

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ РЫБЫ

В.О. Шабловский¹, А.В. Тучковская¹, С.Л. Василюк²

1- Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белгосуниверситета,
г. Минск, Беларусь

2- Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, г.Киев, Украина
e-mail: shablovski@bsu.by

Результаты исследований, представленные в данной публикации, касаются проблемы удаления аммонийного азота из транспортных контейнеров для перевозки рыбы.

Установлено, что на выживаемость водных организмов при транспортировании оказывает влияние ряд факторов, основным из которых является процесс накопления продуктов жизнедеятельности. Выделяемые в воду продукты жизнедеятельности рыб и конечные продукты их окисления приводят к изменению активной реакции среды рН. Резкое изменение значения рН может приводить к гибели рыбы.

Были проведены исследования по удалению аммонийного азота различными сорбционными материалами с целью определения наиболее эффективного сорбента.

Для реализации поставленной задачи были изучены катионит КУ-2×8 в водородной форме, катионит КУ-2×8 в натриевой форме, цеолитоподобный сорбент ФЛАМ и активированный уголь АГ-3. Было показано, что наиболее эффективным сорбентом в процессах поглощения аммонийного азота из контейнеров по перевозке рыбы оказался цеолитоподобный сорбент ФЛАМ. Определена величина сорбционной емкости в статических и динамических режимах, в том числе в присутствии солей жесткости. Решена проблема регенерации сорбента ФЛАМ, позволяющая многократно и эффективно использовать его в технологических процессах поглощения аммонийного азота из водных сред.

Ключевые слова: аммонийный азот, цеолитоподобный сорбент ФЛАМ, сорбционная емкость, ионный обмен.

Вступление

В практике мирового рыбоводства основные перевозки живой рыбы от производителя к потребителю осуществляются автомобильным транспортом.

При содержании водных организмов в транспортных емкостях происходят сложные гидрохимические процессы. Количественно оценить эти процессы можно по многим показателям, в частности, по содержанию углекислоты и солей аммония. В результате исследований [1] было установлено, что на выживаемость водных организмов при транспортировании оказывает влияние ряд факторов, основным из которых, помимо содержания кислорода в воде, является процесс накопления продуктов жизнедеятельности. Результаты исследований количественного состава при транспортировании живой рыбы показали, что при продолжительности перевозки рыбы в течение 30-50 часов и плотности посадки 1:3 (отношение массы рыбы к объему воды) происходит накопление конечных продуктов обмена: свободной углекислоты (CO₂) до 85 мг/дм³, аммонийного азота (NH₄⁺) до 90 мг/л. Эти величины значительно выше тех, при которых рыба живет в водоемах: свободная углекислота – 1,5 – 5 мг/дм³, аммонийный азот – до 1,5 мг/дм³. Допустимый предел названных величин для карповых прудов составляет 30 мг/дм³ - для углекислоты и 2 мг/л – для аммонийного азота. В условиях относительно высоких значений CO₂ и NH₄⁺ при плотности посадки 1:3 потеря рыбы в период транспортировки не превышала 5%. При дальнейшем увеличении плотности посадки до 1:1 и более аммонийный азот накапливался до критической концентрации и соответствовал 130 мг/дм³ для карпа, что вызывало гибель

рыбы. Углекислота довольно свободно удаляется из воды, поэтому в открытых емкостях, особенно в тех, которые тем или иным образом аэрируются, количество углекислоты не достигает критической величины. Содержание же аммонийного азота при аэрации воды воздухом и даже кислородом не снижается.

Выделяемые в воду продукты жизнедеятельности рыб и конечные продукты их окисления приводят к изменению активной реакции среды рН. Особенно это касается слабо аэрируемых емкостей, так как с повышением содержания CO_2 в воде значение рН снижается (вода подкисляется). Резкое изменение значения рН может приводить к гибели рыбы.

