

Н. А. Нагурна, к.т.н., доцент,
Н. Г. Паранько, старший викладач,
І. І. Осипенкова, к.т.н., доцент,
О. Л. Чепурна, старший викладач
e-mail: k-tbv@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЛІНОПТИЛОЛІТУ

Досліджено фільтраційні властивості кліноптилоліту. Виявлено, що лужна обробка целіту є більш ефективною, ніж кислотна і сольова. Після фільтрації кліноптилолітом покращились органолептичні властивості, прозорість і смак води. Застосування кліноптилоліту – простий і дешевий спосіб вирішення проблеми очищення води від домішок у системах водопідготовки на підприємствах харчової промисловості.

Ключові слова: сорбенти, цеоліт, кліноптилоліт, адсорбція, фільтрація, вода.

Постановка проблеми. Нові види напоїв, у тому числі лікувальні з функціональними властивостями, передбачають застосування високоякісної води. Останнім часом якість питної води потребує значного поліпшення для забезпечення гарантії безпеки напоїв [1–6].

Глобальне забруднення гідросфери ксенобіотиками різної природи становить значну небезпеку, особливо для поверхневих водоймищ.

Антропогенна діяльність призводить до забруднення як поверхневих, так і підземних джерел води [1, 5, 6].

Аналіз досліджень і публікацій. У багатьох країнах вже зрозуміли серйозність цієї проблеми і вживають заходів законодавчого характеру щодо заборони скидання відходів і стічних вод, а також проводять дослідження, спрямовані на поліпшення очищення промислових водних джерел [1, 2, 3, 6].

Токсичні і радіоактивні речовини значно змінюють біологічні й продовольчі властивості води, перетворюючи її на дуже небезпечне джерело для людей, тварин, рослин, грибів, дріжджів і бактерій.

В гідросферу кожного року потрапляє більше 600 млрд. т промислових, господарських та інших стічних вод, десятки мільйонів тонн забрудненої води, яка надходить від водного транспорту й інших об'єктів [1, 4, 5].

Важливого значення набуває питання пошуку нових, більш ефективних сорбентів для очищення води. Останнім часом з'явився ряд досліджень, що вивчають енергетичні

властивості води з метою розробки ефективніших методів очищення води з використанням природних сорбентів [3, 4].

Відомо, що енергія, необхідна для проходження хімічних і біологічних реакцій як в організмі людини, так і при технологічному процесі виробництва напоїв, обумовлена наявністю неспарених електронів на зовнішніх оболонках атомів. Деякі речовини можуть виступати як каталізатор процесу вивільнення електронів. І, таким чином, забезпечується проходження хімічних реакцій у воді. Молекули і сполуки, наявні у воді, наприклад кремній, моно- і дисахариди, впливають на її структуру. Молекули води «підлаштовуються» під жорстку структуру молекули введеної речовини. Здатність до упорядкування водного середовища називають комплементарністю [3, 4].

Проведені досліді з каолінітом – глинистим матеріалом із групи алюмосилікатів, $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O]$, дозволяють зробити висновок про те, що глина комплементарна структурованій воді і утворює гідратований комплекс. У водному розчині від молекули каолініту відщеплюються атоми водню гідроксильних груп, утворюючи вільні радикали, які є донорами електронів. Внаслідок цього виділяється енергія, яка позитивно впливає на технологічні процеси, зокрема на культивування виробничих дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* [3].

Відомо також, що структура ряду моносахаридів, які широко використовуються у виробництві безалкогольних напоїв, відпові-

дає структурованій воді. Отже, розчинення моносахаридів у воді пов'язане з електростатичною взаємодією гідроксильних груп молекули моносахариду і молекули води і залежить від здатності моносахариду вбудовуватись у сітку водневих зв'язків води [1, 3].

При дослідженні талої води, що має упорядковану структуру, У. Ахмеров і А. Бильдюкевич дійшли висновку, що в момент фазового переходу під час танення льоду відбувається зміна напрямку спіну одного з водневих протонів молекули ортоводи і перетворення її на деякий час на параводу. Вважають, що тала вода тому є біологічно більш активною і корисною для живих організмів, ніж звичайна, що в ній більше параводи [1].

