наведені відомі технології очищення води від іонів амонію, освітлені теоретичні основи адсорбції та приведений аналіз відомих моделей адсорбції, проведений аналіз сировинної бази природних дисперсних сорбентів в Україні.

Дослідні роботи із застосуванням природних сорбентів зосереджуються, в основному, на визначенні іонообмінної ємності, чи визначені умов їх регенерації. На жаль, у них немає однозначного підходу до механізму процесів, які відбуваються. Для пізнання процесів, що відбуваються, їх розрахунку та впровадження, необхідно встановити масообмінні та кінетичні константи, які характеризують процес.

Відомо, що аналіз одиничних процесів, таких як сорбція на природних сорбентах, може бути проведений із застосуванням методів математичного моделювання. Але для цього обов'язково потрібно провести експериментальні дослідження.

За умови проведення комплексу експериментальних досліджень, розробки відповідного математичного апарату з'являється можливість визначення констант, необхідних для розрахунку процесу. Виходячи з цього робота, яка направлена на дослідження сорбції іонів амонію із питної води, охоплює вирішення перерахованих вище завдань, є актуальною і важливою для забезпечення життєдіяльності суспільства.

Метою роботи є експериментальні дослідження процесів адсорбції іонів амонію із питної води природними дисперсними сорбентами та ідентифікація отриманих даних відомим теоретичним моделям.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Для очищення води природними сорбентами від іонів амонію доцільно використовувати сорбент у тонкодисперсному вигляді. Але у цьому випадку постає складність із дослідженням кінетики адсорбції, оскільки процес адсорбції іонів амонію із води проходить за достатньо короткий період часу, а яким би методом не аналізувалась відібрана проба (фотокolorиметричним, атомно-адсорбційним і т.п.), тонкодисперсні частинки твердої фази, які неможливо відділити за короткий момент часу, створюють перешкоди для проведення коректного аналізу. Тому нами вибрана методика дослідження адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами із води за таким алгоритмом:

1. Встановлення експериментальним шляхом ізотерми адсорбції (для досягнення рівноваги необхідно витримувати систему достатньо довгий період часу, протягом якого проходить осадження твердої фази під впливом сил гравітації).

2. Розрахунок кінетичних коефіцієнтів із використанням експериментальних даних і рівняння вибраної теоретичної моделі адсорбції та побудова розрахунковим методом кривих кінетики сорбції.

Первинним джерелом інформації про перебіг адсорбційного процесу є ізотерми адсорбції.

З метою встановлення параметрів за допомогою відомої та розробленої методики та типу ізотерм було проведено інтерпретацію експериментальних даних у рамках відомих теоретичних моделей адсорбції. Визначені типи ізотерм, які найкраще описують процес сорбційного вилучення іонів амонію різними глинистими мінералами, та на основі кри-

теріїв статистичної оцінки обрані оптимальні параметри ізотерм адсорбції [4].

У роботі надані результати експериментальних досліджень впливу температури на процес адсорбції іонів амонію для цеоліту, палигорськіту та глауконіту. За даними експерименту, найвища сорбційна активність спостерігається для цеоліту. У випадку з палигорськітом максимальне заповнення моношару досягається за умови його концентрації у розчині 8-10 мг/л.

Результати експериментальних досліджень, на основі аналізу яких приведені ізотерми адсорбції, надані на рис. 1-3.

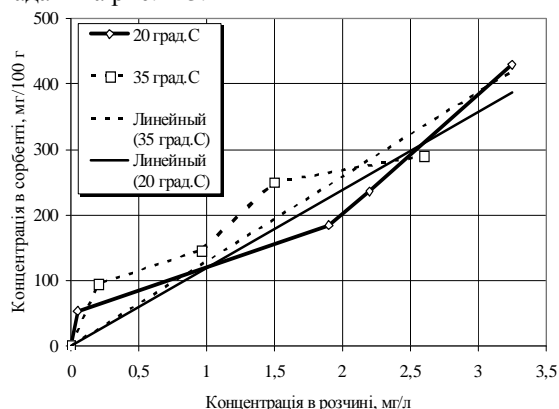


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на цеоліті

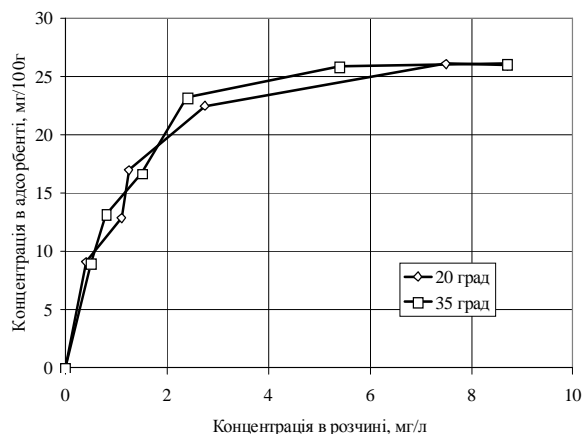


Рисунок 2 – Експериментальні ізотерми адсорбції іонів амонію на палигорськіті

Як видно із рис. 1 і 3, експериментальні дані адсорбції іонів амонію на цеоліті та глауконіті з достатньою точністю можуть бути описані лінійною ділянкою ізотерми адсорбції (ізотермою Генрі). Це підтверджує побудований за допомогою програми Excel лінійний тренд, наведений відповідних рисунках. Факт можна пояснити тим, що очищення із питної води відбувається в області невеликих концентрацій іонів амонію в воді, тому «робочою зоною» є перша область ізотерми, а вона є лінійною. В обох випадках, як впливає із експериментальних даних, для двох температур – 20 і 35⁰С адсорбція з достатньою точністю може бути описана однією прямою. Це узгоджується із теоретичними постулатами, оскільки зміна температури в таких невеликих границях не може суттєво вплинути на зміну адсорбційної ємності.

