

Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького
Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies

ISSN 2519–2698 print
ISSN 2518–1327 online

<http://nvlvet.com.ua/>

УДК 628.381

Порівняльний аналіз використання природних сорбентів у процесах очищення стоків підприємств АПК

О.В. Мацуська, Б.М. Калин, І.О. Павлюк
kasanam@meta.ua, kalynb@bigmir.net

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна

Переробка сільськогосподарської сировини супроводжується споживанням значної кількості води, яка після її промислового використання збагачується органічними речовинами, а також рядом біогенних елементів, насамперед сполук Нітрогену та Фосфору. Надходження цих елементів у водні об'єкти є лімітуючим для водної рослинності, спричиняючи явище евтрофікації. Внаслідок бурхливого розвитку рослинності різко зменшується розчинений у воді Оксиген, порушується процес її самоочищення, що призводить до загибелі аеробної флори та фауни. Особливо небезпечними для людей, тварин і рослин є сполуки Нітрогену, які мають здатність накопичуватись у поверхневих та ґрунтових водах, а також у повітрі.

Концентрація амонійного азоту у стоках м'ясопереробних підприємств коливається в межах 20–60 мг/дм³ і перевищує їх гранично допустиму концентрацію (ГДК NH₄⁺ < 20 мг/дм³), тому стічні води перед скидом з підприємства потребують обов'язкового очищення.

Усунення шкідливих домішок зі стічних вод можливе різними способами. З огляду на те, що очищенню підлягають значні об'єми стічних вод, найбільш економічно доцільним є застосування природних сорбентів. У даній роботі досліджено та порівняно сорбційні властивості цеоліту і торфу щодо можливості та ефективності вилучення іонів амонію з води.

Ключові слова: АПК, забруднення, стічні води, амонійний азот, цеоліт, торф, очищення, адсорбція.

Сравнительный анализ использования природных сорбентов в процессе очистки стоков предприятий АПК

О.В. Мацуська, Б.Н. Калын, І.О. Павлюк
kasanam@meta.ua, kalynb@bigmir.net

Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий имени С.З. Гжицкого, ул. Пекарская, 50, г. Львов, 79010, Украина

Переработка сельскохозяйственного сырья сопровождается потреблением значительного количества воды, которая после ее промышленного использования обогащается органическими веществами, а также рядом биогенных элементов, прежде всего соединениями азота и фосфора. Поступления этих элементов в водные объекты являются лимитирующим для водной растительности, вызывая их эвтрофикацию. Вследствие бурного развития растительности резко уменьшается растворенный в воде кислород, нарушается процесс ее самоочищения, что приводит к гибели аэробной флоры и фауны. Особенно опасными для людей, животных и растений являются соединения азота, которые обладают способностью накапливаться в поверхностных и почвенных водах, а также в воздухе.

Концентрация аммонийного азота в стоках мясоперерабатывающих предприятий колеблется в пределах – 20–60 мг/дм³ и превышает их предельно допустимую концентрацию (ПДК NH₄⁺ < 20 мг/дм³), поэтому сточные воды перед сбросом с предприятия требуют обязательной очистки.

Устранение вредных примесей из сточных вод возможно разными способами. Учитывая то, что очистке подлежат значительные объемы сточных вод, наиболее экономически целесообразным является применение природных сорбентов. В

Citation:

Matsuska, O.V., Kalyn, B.M., Pavlyuk, I.O. (2017). The comparative analysis of the use of natural sorbents in wastewater cleaning processes in agricultural industry. *Scientific Messenger LNUVMB*, 19(79), 159–162.

данной работе исследовано и сравнено сорбционные свойства цеолита и торфа касательно возможности и эффективности извлечения ионов аммония из воды.

Ключевые слова: АПК, загрязнения, сточные воды, аммонийный азот, цеолит, торф, очистка, адсорбция.