Загальноприйняті вимоги до питної води регулюються сучасними санітарними нормами [8, 9]. Однак енергетичні властивості води впливають на активність біохімічних процесів і визначають її біологічну цінність.

Мета роботи. Дослідження фільтраційних властивостей кліноптилоліту в системах водопідготовки харчової промисловості.

Виклад основного матеріалу. На кафедрі технології бродильних виробництв Черкаського державного технологічного університету проведені дослідження процесу очищення артезіанської природної води сорбентом кліноптилолітом.

Кліноптилоліт, як і всі природні цеоліти, характеризується змінним хімічним складом, що, безумовно, впливає на його сорбційні властивості. Показано, що різні зразки навіть одного і того ж родовища завжди відрізняються один від одного [7].

Природний мінеральний сорбент цеолітової структури – кліноптилоліт – характеризується загальною формулою

$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ і хімічним складом, представленим у табл. 1 [7].

Таблиця 1

Порівняльні дані про хімічний склад кліноптилоліту різних родовищ

Компоненти	Узбекистан (родовище Керміне)	США (Каліфорнія)	Україна (Сокирницьке родовище)	Грузія (Дзегві)
SiO ₂	61,74	66,82	68,64	59,91
Al ₂ O ₃	12,51	12,24	11,50	12,60
TiO ₂	0,12	-	0,32	0,37
Fe ₂ O ₃	0,50	0,61	1,57	4,50
CaO	1,30	1,02	2,38	5,20
MgO	2,05	0,23	0,89	1,40
Na ₂ O	5,00	2,76	0,29	1,57
K ₂ O	1,18	1,11	3,12	1,52
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,60	9,28	9,87	8,40

Щільність кліноптилоліту – 2,11 г/см³; граничний адсорбційний об'єм по воді – 0,152 см³/г; ефективний радіус пор (розмір вхідних вікон) – 4 Å; питома поверхня по азоту – 69,0 м²/г; обмінна ємкість – 1,83 мг-екв/дм³; сумарний об'єм пор (по бензолу) – 0,051 см³/г; питома поверхня по воді – 425 м²/г.

В роботі були використані зразки цеоліту, що проходили крізь сита 1 мм і затримувались на ситі 0,63 мм.

Дослідження проводили і на стійкість кліноптилоліту в різних середовищах у широкому діапазоні рН.

Експериментальна частина. Результати по вимиванню речовин із кліноптилоліту в лужному, кислому і нейтральному середовищах подано в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика стійкості кліноптилоліту до різних середовищ

Кліноптилоліт							
№ п/п	Показники приросту	Одиниця вимірювання	Допустимі значення	Розчин NaOH	Розчин HCl	Розчин хлорованої води	Водопровідна вода
1.	Сухий залишок	мг/дм ³	20	8,6	7,9	5,6	3,2
2.	Окиснюваність перманганатна (KMnO ₄)	мгO ₂ /дм ³	10	2,1	2,7	2,2	2,5
3.	Сполуки кремнієвої кислоти	мг/дм ³	10	7,6	9,01	4,2	4,3

Наведені дані свідчать про значну стійкість сорбенту, що відкриває шляхи до його широкого використання як для очищення води артезіанських свердловин, так і для очищення промислових стічних вод.

Застосування природних сорбентів цеолітової структури базується на використанні їх адсорбційних, молекулярно-ситових та іонообмінних властивостей. Висока адсорбційна активність цеолітів обумовлена особливістю будови їх кристалічної структури, молекулярно-ситові властивості їх характеризуються однорідною структурою внутрішніх пор, розміри яких зіставні з розміром молекул

адсорбенту. Всі експериментальні дослідження проведені на кліноптилоліті в H^+ формі, розміри часток фракції – 0,63–1,0 мм за умов постійного температурного режиму.