Для перевозки рыбы на большие расстояния должны быть разработаны такие технологии и технические средства, которые позволяли бы эффективно проводить регенерацию водной среды и восстанавливать ее качество до оптимальных параметров.

Одним из способов удаления аммонийного азота является отдувка аммиака воздухом после предварительного перевода аммонийного азота в аммиак путем повышения рН водной среды [2]. Однако, этот способ несовместим с условиями жизнедеятельности рыбы.

Хлорирование воды с последующим фильтрованием через активированный уголь приводит к полной очистке от аммонийного азота, но при этом необходимые дозы активного хлора составляют 8-10 мг/дм³, а рН процесса не должно превышать значение 4-5 [3]. Данный способ очистки является достаточно дорогим, процесс хлорирования негативно влияет на среду обитания рыбы.

Эффективное удаление аммонийного азота может быть получено с помощью сорбционных методов [4-6]. Однако, из имеющихся литературных данных нельзя сделать однозначный вывод об эффективности использования активированных углей и ионообменных смол [7].

Авторами данной публикации были проведены исследования по удалению аммонийного азота различными сорбционными материалами с целью определения наиболее эффективного сорбента, который можно использовать в процессах очистки автономной системы жизнеобеспечения рыбы.

Объекты и методы исследований

Для реализации поставленной задачи были использованы: катионит КУ-2×8 в водородной форме (H-KY), катионит КУ-2×8 в натриевой форме (Na-KY), цеолитоподобный сорбент ФЛАМ, полученный согласно [8], сорбент на основе фосфата титана (ФТ), приготовленный по [9], активированный уголь АГ-3. Исследования проводились на водных растворах аммонийного азота, концентрация которых соответствовала 4,0 и 40,0 мг/дм³ NH_4^+ . Сорбцию аммонийного азота проводили в статических условиях при комнатной температуре при соотношении сорбент-раствор 1:100. Аналогичным образом исследовался процесс сорбции аммонийного азота в зависимости от концентрации солей жесткости, присутствующих в воде. Процесс сорбции аммонийного азота исследовался также в динамическом режиме из растворов, приготовленных на водопроводной воде. Условия проведения динамических экспериментов были следующие: высота колонки 10 см, диаметр 2,5 см, объем сорбента 50 см³. Скорость пропускания раствора соответствовала 500 мл в час. Определение аммонийного азота проводили согласно [10]. Результаты экспериментов приведены на рис. 1- 6.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены изотермы сорбции ионов аммония из водных растворов сорбентами, указанными выше.

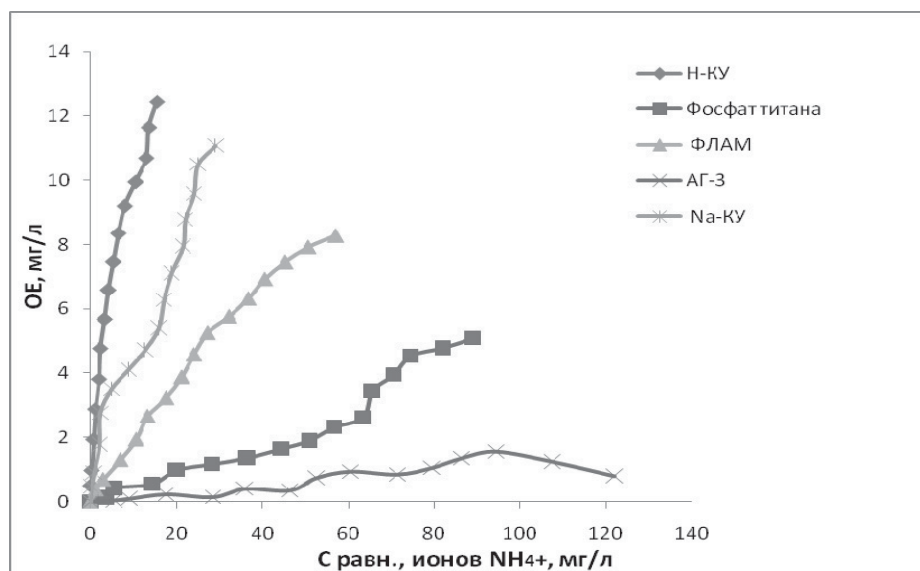


Рис.1. Изотермы сорбции ионов аммония NH_4^+ различными сорбентами.

