

ЗАСТОСУВАННЯ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВОДООЧИЩЕННЯ

А.М. Шибанова, В.Д. Погребенник

Національний університет
«Львівська політехніка»,
79013, Львів, вул. Ст. Бандери, 12
E-mail: keb_2011@ukr.net

Природні цеоліти з Сокирницького родовища успішно використовуються в рамках промислової технології водопідготовки та фільтрації питної води. Досліджено вплив модифікації на властивості карпатського клиноптилоліту, зокрема підвищення його йонообмінної здатності. Вивчено взаємодію природних і модифікованих форм клиноптилоліту, анальциму та філіпситу з мікроорганізмами.

Вступ. Надзвичайно важливою була і залишається проблема очищення води (питної, технічної), забрудненої, крім фізичних завислих частинок, мікроорганізмами та мінеральними домішками. Застосування звичайних засобів дезінфекції у багатьох випадках може бути ускладненим з інженерного погляду або неприйнятним з економічних міркувань. Воду, що містить завислі частинки, очищують за допомогою фільтрувального матеріалу, в ролі якого звичайно використовують кварцовий пісок. Останній характеризується невисокою поглинальною здатністю, та успішно може бути замінений природними цеолітами [1, 2]. Удосконалення очищення води від мікроорганізмів можна досягнути лише при частковій або повній заміні основного фільтрувального матеріалу – кварцового піску, інертного щодо мікроорганізмів.

За останні десятиліття сформувалися основні напрямки використання цеолітної продукції у промисловості України:

- очищення та осушення промислових газів і рідин;
- як каталізатори технологічних процесів в хімічній промисловості;
- охорона навколишнього середовища, водопідготовка питної та технічної води [3];
- як добавки продукції будівель-

ної галузі.

Головні корисні технологічні властивості цеолітів – селективні (катионообмінні, молекулярно-ситові), сорбційні (передусім адсорбційні) і каталітичні, спричинені особливостями структури цих водних алюмосилікатних мінералів каркасної будови – зумовлюють підвищену зацікавленість щодо них з боку науки і промисловості в Україні.

Метою поданої роботи було встановлення впливу модифікації карпатського клиноптилоліту на його іонообмінні властивості, а також розгляд питання про вплив цеолітів на життєздатність хвороботворних мікроорганізмів.

Експериментальні дослідження цеолітів. У дослідженнях використовували природні цеоліти карпатського походження – карпатський клиноптилоліт, анальцим та філіпсит, які є продукцією цеолітового заводу, який працює на сировині Сокирницького родовища Хустського району Закарпатської області [4]. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні досліджувані цеоліти мають здатність селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, а їх нетоксичність робить можливим використання для потреб різних галузей харчової промисловості. В харчовій промисловості цеоліти карпатського походження можуть бути використані також для зниження твердості води, для проведення водопідготовки, очищення стічних вод, осушки газів і парів, в тому числі спиртових, для вилучення радіонуклідів, а також як харчова добавка у тваринництві [5].

При плануванні використання цеолітів як фільтрувальних матеріалів для очищення води треба враховувати наступне:

- природні цеоліти є тонкопористими матеріалами, в яких поряд зі системою регулярних мікропор (діаметр до 0,8 нм) є нерегулярні перехідні пори (т.з. мезопори з діаметром 1÷20 нм) і пори макроскопічних розмірів. При цьому розподіл за розмірами пор для даного матеріалу можна цілеспрямовано змінювати шляхом хемічного або термічного модифікування початкового природного цеоліту;

- цеоліти можуть впливати на життєдіяльність і життєздатність мікроорганізмів при адсорбційній взаємодії, яка може відбуватися як на розвинутій зовнішній поверхні, так і при адсорбції у мезопрах. При цьому найперспективнішою реалізація макромолекулярно-ситової дії адсорбентів була б у разі відповідності розмірів мезопор розмірам хвороботворних мікроорганізмів;

- слід враховувати, що вплив цеолітів на життєдіяльність мікроорганізмів при адсорбції або порівняно тривалому їх контакт з по-

верхнею може бути як сприятливим, так і несприятливим.