The comparative analysis of the use of natural sorbents in wastewater cleaning processes in agricultural industry

O.V. Matsuska, B.M. Kalyn, I.O. Pavlyuk
kasanam@meta.ua, kalynb@bigmir.net

Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv,
Pekarska Str., 50, Lviv, 79010, Ukraine

Processing of farm products requires usage of great quantity of water which after its industrial use is enriched with organic substances and also a number of biogenic elements, first of all nitrogen and phosphorus compounds. The occurrence of these elements in water objects is limiting for water vegetation causing eutrophication. As a result of rapid growth of the vegetation, the oxygen dissolved in water is sharply reduced, the process of its self-cleaning is disturbed, that causes perishing of aerobic flora and fauna. The nitrogen compounds, which are capable to accumulate in surface and ground waters and also in air, are especially dangerous for humans, animals and plants.

Concentration of the ammonium nitrogen in sewage water from meat processing plants ranges within 20–60 mg/dm³ and exceeds their maximum allowable concentration (MAC of NH₄⁺ < 20 mg/dm³), therefore the sewage water before discharge from the plant requires cleaning.

Harmful impurities may be removed from the sewage water by various methods. Viewing the fact that great volumes of the sewage water are subject to cleaning, the most economically reasonable is usage of natural sorbents. In this paper it is investigated and compared the sorption properties of zeolite and peat in relation to the possibility and efficiency of removal ammonium ion from water.

Key words: agricultural industry, pollution, sewage water, ammonium nitrogen, zeolite, peat, purification, adsorption.

Вступ

З кожним роком проблема щодо забезпечення України якісною питною водою стає все гострішою. Це є результатом інтенсивного антропогенного навантаження як на поверхневі, так і на підземні водні об'єкти. Будь-яка галузь діяльності для забезпечення своїх потреб використовує чисту питну воду, а природоохоронні технології, які б мали забезпечувати ефективне очищення стоків, на більшості підприємств з кожним роком втрачають їх експлуатаційну спроможність або взагалі відсутні.

Така проблема нині спостерігається і в агропромисловому секторі. Адже м'ясопереробні підприємства для своєї діяльності потребують значної кількості свіжої води, 95% якої скидається із виробничих цехів у вигляді сильно забруднених промислових стоків. Так, витрати на забій і обробку однієї туші дорослої рогатої худоби становлять 1500 л, свиней – 880 л, телят – 550 л, птиці ~ 35 л. На технологічні потреби на 1 тону яловичини затрачається 4900 л води, а для свинини – 1100 л (Paraniak, 2008).

Це небезпечні стічні води, які надходять із баз утримання худоби, забійних цехів, а також внаслідок гідрозмиву робочих приміщень і обладнання, миття м'яса, промивання шлунків та кишок, повторне використання яких є неможливим (Tkachenko, 2002). Стоки підприємств АПК є складними багатокомпонентними системами, що потребують поетапного вилучення забрудників, адже містять у своєму складі значну кількість завислих часточок, хімічних речовини як органічного (жири, білки), так і мінерального походження (азот амонійний, фосфати), патогенні мікроорганізми.

Існує ряд способів очищення даних стічних вод. Одним із методів вилучення біогенних елементів зі стоків є застосування процесу адсорбції, зокрема на цеоліті (Humnytskyu, 2011). Тому пошук нових природних сорбентів, які б забезпечували ефективність та маловідходність технологій очищення, є важливим завданням сьогодення.

Робота присвячена дослідженню та порівняльній характеристиці адсорбційних властивостей природних сорбентів: цеоліту (клинотилоліту-Na⁺) та торфу родовища Гамаліївка-Грибовичі щодо вилучення йонів амонію із водного середовища.

Матеріал і методи досліджень

Для очищення води від йонів амонію використано природний мінеральний сорбент – клинотилоліт Сокирницького родовища Закарпатської району, що є найбільш багатим на цеолітовмісні породи, сумарні запаси і прогнозуючі ресурси якого сягають близько 900 млн т. (Paraniak, 2008) та торф (верховий і низинний) із родовища Гамаліївка-Грибовичі. Відомо, що у межах Львівської області налічують 168 родовищ торфу, площа промислової глибини яких становить 48 123 га (Blazhko, 2012).