Как видно из этого рисунка, наибольшую сорбционную емкость (ОЕ) при низких равновесных значениях ионов аммония в растворе ($C_{\text{равн.}}$) имеют сорбенты КУ-2х8 и ФЛАМ. Наибольший тангенс угла наклона этих кривых принадлежит изотерме сорбции Н-КУ, далее по нисходящей - Na-KU, ФЛАМ, ФТ, АГ-3. Иными словами, наибольшую избирательность к целевому компоненту имеет водородная форма катионообменной смолы, наименьшую – активированный уголь. Однако, при использовании Н-КУ в наших экспериментах, вследствие поглощения ионов аммония и эквивалентного выхода в раствор ионов водорода, рН равновесного раствора понижается до 2,0-3,8, что несовместимо с условиями жизнедеятельности рыбы. По этой причине ионообменная смола в водородной форме была исключена нами в дальнейших экспериментах, так как она не может быть использована для выполнения функций содержания рыбы в реальных условиях.

Активированный уголь также не может служить вероятным денитрификатором аммонийного азота при заданных условиях. Так, из представленного рисунка следует, что изотерма поглощения данным сорбентом является вогнутой, т.е. активированный уголь не является избирательным к целевому компоненту. Кроме того, величина сорбционной емкости по иону аммония является весьма незначительной. Однако, необходимо отметить, что в силу своей гидрофобности активированный уголь способен сорбировать микропримеси загрязнений органического происхождения, которые могут находиться в воде, контактируемой с рыбой.

Анализируя приведенные данные, необходимо отметить, что ФЛАМ и ФТ обладают достаточно высокой сорбционной емкостью. Так, при равновесной концентрации ионов аммония 20 мг/дм^3 сорбционная емкость для ФЛАМа составляет 4 мг/г , для ФТ – 1 мг/г , при равновесной концентрации 80 мг/дм^3 сорбционная емкость для ФТ составляет 5 мг/г , а в случае ФЛАМа реализуется полная сорбционная емкость, достигающая 70 мг/г . Для ФТ отмечается двухстадийный характер изотермы сорбции. Так, до равновесной концентрации 60 мг/л рост обменной емкости незначителен, начиная с указанной величины, поглощение резко (в 2,5 раза) возрастает. Такой характер поглощения, вероятно, связан с бифункциональностью данного сорбента, т.е. вначале поглощаются ионы аммония легкодоступными частицами ФТ на поверхности активированного угля и далее более труднодоступными, находящимися в порах активированного угля.

Таким образом, исходя из полученных результатов, в качестве перспективных сорбентов нами были выбраны Na-KU и ФЛАМ.

На рис. 2, 3 представлены кинетические кривые поглощения ионов аммония указанными сорбентами из растворов с начальными концентрациями $4,0$ и 40 мг/дм^3 .