Важливими для очистки води є йонообмінні властивості природних цеолітів, зокрема карпатського клиноптилоліту. Для необробленого цеоліту статична обмінна ємність (СОЕ) за лугом становить 0,51 ммоль–екв/г. Модифікуючи клиноптилоліт певними методами (прожарюванням при різних температурах, обробкою ультразвуком, розчинами солей, лугу, кислот, а також комбінуванням цих способів), можна істотно змінити його СОЕ.

Таблиця 1

СОЕ за лугом для модифікованого різними способами клиноптилоліту

Спосіб обробки	СОЕ за NaOH
Необроблений	0,51
Модифікування ультразвуком	0,52
Прожарювання при 573 К	0,67
Прожарювання при 873 К	0,89
1,2% мас. соляної кислоти	0,99
1,2% мас. соляної кислоти і прожарювання при 873 К	0,59
Обробка 0,1 М розчином NH ₄ Cl і прожарювання при 373 К	0,75
Обробка 0,1 М розчином NH ₄ Cl і прожарювання при 623 К	0,95

Обробка клиноптилоліту розчинами (5, 10, 15% мас.) хлориду амонію чи гідроксиламіну гідрохлориду незначно впливає на зміну СОЕ зразків, дещо зменшуючи її. Найбільші значення СОЕ за соляною кислотою досягаються при обробці зразків розчином лугу (15% мас.). Аналогічні результати отримані при використанні модифікуючого агента розчину карбонату натрію (5% мас.).

При модифікуванні клиноптилоліту розчинами кислот – соляної та сірчаної з різними концентраціями спостерігається загальна тенденція до зростання молярності кислоти в усіх досліджених випадках. Величина СОЕ за гідроксидом натрію при обробці розчином соляної кислоти (10% мас.) зростає до 1,10 ммоль–екв/г, а маса обробленого зразка зменшується на 5–20%. Використання розчину HCl (5% мас.) практично не змінює СОЕ, а 15%-ний розчин HCl зменшує СОЕ до величини 0,23 ммоль–екв/г. Об-

робка клиноптилоліту ультразвуком не збільшує його СОЕ за гідроксидом натрію (табл. 1). Комбінування солянокислотної обробки з наступним прожарюванням також не підвищує СОЕ. Модифікування клиноптилоліту 0,1 М розчином хлориду амонію з наступним прожарюванням його при 373 і 573 К змінює СОЕ до 0,75 і 0,95 ммоль–екв/г відповідно.

Для вивчення взаємодії різноманітних хвороботворних мікроорганізмів із природними та модифікованими цеолітами були випробувані різні фракції (0,1÷1,5 мм) природних клиноптилоліту, анальциму й філіпситу. Крім цього, досліджено зразки після термічної (423÷723 К) та кислотної обробки в 0,1÷1 М розчинах HCl (1÷3 цикли по 3 години). За даними хімічного аналізу досліджені цеоліти не містять активних стосовно мікроорганізмів катіонів срібла, цинку та міді. Перед

мікробіологічним випробуванням
цеоліти стерилізували при 433 К протя-
гом 1,5 год. Модельними

мікроорганізмами були вибрані E.coli
(кишкова паличка) і Staphylococcus

Таблиця 2

Результати мікробіологічних випробувань зразків досліджуваних цеолітів

Цеоліт	Життєздатність, %			
	через 24 години		через 96 години	
	Staph. Aureus	E.coli	Staph. Aureus	E.coli
Клиноптилоліт	34	78	10	10
Клиноптилоліт кислотномодифікований	51	70	125	90
Анальцим	79	75	140	135
Анальцим кислотномодифікований	20	55	5	5
Філіпсит	70	75	140	140
Філіпсит кислотномодифікований	45	50	8	7

aureus 209 (золотистий стафілокок). Експериментальні дослідження проводили у статичних умовах з висотою насипного шару адсорбенту 1 мм при початковій концентрації мікроорганізмів 10^7 /мл; співвідношення твердої та рідкої фази змінювалось у межах від 1:500 до 1:1000.

Загальні результати мікробіологічних випробувань «природних» (які піддавалися лише подрібненню та фракціонуванню) та «кислотномодифікованих» природних цеолітів подано в табл. 2.