Як показали проведені дослідження, за основними фізико-хімічними адсорбційними характеристиками кліноптилоліт відповідає тим вимогам, які ставляться до сорбційних фільтруючих матеріалів, що підтверджує можливість використання кліноптилоліту в системах водоочищення і очищення стічних вод. Результати аналізу води до і після очищення наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика процесу очищення артезіанської води

Показники до очищення	Значення показників до очищення, мг/дм ³	Показники після очищення	Значення показників після очищення, мг/дм ³	Ступінь очищення
pH	6,8	pH	5,8	
Сухий залишок	1012,5	Сухий залишок	680,5	33,0%
Твердість	9,6	Твердість	4,1	57,3%
Сульфати	450	Сульфат	280	37,7%
Хлориди	420	Хлориди	200	52,3%
Залізо	0,3	Залізо	0,08	73,3%
Гідрокарбонати	240	Гідрокарбонати	120	50,0%
Нітрати (по N)	10	Нітрати	5,0	50,0%

Окремо досліджували умови адсорбції іонів амонію на кліноптилоліті. Максимальна величина адсорбції становить $\frac{0,75 \text{ мг} \cdot \text{екв} \text{NH}_4^+}{\text{г}}$ – для модельних розчинів; $\frac{0,566 \text{ мг} \cdot \text{екв} \text{NH}_4^+}{\text{г}}$ – для стічних вод.

Рівноважну концентрацію іонів амонію C_p в розчині розраховували за рівнянням (1)

$$C_p (\text{мг NH}_4^+ / \text{дм}^3) \cdot a^{(\text{мг} \cdot \text{екв} \text{NH}_4^+)} \quad (1)$$

де C_p – рівноважна концентрація іонів амонію в розчині;

Γ_p – величина рівноважної адсорбції, яка розраховується за формулою

$$\Gamma_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot x \cdot V}{1000 \cdot m} \text{ мг/г}, \quad (2),$$

де C_0 , C_p – вихідна і рівноважна концентрації досліджених речовин у воді (мг/дм³);

V – об'єм розчину (см³);

m – маса сорбенту (г).

Визначено час встановлення адсорбційної рівноваги в конкретних умовах, який становив чотири години.

Розраховано повну сорбційну місткість кліноптилоліту в динамічних умовах, яка для модельного розчину становила $\frac{56,28 \text{ мг} \cdot \text{екв} \text{NH}_4^+}{\text{г}}$, для стічної води – $\frac{35,2 \text{ мг} \cdot \text{екв} \text{NH}_4^+}{\text{г}}$.

Висновки:

1. Встановлено, що після фільтрації кліноптилолітом ступінь очищення для солей твердості – 60 %, сульфатів – 37 %, заліза (III) – 73 %, хлоридів і нітратів – 50 %. Погіршилися органолептичні властивості, прозорість і смак води.

2. Виявлено, що лужна обробка цеоліту є більш ефективною, ніж кислотна і сольова. При використанні соляної кислоти його іонообмінна місткість відновлюється на 92 %, NaCl – на 85 %.

3. Застосування кліноптилоліту – досить простий і дешевий спосіб вирішення проблеми очищення від домішок, зокрема амонійних сполук, у схемах очищення як природних, так і стічних вод.

Список літератури

1. Кудряшова А. А. Биологическое и органолептическое значение воды при изготовлении напитков / А. А. Кудряшова, Н. П. Машков, И. Ю. Голубев // Пиво и напитки. – 2008. – № 3. – С. 42–43.
2. Ильина Е. В. Основные способы исправления качества воды / Е. В. Ильина, И. Л. Славская, С. Ю. Макаров // Пиво и напитки. – 2008. – № 5. – С. 66–69.
3. Спельникова Н. И. Энергетические свойства воды /М. И. Спельникова, В. И. Денисов, В. Л. Лаврова // Пиво и напитки. – 2010. – № 5. – С. 32.
4. Адсорбція амонійного азоту / Н. Ткачук, Л. Мельник, О. Марцинюк, З. Мельник // Харчова і переробна промисловість. – 2008. – № 12. – С. 23–25.
5. Топольник В. Г. Залежність показників якості води в лікєро-горілчаному виробництві від пори року / В. Г. Топольник, О. В. Кузьмін, А. Р. Баятян // Вісник Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. – 2007. – № 1 (20). – С. 111–118.
6. Бурачевский И. И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И. И. Буравчевский, В. И. Федоренко // Отраслевые ведомости. Ликєро-водочное производство и виноделие. – 2003. – № 44. – С. 20–23.
7. Использование клиноптилолита узбекского месторождения Кермине для удаления из природных и сточных вод аммонийного азота / А. М. Каримова, И. В. Балыева, Е. Б. Гройсман, Э. И. Авдеева // Ташкентский НИИ ВОДГЕО : науч. журн. – 2011. – № 8. – С. 1–7.
8. СОУ 15.9-37-237:2005 Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Технічні умови. – Введ. 27.12.2005. – К. : Мін-агрополітики України, 2006. – 20 с.
9. ДСанПІН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.