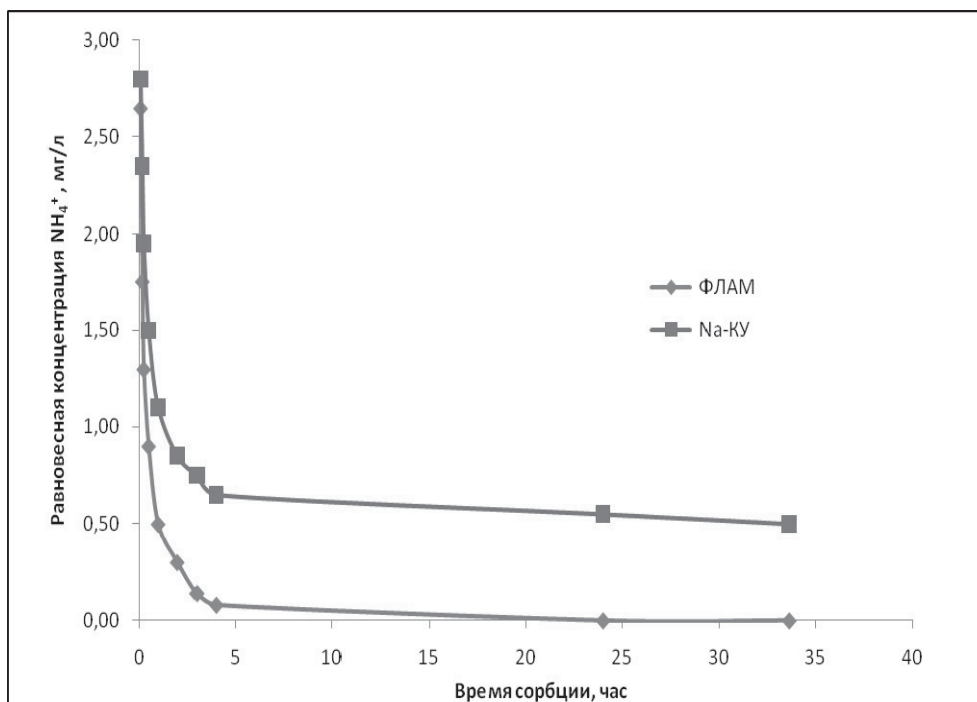


Рис. 2. Результаты сорбции аммонийного азота из водных растворов с исходной концентрацией NH_4^+ 4,0 мг/дм³.

Как видно из рис. 2, основное поглощение ионов аммония происходит в течение часа и особенно быстро в первые 10 минут. При этом равновесная концентрация ионов аммония падает в несколько раз, вплоть до десятых долей.

Аналогичные зависимости были получены при использовании растворов большей концентрации (рис. 3).