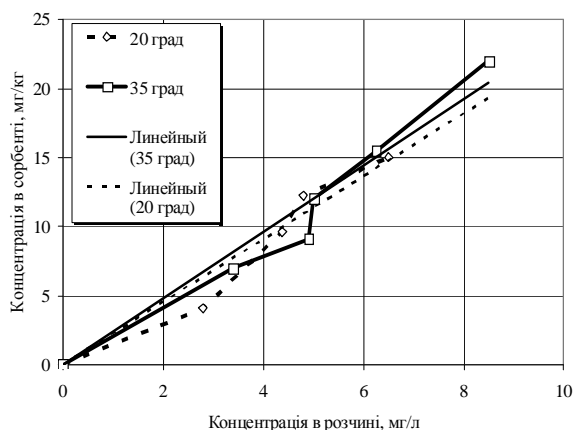


Рисунок 3 – Експериментальні ізотерми адсорбції іонів амонію на глауконіті

У випадку використання адсорбенту палигорськіту (рис. 2) експериментальні ізотерми відхиляються від лінійності, що викликає необхідність їх подальшого аналізу за допомогою розробленого програмного забезпечення. Разом із тим рис. 2 свідчить, що, як і в попередньому випадку температура практично не впливає на адсорбційну ємність іонного обміну, що дозволило об'єднати весь масив даних однією ізотермою.

Для опису ізотерми адсорбції, наведеної на рис. 1, рівняння лінії тренду матиме вигляд:

$$q = 1,227c \quad (1)$$

де $k = 1,227$ м/кг - коефіцієнт швидкості іонного обміну.

Коефіцієнт детермінації складає $R^2 = 0,9874$, за його значенням можна зробити висновок, що лінійна апроксимація коректна.

Також проводилась ідентифікація експериментальної ізотерми адсорбції іонів амонію (рис. 2) на палигорськіті теоретичним моделям. Почергово здійснили ідентифікацію експериментальних даних чотирьом моделям: Ленгмюра, Нікольського, бі-Ленгмюра та Френдліха.

Аналіз значень критерію Фішера та коефіцієнта детермінації для досліджуваних теоретичних ізотерм дозволяє стверджувати, що найбільш коректно описує процес адсорбції ізотерма Ленгмюра:

$$q = 9,259 \cdot 10^{-4} \frac{2812c}{1 + 2812c} \quad (2)$$

Критерій Фішера вищий за F нормативний та становить 25,82, коефіцієнт детермінації складає 0,8928.

Для наданих на рис. 3 даних із використанням програми Excel визначено рівняння лінії тренду, яке приведено нижче:

$$q = 0,0227c \quad (3)$$

де $k = 0,0227$ м/кг- коефіцієнт швидкості іонного обміну.

Коефіцієнт детермінації складає $R^2 = 0,9822$. Оскільки це більше нормованого значення коефіцієнта детермінації з достовірністю 99,5%, робимо висновок, що апроксимація коректна. Це, в свою чергу, дозволяє використовувати знайдене значення коефіцієнта швидкості іонного обміну для розрахунку реальних процесів.

ВИСНОВКИ. Експериментально досліджено

процес адсорбції іонів амонію із питної води природними дисперсними сорбентами.

На основі результатів експериментального дослідження адсорбції іонів амонію на різних типах сорбентів, показано, що в межах досліджуваних температур (20 і 35°C) температура мало впливає на процес масообміну. Експериментальні дані для цих температур можуть бути описані однією залежністю. За аналізом експериментальних даних встановлено, що у випадку застосування як адсорбентів целоліту та глауконіту експериментальні дані можуть бути описані прямолінійною ділянкою ізотерми (ізотермою Генрі). Встановлені значення кінетичних коефіцієнтів для цих досліджуваних випадків.

Експериментальні дані адсорбції іонів амонію палигорськітом з використанням розробленої програми ідентифіковані відомим теоретичним ізотермам – Ленгмюра, бі-Ленгмюра, Френдліха та Нікольського. Шляхом аналізу розрахованих значень критерію Фішера встановлено, що найкраще описує процес ізотерма Ленгмюра. Для всіх досліджуваних теоретичних ізотерм розраховані значення констант масообміну, які можуть бути використані для розрахунку реальних процесів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 20. – № 2. – С. 183–189.
2. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод /А.К. Запольский, Н.А. Мішкова–Клименко, І.М. Астрелін і ін. - К.: Лібра, 2000. – 552 с.
3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
4. Мальований М.С., Большанина С.Б., Санніков М.І., Власенко О.Г. Очищення питтєвої води від NH_4^+ шляхом застосування природних дисперсних сорбентів // Промышленная теплотехника. – 2003. - № 4. – С.163-165.

REFERENCE

1. Tretinnik V.Y. natural disperse minerals in Ukraine and prospects for their use in treatment technologies // Chemistry and technology of water. – 1984. – Т. 20. - № 2. – S. 183-189 [in Russian].
2. Physical-chemical foundations of the technology of purification of waste water / A.K. Zapolsky, N.A. Mishkova-Klimenko, I.M. Astrelin etc. - K.: Libra, 2000. - 552 p. [in Ukrainian].
3. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. – K.: Naukova Dumka, 1975. – 351 p. [in Russian].
4. Malovany M.S., Bolshanina S.B., Sannikov M.I., O.G. Vlasenko. Purification of drinking water from the NH_4^+ by the use of natural dispersed sorbents / Industrial Heat Engineering. – 2003. - № 4. – P. 163-165 [in Ukrainian].

Стаття надійшла 30.09.10
Рекомендована до друку
к.т.н, доц. Бахаревим В.С.