

JADWIGA KALETA*, DOROTA PAPCIAK*, ALICJA PUSZKAREWICZ*

Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków

Słowa kluczowe

Klinoptylolit, diatomit, jon amonowy, zanieczyszczenia ropopochodne, wymiana jonowa, sorpcja, biodegradacja

Streszczenie

W artykule przedstawiono i zsyntetyzowano wyniki badań dotyczących zastosowania klinoptylolitów i diatomitów do usuwania wybranych zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Klinoptylolit pochodzący ze Słowacji skutecznie usuwał jony amonowe z roztworów o małej twardości, a jego regenerację prowadzono za pomocą chlorku sodu. Zarówno klinoptylolit jak i diatomit (pochodzący z Polski) sorbowały zanieczyszczenia ropopochodne z roztworów wodnych. Zużyte sorbenty regenerowano termicznie. Badane minerały stanowiły również dobre podłoże do rozwoju i immobilizacji mikroorganizmów prowadzących proces nityfikacji oraz biodegradacji substancji ropopochodnych.

Wprowadzenie

Zaostrzające się kryteria dotyczące jakości ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych wprowadzanych do środowiska wodnego, duży stopień zanieczyszczenia wód ujmowanych na cele wodociągowe oraz stale rosnące wymogi co do jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wymuszają rozbudowę istniejących układów oczyszczania o dodatkowe procesy. Wprowadza się wysokoefektywne metody usuwania metali

* Dr inż., Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów; jkaleta@prz.edu.pl

ciężkich, związków organicznych i biogennych, takie jak wymiana jonowa, sorpcja, biosorpcja i biofiltracja. Tradycyjne wymiennicze jonowe (żywice jonowymienne) oraz najdoskonalsze sorbenty jakimi są węgle aktywne to materiały drogie, dlatego poszukuje się tańszych, porównywalnie, a w odniesieniu do niektórych zanieczyszczeń nawet bardziej skutecznych ich zamienników. Efektywny czas pracy filtrów sorpcyjnych można przedłużyć poprzez immobilizację bakterii i połączenie procesów sorpcji i biodegradacji. Nie bez znaczenia jest w tym przypadku rodzaj zastosowanego złoża.

Naturalne minerały: klinoptylolity i diatomity, których dość bogate złoża znajdują się w Karpatach, są dobrym materiałem do wykorzystania w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

Celem pracy jest synteza wyników badań wykonanych w latach 1995–2006 w Zakładzie Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej dotyczących zastosowania naturalnych minerałów w technologii wody i ścieków.

1. Charakterystyka klinoptylolitów

Klinoptylolity są naturalnymi glinokrzemianami o strukturze szkieletowej, zawierającej wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami (Ca, Mg, Na, K) i cząsteczkami wody. Zawartość krzemionki w tych minerałach waha się od 54,4 do 66,6%, a tlenku glinu w granicach 13,82–18,53%. Obok krzemionki i tlenku glinu w skład klinoptylolitów wchodzi związek żelaza, tytanu, fosforu i siarki. Wzór tlenkowy klinoptylolitu jest następujący:



a skład jego komórki elementarnej:



Stosunek molowy krzemu do glinu Si/Al w sieci krystalicznej (tzw. moduł klinoptylolitu) waha się od 5 do 6. Podstawowymi właściwościami klinoptylolitów jest termostabilność, która rośnie wraz ze wzrostem ich modułu. Podczas nagrzewania lub próżniowego odparowywania ze struktury klinoptylolitów uwalniana jest woda. Po dehydratacji ujawniają się ich właściwości sorpcyjne, katalityczne i molekularno-sitowe (Rocher 1990; Gotardi i Galli 1985). Poza dużą odpornością termiczną klinoptylolity charakteryzują się znaczną odpornością chemiczną na działanie kwasów. Gęstość właściwa klinoptylolitów waha się w granicach 2,02–2,25 g/cm³, a ich twardość w skali Mohsa zmienia się od 3,5 do 5,5. Klinoptylolity są substancjami biporowatymi. Charakteryzują się porowatością pierwotną, która uwarunkowana jest budową krystaliczną cząstek oraz porowatością wtórną, powodowaną istnieniem różnych domieszek. Pory wtórne są odpowiedzialne za pochłanianie

względnie dużych cząstek i odgrywają dużą rolę w wielu procesach sorpcyjnych i katalitycznych. Po obróbce termicznej i chemicznej kwasami zwiększa się porowatość, pojemność sorpcyjna i jonowymienna klinoptylolitów. Najważniejszymi właściwościami chemicznymi wynikającymi z budowy klinoptylolitów jest sorpcja, wymiana jonowa i ich właściwości katalityczne (Gotardi i Galli 1985).