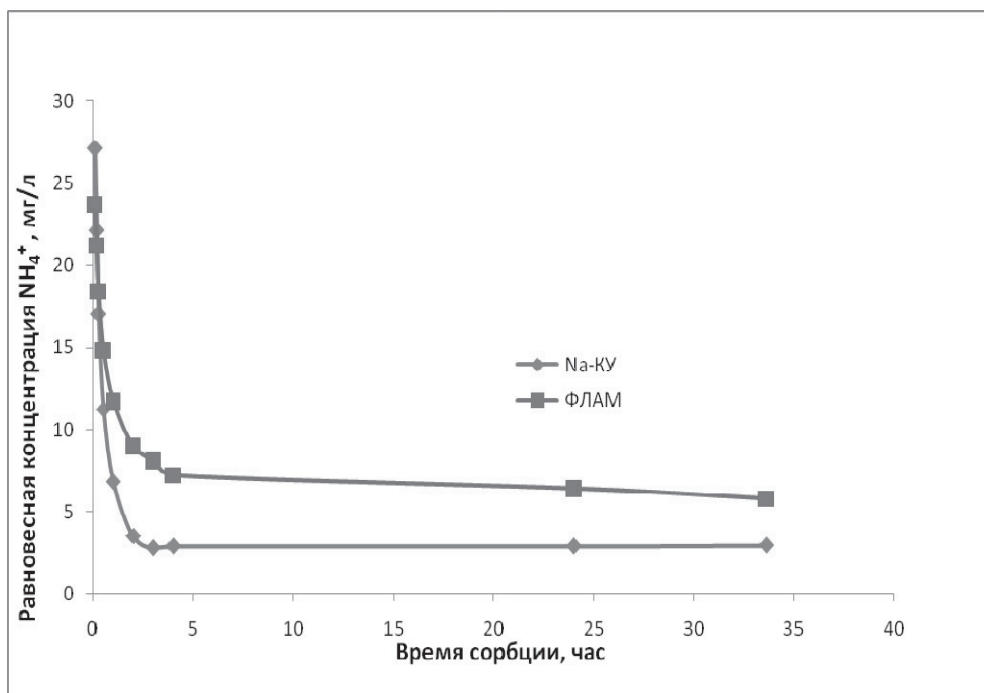


Рис. 3. Результаты сорбции аммонийного азота из водных растворов с исходной концентрацией NH_4^+ 40,0 мг/дм³.

Однако, в реальной воде содержатся соли жесткости, которые могут составить конкуренцию ионам аммония. Нами были проведены эксперименты по выявлению влияния ионов кальция на поглощение ионов аммония сорбентами ФЛАМ и Na-KУ. Результаты полученных экспериментов представлены на рис. 4, 5.

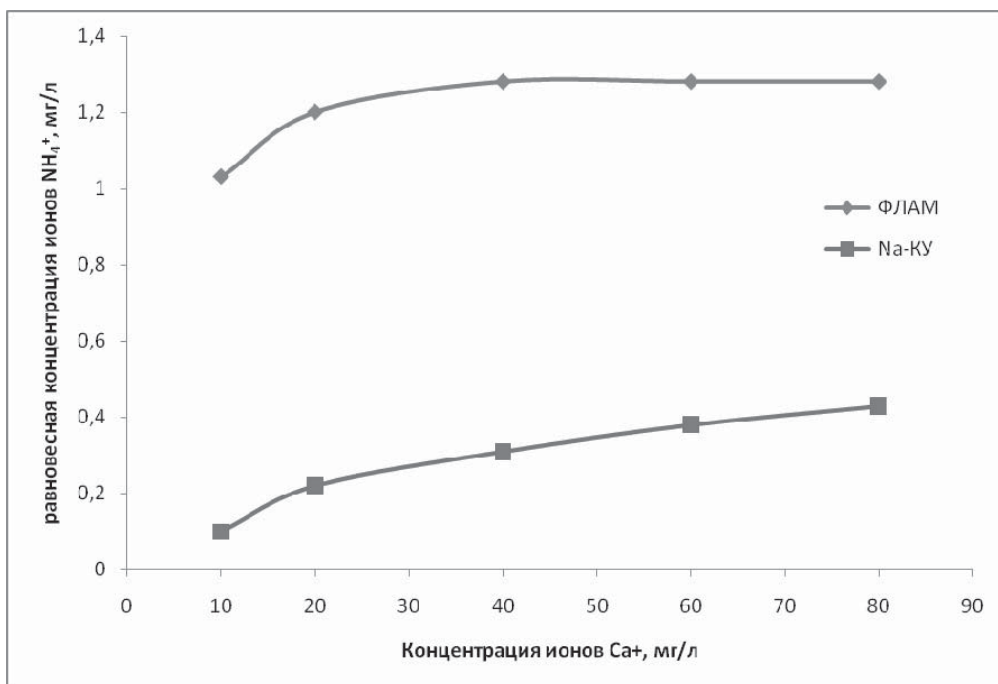


Рис. 4. Влияние ионов Ca^{2+} на равновесную концентрацию аммонийного азота в растворах с исходной концентрацией NH_4^+ 4,0 мг/дм³.