Для визначення адсорбційної ємності йонів амонію у скляні колби відміряли по 200 мл розчину забрудника, приготованого у дистильованій воді різних початкових концентрацій (Споч 10–60 мг/дм³) і додавали однакові наважки клинотилоліту (~1г). Діапазон концентрацій відповідав концентраціям амонійної групи у реальних стічних водах. Колби герметично закривали і залишали при періодичному перемішуванні на дві доби при температурі +20 ° С. Сорбент

відділяли від розчину, який аналізували на вміст йонів амонію на фотоелектроколориметрі за відомою методикою (Metodyka fotometrychnoho vyznachennia amonii-ioniv z reaktivom Neslera v stichnykh vodakh).

З метою встановлення сорбційної здатності проб торфу щодо йонів амонію до попередньо змодельованих розчинів (по 100 мл) із концентрацією йонів амонію в діапазоні 20–70 мг/дм³ додавали висушені зразки торфу (~ по 3,5 г). Хід досліджень процесу сорбції йонів амонію із розчинів на зразках торфу та визначення вмісту даного забрудника у них аналогічний до попередньо описаного досліджу.

Результати та їх обговорення

Дослідження сорбційних властивостей даних природних сорбентів здійснювали в статичних умовах, це коли часточки рідини не переміщуються щодо часточок сорбенту. Вони рухаються разом з останніми (апарати з пристроями для перемішування). *Статична активність сорбенту* характеризується максимальною кількістю речовини, яка поглинається одиницею об'єму або маси сорбенту до моменту досягнення рівноваги за сталих температури рідини і початкової концентрації речовини.

Між кількістю речовини, адсорбованої сорбентом і залишеної в розчині, в розбавлених розчинах настає рівновага, яка підпорядковується закону розподілу. *Сорбція* – процес зворотний, тобто адсорбована речовина (сорбат) може переходити із сорбенту знову в розчин. За різних однакових умов швидкість перебігу прямого (сорбції) і зворотного (десорбції) процесів пропорційні концентрації речовини в розчині та на поверхні сорбенту. Тому на початку сорбції, тобто за максимальної концентрації речовини в розчині, швидкість сорбції також максимальна. У міру підвищення концентрації розчиненої речовини на поверхні сорбенту збільшується кількість сорбованих молекул, які повертаються назад у розчин. Якщо кількість сорбованих із розчину за одиницю часу молекул дорівнює кількості молекул, які надходять з поверхні сорбенту в розчин, концентрація розчину стає сталою і називається *рівноважною*.

Якщо після досягнення адсорбційної рівноваги дещо збільшити концентрацію забрудників у розчині, то сорбент може вилучити з нього ще деяку кількість розчиненої речовини. Проте порушена таким чином рівновага буде відновлюватися лише до повного використання сорбційної ємності (здатності) певного сорбенту. Після цього підвищення концентрації речовини в розчині не змінює величини адсорбції.

До основних технологічних характеристик адсорбційного процесу належить насамперед питома витрата адсорбенту на очищення одиниці стоку. Для визначення цього показника потрібно знати, як використовується ємність адсорбенту (його адсорбційна здатність), чи залежить процес сорбції від рН середовища і яким має бути його оптимальне значення.

Адсорбційну ємність сорбенту визначали за такою формулою:

$$A = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}}}{n} * V, \quad (2)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація забрудника в розчині, г/дм³; $C_{\text{кін}}$ – кінцева концентрація забрудника в розчині, г/дм³; n – наважка сорбенту, г; V – об'єм розчину взятого для дослідження, дм³.

Ізотерми сорбції йонів амонію на цеоліті та на верховому і низинному зразках торфу показані на рис. 1, 2.