Wyjątkowe właściwości adsorpcyjne i jonowymienne klinoptylolitów, przy stosunkowo niskiej cenie, decydują o powszechnym ich wykorzystaniu w wielu gałęziach przemysłu, rolnictwie i ochronie środowiska (Podstolski 1993). Z powodzeniem można je wykorzystywać do filtracji wody czy ścieków, zastępując nimi piasek kwarcowy. Stwierdzono, że filtry klinoptyloliotowe oczyszczają wodę nie tylko z zawiesin, ale także usuwają cząstki koloidalne, fitoplankton i bakterie (Groffman i in. 1992). Właściwości jonowymienne i sorpcyjne wykorzystywano do usuwania metali ciężkich z wody i ścieków. Złoża klinoptylolitowe uaktywnione nadmanganianem potasu stosowano do wysokosprawnego oczyszczania wody ze związków żelaza i manganu (Ciciszwili i Andronikaszwili 1990). Klinoptylolit cechuje dobra selektywność jonowymienna względem cezu, strontu i innych pierwiastków promieniotwórczych. Duży obszar zastosowania klinoptylolitów to usuwanie azotu amonowego z roztworów wodnych. W tym przypadku zachodzi zarówno sorpcja, jak i wymiana jonowa (Mecer i Ames, 1976; Bernal i in. 1993; Papciak i Granops 1997).

Klinoptylolity mogą występować w skałach osadowych (iłowupki), wulkanicznych (tufy) oraz utworach metamorficznych. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych w okolicach Rzeszowa, a zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu wynosi tylko 4–30%. Zawartość czystego klinoptylolitu w tufach jest znaczna i waha się w granicach 60–90%. Bogate złoża tufów znajdują się na Słowacji i Ukrainie (Kaleta 2001).

W omawianych badaniach zastosowano klinoptylolit pochodzący z tufów wydobywanych w miejscowości Niżny Hrabovec k. Koszyc na Słowacji o granulacji 0,75–1,02 mm, charakteryzujący się następującymi parametrami:

- powierzchnia właściwa 21 m²/g,
- całkowita objętość porów 0,073 cm³/g, w tym makropory 0,0254 cm³/g, mezopory 0,0404 cm³/g, mikropory – 0,0076 cm³/g.

2. Charakterystyka diatomitów

Diatomyty są skałami utworzonymi z krzemionkowych pancerzyków jednokomórkowych alg-okrzemek. Pancerzyki okrzemek są bardzo trwałe i po obumarciu opadają na dno zbiorników wodnych, gdzie tworzą osady krzemionkowe. Protoplazma obumarłych komórek okrzemek ulega rozkładowi, a w osadzie pozostaje jedynie jej krzemionkowa osłona. Procesowi temu często towarzyszy rozpuszczanie się niektórych pancerzyków i zlepianie uwolnioną krzemionką pozostałych. Rolę takiej cementującej substancji odgrywają również materiały ilaste i węglan wapnia. Te ostatnie, a także wodorotlenki żelaza, związki organiczne i ziarna kwarcu stanowią pospolite zanieczyszczenia diatomitów.

Proces konsolidacji pierwotnie luźnej skały, zwany diagenезą, zachodził w różnych złożach z różną intensywnością. Miał na niego duży wpływ zarówno wiek skał (najstarsze znane złoża pochodzą z okresu kredowego), jak i ruchy tektoniczne obszaru. W rezultacie spotyka się bądź prawie sypkie ziemie okrzemkowe (najczęściej z czwartorzędu), bądź mniej lub bardziej zwięzłe diatomity (spotykane najczęściej w trzeciorzędzie). W składzie diatomitów rozróżnia się algi koliste o średnicach od 5 do 90 μm oraz formy pierzaste wielkości do 60 μm . Stopień diagenезy i zanieczyszczenia diatomitów powodują duże zróżnicowanie ich gęstości i porowatości (Granops 1989).

Podstawowe cechy diatomitów to: lekkość (gęstość 1,2–1,18 g/cm^3), porowatość, duża zawartość krzemionki, dobra nasiąkliwość. Diatomity wypalone w temperaturze do 1473 K charakteryzują się znaczną (do 900 kG/cm^2) wytrzymałością na ściskanie. Pod względem składu chemicznego diatomit zawiera: 55–95% SiO_2 , 5,5–14,4% Al_2O_3 , 0,5–10% Fe_2O_3 , 0,2–4,0% MgO i CaO oraz domieszki takie jak: ziarna kwarcu, skaleni, glaukonitu i kalcytu (Puszkarewicz 2004).

Przemysłowe wykorzystanie diatomitów jest dość powszechne. Znajdują one zastosowanie m.in. w: budownictwie, rolnictwie (w pomieszczeniach inwentarskich), przemyśle maszynowym (do usuwania smarów i chłodziw), oczyszczaniu wody z plam ropy naftowej, przemyśle chemicznym (jako nośnik pestycydów), przemyśle materiałów ogniotrwałych (do gaszenia pożarów w kopalniach). Ponadto diatomity z powodzeniem można stosować jako materiał filtracyjny oraz podłoże do rozwoju mikroorganizmów w technologii wody i ścieków (Granops 1989; Puszkarewicz 2004).