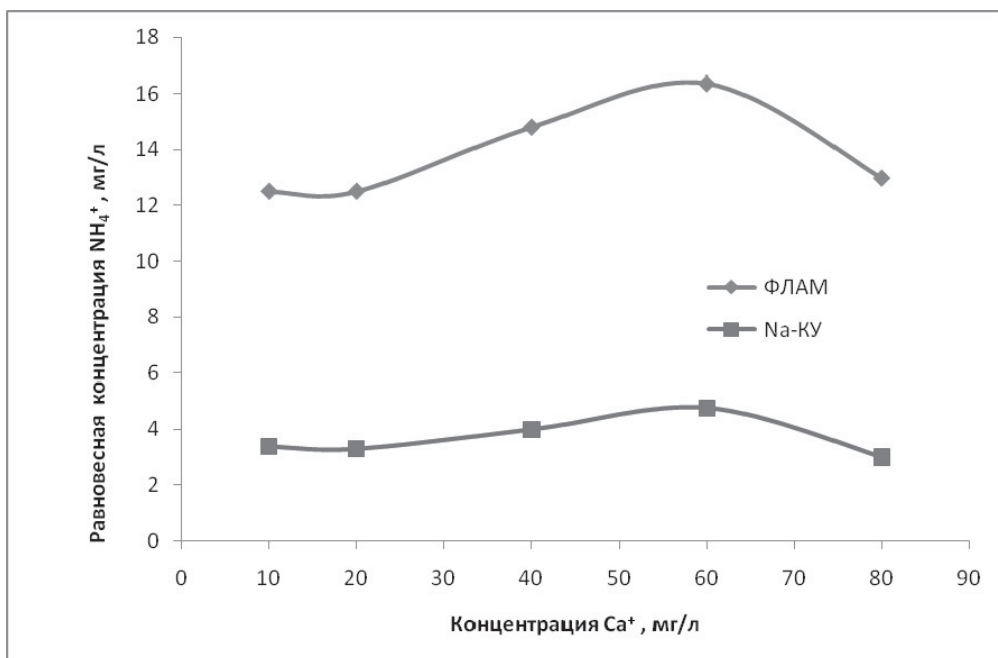


Рис. 5. Влияние ионов Ca^{2+} на равновесную концентрацию аммонийного азота в растворах с исходной концентрацией NH_4^+ 40,0 мг/дм³.

Как видно из рис. 4, содержание ионов кальция до 80 мг/дм³ практически не оказывает влияния на поглощение ионов аммония сорбентами ФЛАМ. Для Na-KУ такое влияние очень

заметно. Это подтверждает тот факт, что ФЛАМ является более селективным сорбентом по сравнению с Na-KУ, что обусловлено его более жесткой структурой по сравнению с ионообменной смолой. Данные рис. 5 также подтверждают сделанный вывод о предпочтительности сорбента ФЛАМ по совокупности статистических и кинетических свойств по сравнению с Na-KУ.

Авторами статьи проведены эксперименты по поглощению ионов аммония сорбентом ФЛАМ в динамическом режиме из растворов, концентрации которых соответствовали 4,0 и 40,0 мг/дм³. Размер зерен ФЛАМ составлял 1,0 – 1,5 мм. Скорость пропускания раствора составляла 500 мл в час.

Как показали эксперименты, при пропускании раствора с концентрацией аммонийного азота 4,0 мг/дм³ после прохождения через колонку 100 л сорбата ионов аммония в фильтрате не обнаружено. При использовании раствора указанной концентрации необходимо пропустить не менее 500 литров сорбата для реализации его полной обменной емкости. В этом случае сорбент массой 1 кг способен очистить 1 м³ воды до уровня ПДК по ионам аммония. В таблице представлены результаты динамических экспериментов с раствором, содержащим ионы аммония в концентрации 40 мг/дм³.

Таблица 1 – Результаты сорбции аммонийного азота в динамическом режиме.