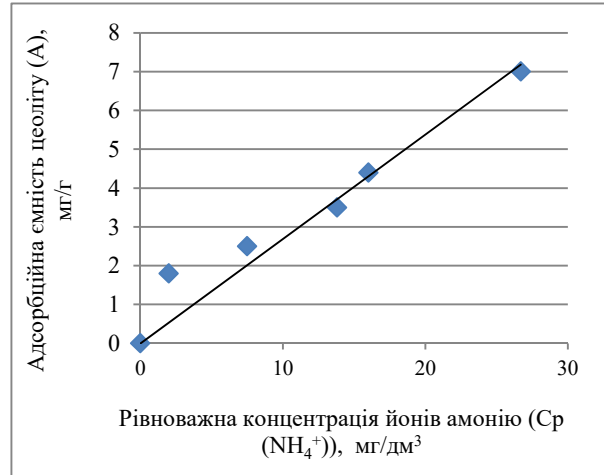


Рис. 1. Ізотерма сорбції йонів амонію на природному цеоліті

Особливістю цеолітів є той факт, що вони виступають і як адсорбенти, і як йонообмінники (Humnyskuu, 2011). У другому випадку протийонами є йони натрію, які мають здатність обмінюватись з додатньо-зарядженими катіонами з розчину. Отже, як видно за результатами досліджень, рівноваги сорбції йонів амонію із розчинів, які моделюють стічні води м'ясопереробних підприємств, показують, що клиноптилоліт досить ефективно вилучає цей забрудник. Аналізуючи ізотеру адсорбції йону амонію на цеоліті, бачимо, що крива ізотерми лежить в ділянці низьких концентрацій і є першою стадією перебігу ізотерми Ленгмюра, а отже даним сорбентом може поглинутись значно більше даного забрудника.

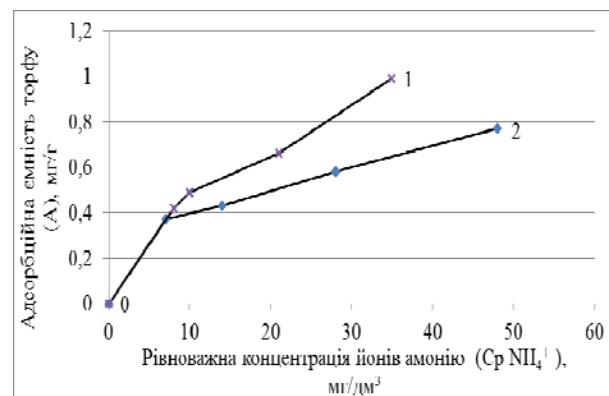


Рис. 2. Ізотерма сорбції йонів амонію на торфі родовища Гамаліївка-Грибовичі: 1 – низинна проба; 2 – верхова проба

Цей процес може бути описаний прямолінійним рівнянням Генрі:

$$\alpha_{NH_4^+}^* = m \cdot C_{NH_4^+}$$

де $\alpha_{NH_4^+}^*$ – рівновага адсорбції амонійного азоту, мг/г; $C_{NH_4^+}$ – рівноважна концентрація забруднюючої речовини, мг/дм³; m – коефіцієнт пропорційності у рівнянні Генрі.

Як уже згадувалось, практично кожен сорбент вступає і в ролі йонообмінника. Дані властивості торфу зумовлені наявністю високодисперсної фракції – колоїдних речовин, представлених переважно гуміновими речовинами, що містять значну кількість карбоксильних –COOH та фенольних –OH груп. Понад 50% йонного обміну припадає на карбоксильні групи, оскільки фенольні гідроксили при слабкокислому середовищі практично не дисоційовані та вступають у йонний обмін лише при рН = 9–10. Макромолекули гумінових речовин за рахунок водневих зв'язків та полівалентних йонів можуть «зшиватися» з утворенням просторових структур, які здатні поглинати та утримувати велику кількість води з розчиненими в ній речовинами, що пояснює їх адсорбційні властивості (Matsuska, 2017). Нами встановлено значну втрату вологи в результаті сушіння проб торфу (Т – 60 ± 3 °С): 55–62% та 20–27% – у низинному та верховому зразках відповідно, що підтверджує дане твердження.