Як показали дослідження, клиноптилоліт істотно зменшує життєздатність мікроорганізмів, зокрема Staphylococcus aureus, тоді як модифікований зразок протягом перших двох діб інертний – виявляє порівняно слабкий вплив на Staphylococcus aureus і практично не впливає на E.coli, а в подальшому відзначається зростання життєздатності Staphylococcus aureus.

Для анальцимів і філіпситів спостерігається протилежний ефект: необроблені цеоліти протягом перших трьох діб практично не впливають на мікроорганізми. Надалі відзначається зростання життєздатності останніх. Кислотномодифіковані цеоліти

(концентрація кислоти і тривалість обробки також мають вагомe значення) зменшують життєдіяльність мікроорганізмів. При цьому філіпсит і анальцим кислотномодифіковані швидко впливають на мікроорганізми (за одну добу число життєздатних бактерій зменшується до 40% від контролю).

Розмір частинок цеолітного матеріалу має певну дію: для фракції 0,063 мм вплив на мікроорганізми проявляється приблизно вдвічі швидше, ніж для фракції 1 мм того ж цеоліту. Характер впливу при цьому не зазнає змін.

Як впливає з отриманих на цьому етапі досліджень, між впливом цеоліту на взяті мікроорганізми та його природою (топологією каркаса, відношенням Si/Al) немає певної кореляції. Значення силікатного модуля (співвідношення Si/Al), як важливий показник для загальної характеристики цеолітів, може бути пов'язане з активністю щодо мікроорганізмів для конкретного типу цеоліту. «Природний» анальцим, що має найнижче значення модуля, є неактивним, а при підвищенні модуля до певної межі внаслідок кислотної обробки (яка супро-

воджується деалюмініванням) активність досягається максимуму і потім спадає. При цьому ділянка оптимальних значень модуля (за активністю) кислотномодифікованого анальциму не співпадає з аналогічною зоною, характерною для зразків філіпситу кислотномодифікованого. Для клиноптилоліту обробленого кислотою – збільшення модуля призводить до зміни характеру активності (зростає в часі).

Якщо взяти до уваги форму та розміри використаних мікроорганізмів, можна припустити, що відносно швидка адсорбція порівняно великих й асиметричних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* проходить на розвинутій зовнішній поверхні цеолітів – а порівняно повільна адсорбція *E.coli* відбувається на внутрішній поверхні; в такому випадку, визначальним фактором є ступінь розвитку системи перехідних пор відповідного розміру.

Висновки. Досліджено вплив модифікації карпатського клиноптилоліту на його йонообмінну здатність. Запропоновано використовувати природні цеоліти карпатського походження та їх кислотномодифіковані зразки для очищення води та підтверджено переваги їх застосування для забезпечення екологічної безпеки водоочищення. Одержані результати дають змогу вибирати такі природні та модифіковані цеоліти, що зрештою життєздатність мікроорганізмів, які контактують із ними; використовувати відповідні фракції цеолітів для фільтруючого шару у відстійниках; планувати подальші стадії досліджень, які дозволять створити наукову базу для

цілеспрямованого ефективного використання карпатських цеолітів місцевого видобутку в технологічному обладнанні для очищення води на стадіях водопідготовки харчових виробництв.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
2. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Беренштейн Б.Г. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
3. Даценко И.И., Банах О.С., Баранский Р.И. Химическая промышленность и охрана окружающей среды. – К: Вища школа, 1986. С. 133–157.
4. Федшин В.Е. Общая характеристика Сокирницкого месторождения цеолитов и обзор технологических исследований // Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве. – Черкасы, 1991. – С. 3–10.
5. Стеценко Н. О. Перспективи використання природних адсорбентів України в технологіях харчових продуктів / Н. О. Стеценко, О. М. Мірошников, В. В. Манк, О. В. Подобій // «Věda a technologie : krok do budoucnosti – 2008» : IV mezinárodní vědecko – praktická conference: materially, Praha, Dil. 15 / Šéfredactor: Prof. JUDr Zdeněk Cernák. – Praha : Publishing House «Education and Science» s. r. o., 2008. – 104 stran.