Объем пропущенного раствора, дм ³	1	2	3	4	5	8	9	10	15	20	25
Концентрация NH ₄ ⁺ в растворе после очистки, мг/дм ³	0,94	1,48	2,73	2,12	2,16	2,63	3,13	3,52	5,45	7,68	9,30

Отметим, что процесс поглощения ионов аммония происходил с перерывами, т.е. 12 часов шел процесс сорбции, а на следующие 12 часов эксперимент прекращался. Затем цикл повторялся. В этом случае реализуется, так называемый, метод прерывания [11], который позволяет определять лимитирующую стадию диффузии ионов в процессе сорбции. Известно [12], что диффузия противоионов при ионном обмене внутри каналов цеолитов протекает крайне медленно. Следовательно, динамические характеристики изучаемого сорбента будут определяться гелевой, а не пленочной кинетикой ионного обмена [13]. В данном случае после остановки пропускания раствора ионы аммония из насыщенных внешних слоев сорбента вследствие градиента их внутренней концентрации будут самопроизвольно диффундировать во внутреннюю зону зерна, освобождая тем самым ионогенные места для последующего цикла сорбции. В следующем цикле процесс повторяется.

Как показывают результаты, приведенные в таблице, сорбент устойчиво снижает концентрацию ионов аммония во всем испытанном режиме пропускания раствора, при этом концентрация ионов аммония в элюате не достигает 25% исходного значения.

Было установлено, что после насыщения сорбент легко регенерируется 8% раствором хлорида калия. При этом восстанавливается практически 100% первоначальной полной обменной емкости.

Выводы:

1. Показано, что наиболее предпочтительным сорбентом для поглощения ионов аммония из транспортных контейнеров для перевозки рыбы является цеолитоподобный сорбент ФЛАМ.

2. Установлено, что в статических условиях сорбентом ФЛАМ основное поглощение ионов аммония происходит в течение 1 часа, при этом равновесная концентрация ионов аммония падает в несколько раз, вплоть до предела обнаружения ионов аммония.

3. Соли жесткости до концентрации 80 мг/дм³ практически не оказывают влияния на поглощение ионов аммония сорбентом.

4. В динамических экспериментах после пропускания 100 дм³ раствора, содержащего 4,0 мг/дм³ ионов аммония, последнего в фильтрате не обнаружено. При пропускании раствора, содержащего 40 мг/дм³ ионов аммония, в количестве 25 дм³ концентрация ионов аммония в элюате не достигает 25% исходного значения.

5. Сорбент полностью регенерируется 8% раствором хлорида калия.

ВИВЧЕННЯ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ АМОНІЮ ТРАНСПОРТНИХ КОНТЕЙНЕРІВ ДЛЯ ПЕРЕВЕЗЕННЯ РИБИ

В.О. Шабловський¹, А.В. Тучковська¹, С.Л. Василюк²

1- Науково-дослідний інститут фізико-хімічних проблем Білдержуніверситету,
м. Мінськ, Білорусь

2- Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, м.Київ, Україна
e-mail: shablovski@bsu.by

Результати досліджень стосуються проблеми видалення амонійного азоту з транспортних контейнерів для перевезення риби.

Встановлено, що на виживання водних організмів при транспортуванні впливає низка факторів, основним з яких є процес накопичення продуктів життєдіяльності. Продукти життєдіяльності риб і кінцеві продукти їх окислення, що виділяються у воду призводять до зміни активної реакції середовища рН. Різка зміна значення рН може призводити до загибелі риби.

Були проведені дослідження з видалення амонійного азоту різними сорбційними матеріалами з метою визначення найбільш ефективного сорбенту.

Для реалізації поставленого завдання були вивчені катіоніт КУ-2×8 у водневій формі, катіоніт КУ-2×8 у натрієвій формі, цеолітоподібний сорбент ФЛАМ і активоване вугілля АГ-3. Показано, що найбільш ефективним сорбентом виявився цеолітоподібний сорбент ФЛАМ. Визначено величину сорбційної ємності в статичних і динамічних режимах, у тому числі в присутності солей жорсткості. Вирішено проблему регенерації сорбенту ФЛАМ.

Ключові слова: амонійний азот, цеолітоподібний сорбент ФЛАМ, сорбційна ємність, іонний обмін.