References

1. Kudryashova, A. A., Mashkov, N. P. and Golubev, I. Yu. (2008) Biological and organoleptic importance of water in beverage production, *Pivo i napitki*, No. 3, pp. 42–43 [in Russian].
2. Ylyina, E. V., Slavskaya, I. L. and Makarov, S. Yu. (2008) Basic methods of water quality correction, *Pivo i napitki*, No. 5, pp. 66–69 [in Russian].
3. Spelnikova, N. I., Denisov, V. I. and Lavrova, V. L. (2010) Energy properties of water, *Pivo i napitki*, No. 5, p. 32 [in Russian].
4. Tkachuk, N., Melnyk, L., Martsynyuk, A. and Melnyk, Z. (2008) Adsorption of ammonia nitrogen, *Kharcova i pererobna promyslovist*, No. 12, pp. 23–25 [in Ukrainian].
5. Topolnyk, V. G., Kuzmin, O. V. and Bayatyan, A. R. (2007) Dependence of water quality indices in alcoholic beverage production on the season, *Visnyk Donetskkoho natsionalnoho universytetu ekonomiky i tor-givli im. Myhayla Tugan-Baranowskoho*, 1 (20), pp.111–118 [in Ukrainian].
6. Burachevskyy, I. I. and Fedorenko, V. I. (2003) Technological water treatment and its influence on vodkas quality, *Otraslevyye vedomosti. Likyero-vodochnoe proizvodstvo i vinodeliye*, No. 44, pp. 20–23 [in Russian].
7. Karimova, A. M., Baluyeva, I. V., Groisman, E. B. and Avdeyeva, E. I. (2011) The use of clinoptilolite from Uzbek deposits of Kermine to remove ammonia nitrogen from natural and waste waters, *Tashkentskiy NII VODGEO: nauch. zhurn.*, No. 8, pp. 1–7 [in Russian].
8. SOU 15.9-37-237: 2005 (2006) Water prepared for liquor production. Specifications. Introduced 27.12.2005, Kyiv: Minagropoli-tyky Ukrayiny, 20 p. [in Ukrainian].
9. DSfNPIN 2.2.4-171-10 Hygienic requirements to drinking water intended for human consumption [in Ukrainian].

N. A. Nagurna, *PhD, associate professor,*

N. G. Paran'ko, *senior lecturer,*

I. I. Osypenkova, *PhD, associate professor,*

O. L. Chepurna, *senior lecturer*

e-mail: k-tbv@ukr.net

Cherkasy State Technological University
Shevchenko blvd. 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

RESEARCH OF FILTRATION PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE

The paper deals with the research of chemical resistance, mechanical strength, sorption and filtration properties of clinoptilolite, resulting in showing optimal parameters of clinoptilolite filtration process. It has been revealed that alkaline treatment of zeolite is more efficient than acid or salt treatment. Analyzing the results obtained, one can draw a conclusion that due to adsorption process on the basis of natural zeolite, salt hardness content has decreased, sulphate content has decreased, iron (III) content has declined, the concentration of chlorides and nitrates has declined, and organoleptic properties, clarity and taste of water have improved. As shown by the research performed in terms of the main physical and chemical adsorption characteristics, clinoptilolite conforms to the requirements applied to sorption filtration materials, which proves the possibility to use the zeolite, being researched, in the systems of water and wastewater treatment. The application of clinoptilolite can become a quite simple and inexpensive method to solve the problem of impurity removal, in particular, removal of ammonium compounds in the circuits of purification.

Keywords: sorbents, zeolite, clinoptilolite, adsorption, filtration, water.