Pokłady diatomitów odkryto na wszystkich kontynentach. Polskie złoża tych skał związane są z trzeciorzędowymi utworami Karpat, występują głównie na obszarze województwa przemyskiego. Jednym z największych pokładów diatomitowych jest złożo z okolic Leszczawki, z którego pochodziły diatomity zastosowane w prezentowanych w artykule badaniach.

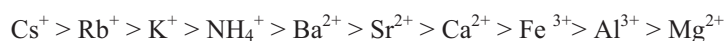
Przeciętne parametry tych diatomitów są następujące:

- gęstość objętościowa skały 1,4–1,6 g/cm^3 ,
- gęstość właściwa 2,1–2,25 g/cm^3 ,
- gęstość nasypowa produktów w zależności od uziarnienia 0,4–0,9 g/cm^3 ,
- porowatość 25–35%,
- nasiąkliwość 20–30%,
- wytrzymałość na ściskanie 25–60 MPa,
- zawartość SiO_2 – 68–73%, Al_2O_3 – 9–12%, Fe_2O_3 – 4–6%,
- powierzchnia właściwa ok. 30 m^2/g , struktura głównie mezoporowata (70% porów o rozmiarach 1,5–150 nm) i makroporowata (ok. 13% porów >150 nm),
- całkowita objętość porów 0,31 cm^3/g .

W badaniach stosowano granulację 0,75–1,02 mm.

3. Usuwanie azotu amonowego

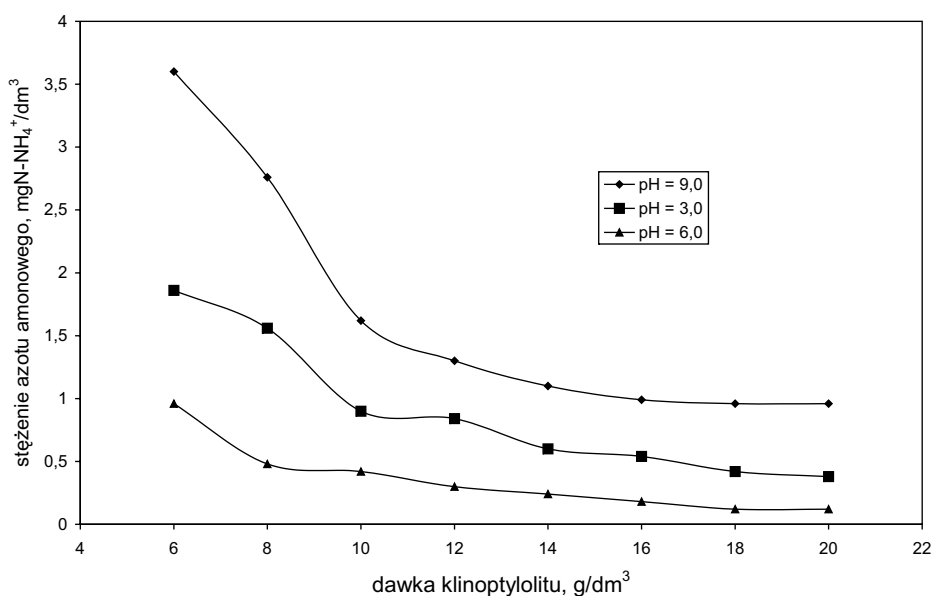
W odróżnieniu od syntetycznych żywic kationowymiennych, klinoptylolity wykazują większą selektywność w stosunku do jonów jednowartościowych. Opisuje to szereg wymiennalności podany przez Mercla i Ames (Mercl i Ames 1976):



z którego wynika, że klinoptylolity nadają się szczególnie do usuwania jonów amonowych.

W przeprowadzonych badaniach, klinoptylolit testowano w warunkach nieprzepływowych (w układzie porcjowym) oraz w warunkach przepływowych. Przed pracą minerał regenerowano 10% roztworem solanki (NaCl), a następnie płukano do zaniku jonów chlorkowych. Stosowano roztwory robocze (modelowe) o stężeniu azotu amonowego 5,0 mg N-NH₄⁺/dm³ (takie stężenia spotyka się często w zanieczyszczonych wodach podziemnych). W badaniach w warunkach nieprzepływowych zmieniano dawkę klinoptylolitu i odczyn pH roztworu modelowego (rys. 1). Czasy wytrąsania i sedymentacji wynosiły 60 min.

W miarę wzrostu dawki klinoptylolitu proporcjonalnie wzrastał efekt usunięcia jonu amonowego. Graniczną okazała się dawka 14,0 g/dm³, powyżej której nie obserwowano znaczącego wzrostu efektywności wymiany jonowej.