THE STUDY OF WATER PURIFICATION BY SORPTION FROM AMMONIUM ION FOR TRANSPORT CONTAINERS FOR THE TRANSPORT OF FISH

V.O. Shablovski¹, A.V. Tuchkovskaya¹, S.L. Vasilyuk²

1- Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University,
Minsk, Belarus

2- Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine
e-mail: shablovski@bsu.by

The research results related to the problem of removing ammonia nitrogen from transport containers for the transport of fish.

It was found that the survival of aquatic organisms during transport affected by a number of factors, chief among which is the accumulation of waste products. Released into the water the fish waste products and final products of oxidation lead to a change in the active response of the medium. The sharp change in pH may lead to loss of fish.

We have investigated the removal of ammonia nitrogen by different materials to determine the most effective sorbent.

For the implementation of the task were studied cation-exchange resin KU-2×8 in the hydrogen form, cation-exchange resin KU-2×8 in sodium form, zeolite sorbent FLAM and activated carbon AG-3. It is shown that the most effective sorbent was zeolite sorbent FLAM. It was determined value of the sorption capacity under static and dynamic conditions, including in the presence salts of hardness. We are solved the problem of sorbent FLAM regeneration.

Keywords: ammonia nitrogen, zeolite sorbent FLAM, sorption capacity, ion exchange.

Список литературы:

1. Чалов В.В. Показатели водной среды и аммонийный азот в системе замкнутого водообеспечения при содержании объектов аквакультуры./В.В. Чалов, Е.Н Пономарева // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2010. — №1. — С.92 — 95.
2. Лукиных Н.А. Методы доочистки сточных вод./Н.А. Лукиных, Б.Л. Липман, В.П. Криштул — М.: Стройиздат, 1978, — 344 с.
3. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод. — М.: Стройиздат, 1984, — 48 с.
4. Бобонеч Ф.М. Адсорбция аммиака на модифицированных формах клиноптилолита и цеолита. / Ф.М. Бобонеч и др.//Адсорбция и адсорбенты. — Киев: Наукова думка. 1982. — № 10, — С.73 — 76.
5. Долбаридзе Н. М. Цеолит типа А и содарит как сорбенты катионов аммония./ Н. М. Долбаридзе и др.// В сб. Синтез цеолитов с разнорядными катионами. — М.: Наука, 1986. — С.52 — 57.
6. Константинов А.С. О возможности использования цеолитов для удаления токсичных продуктов азотистого обмена рыб. /А.С. Константинов , М.Ю Пелипенко // Вопр. Ихтиологии. — 1983. — Т.23. — вып.6. — С.1040 — 1042.
7. Христенко Р.И. Очистка воды в лабораторной установке. /Р.И. Христенко и др.// Сб. науч. тр. ВНИИ прудового рыбного хозяйства. — М., 1977. — вып.17. — С. — 98.
8. Сорбент на основе цеолитсодержащих отходов для поглощения радиоактивных, тяжелых металлов и аммония. Материалы XXIII Международной научно-технической конференции РЕАКТИВ-2010, 27 — 29 октября 2010 г./ — Минск, Белоруссия : 2010. — С. 99.
9. Шабловский В.О. Исследование сорбционных свойств микрофильтров титан-фосфат титана./В.О. Шабловский, А.Ф. Полуян, Л.П. Пилиневич, М.П. Анащенко //Порошковая металлургия: Респ. межведом. сб. науч. тр. — 2002. — вып.25. — С.113 — 116.
10. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов./ Сб. под ред. Д. Ф. Больца. . — М.: Изд ИЛ, 1963. — 468 с.
11. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена./ Р. Гриссбах. — М.:ИЛ, 1963, — 499 с.
12. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита./ Д. Брек. — М.: Мир, 1976, — 781 с.
13. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. /Ф. Гельферих — М.: ИЛ, 1962 — 490 с.