Аналізуючи ізотерми сорбції йонів амонію на даних видах торфу, спостерігаємо також значне поглинання даного забрудника із водних розчинів, що розширює сферу його застосування. За характером криву ізотерми, на нашу думку, можна зарахувати до ізотерми I типу (згідно з класифікацією ізотерм адсорбції) (Zapolskoho, 2000), яку добре описує рівняння Ленгмюра:

$$\alpha^* = \alpha_{\infty} \frac{bC}{1+bC}$$

де α_{∞} – гранична кількість поглиненої речовини адсорбентом, мг/г; α^* – кількість поглиненої речовини адсорбентом, мг/г; b – константа; C – концентрація забруднюючої речовини, г/дм³.

Якщо порівнювати сорбційні властивості торфу та цеоліту щодо йонів амонію, то бачимо, що адсорбційна здатність цеоліту (клинотилоліту Na⁺) є значно вищою, ніж торфу, проте, враховуючи еколого-економічні характеристики даних сорбентів, варто надалі вивчати можливості їх застосування у технологічних процесах очищення водного середовища.

Висновки

Перевірено сорбційні властивості природних сорбентів: цеоліту (Сокирницького клинотилоліту) та верхового і низинного зразків торфу родовища Гамалівка-Грибовичі до найбільш поширеного забрудника стічних вод АПК – амонійного азоту.

Встановлено сорбційні здатності даних сорбентів до йону амонію, які показують, що цеоліт ~ у 10 разів краще поглинає даний забрудник. Дані сорбційні

властивості подано також у вигляді відповідних ізотерм сорбції;

Одержані дані щодо можливості застосування торфу як сорбента у процесах очищення води значно розширюють сферу його застосування.

Перспективи подальших досліджень. Природні сорбенти є дешевою та ефективною сировиною для вирішення багатьох екологічних проблем сьогодення. От наприклад, маючи чималій вміст вуглецю 50–60% (із теплою згоряння 24 МДж/кг), торфи часто самозаймаються, що тягне за собою чималі екологічні наслідки. Проте багатий його склад, а особливо структура – привертають увагу до торфу в багатьох сферах застосування: цінна хімічна сировина для промисловості, добриво у сільському господарстві, паливо для побутових потреб, лікувальний природний ресурс, а у перспективі – сорбент для очищення води. Стічні води АПК є багатокомпонентними системами, а отже, дослідження щодо можливості та ефективності вилучення інших забрудників із даних стоків за допомогою торфу є сьогодні актуальними.

Бібліографічні посилання

- Paraniak, R.P. (2008). Ekolohichna otsinka stichnykh vod m'iasopererobnykh pidpriemstv ta fizyko-khimichni metody yikh ochyshchennia. Silskiyi hospodar. 1–2, 38–42 (in Ukrainian).
- Tkachenko, S.I. (2002). Biokonversiiia orhanichnykh vidkhodiv APK ta ekolohichno zbalansovani tekhnolohii. Ekolohichni visnyk. 5–6, 6–7 (in Ukrainian).
- Humnytskyi, Y. (2011). Statics and kinetics of ammonium nitrogen sorption on natural zeolite under periodic conditions. Chemistry and chemical technology. 5(1), 7–11.
- Paraniak, R.P. (2008). Zahalna kharakterystyka pryrodnykh sorbentiv ta yikh vykorystannia u promyslovosti ta silskomu hospodarstvi. Silskiyi hospodar. 5–6, 18–20 (in Ukrainian).
- Blazhko, N. (2012). Analiz stanu vykorystannia torfovykh resursiv Lvivskoi oblasti. Visnyk Lvivskoho natsionalnoho universytetu. 40(1), 107–113 (in Ukrainian).
- Metodyka fotometrychnoho vyznachennia amonii-ioniv z reaktyvom Neslera v stichnykh vodakh. KND 211.1.4.030-95 (in Ukrainian).
- Zapolskoho, A.K. (2000). Fizyko-khimichni osnovy tekhnolohii ochyshchennia stichnykh vod. Kyiv, «Libra» (in Ukrainian).
- Matsuska, O.V. (2017). Perspektyvy vykorystannia torfu dlia vyrishennia ekolohichnykh problem APK. Zbirnyk naukovykh prats VI Vseukrainskoho z'izdu ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu, Vinnytsia, 185 (in Ukrainian).

Received 29.09.2017

Received in revised form 23.10.2017

Accepted 26.10.2017