Rys. 1. Wpływ dawki klinoptylolitu i odczynu pH roztworu modelowego na skuteczność usuwania jonów amonowych

Fig. 1. Effect of clinoptilolite dose and the pH of model solution on the effectiveness of removing ammonium ions

Najlepsze rezultaty w usuwaniu azotu amonowego uzyskano przy odczynie roztworu modelowego wynoszącym 6,0 pH. Wzrost odczynu do wartości 9,0 powodował przejście formy jonowej amoniaku NH_4^+ w formę gazową NH_3 , która pozbawiona ładunku dodatniego nie ulegała wymianie jonowej. Spadek odczynu powodował wzrost stężenia jonów H^+ , które stawały się konkurencyjnymi w stosunku do jonów amonowych.

Badania w warunkach przepływowych realizowano na złożu klinoptylolitytowym o wysokości 700 mm, umieszczonym w kolumnie o średnicy wewnętrznej 32 mm. Kierunek przepływu podczas wszystkich etapów (wymiana jonowa, regeneracja, płukanie) odbywał się z dołu do góry. Obciążenie hydrauliczne wynosiło $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Stosowano roztwory robocze o stężeniu azotu amonowego $5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz zmiennej twardości: 11,0, 6,8 i $2,7 \text{ mval}/\text{dm}^3$ (Papciak, Granops 1997). Sporządzono izoplany wymiany jonowej (rys. 2) i na ich podstawie wyliczono całkowitą (do punktu wyczerpania złoża) i roboczą (do punktu przebiccia złoża, który ustalono na poziomie $0,5 \text{ mgNH}_4^+ /\text{dm}^3$ czyli $0,4 \text{ N-NH}_4^+ /\text{dm}^3$) zdolność wymienną (tab. 1).

TABELA 1

Wartości zdolności jonowymiennych klinoptylolitu w mval/g w zależności od twardości wody

TABLE 1

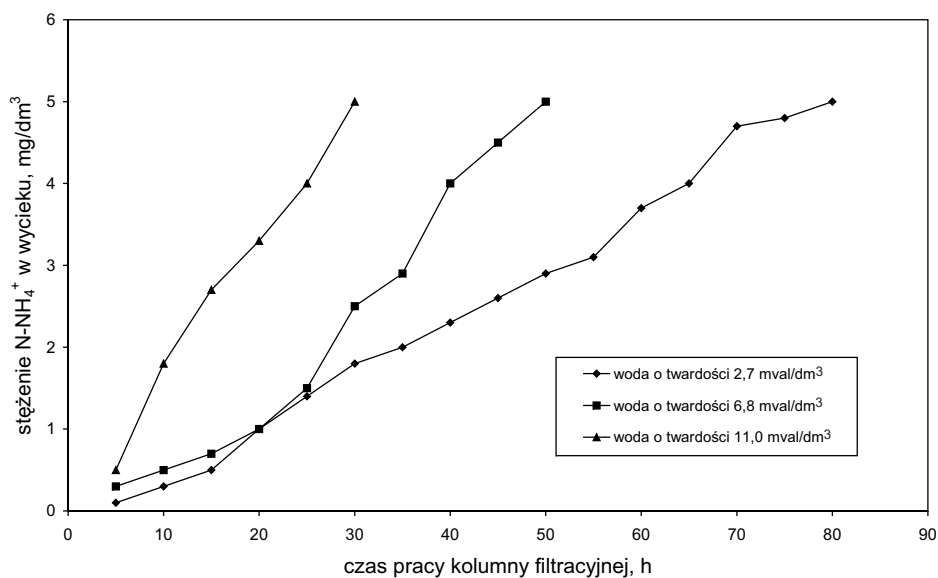
Values of ion-exchange capability of clinoptylolite, in mval/g , depending on water hardness

| Zdolność jonowymienna | Woda o twardości $11,0 \text{ mval}/\text{dm}^3$ | Woda o twardości $6,8 \text{ mval}/\text{dm}^3$ | Woda o twardości $2,7 \text{ mval}/\text{dm}^3$ |
|-----------------------|---|--|--|
| Całkowita | 1,16 | 1,75 | 1,90 |
| Użyteczna (robocza) | 0,10 | 0,19 | 0,80 |

Wyznaczone całkowite zdolności jonowymiennie były niższe od wartości wyliczonej teoretycznie na podstawie wzoru chemicznego klinoptylolitu, która wynosiła $3,0 \text{ mval}/\text{dm}^3$. Świadczy to o tym, że w konkretnych warunkach, w wyniku niemożności wykorzystania wszystkich pozycji w strukturze klinoptylolitu, na jony sodu wymieniana jest tylko pewna część kationów.

Całkowite i robocze zdolności jonowymiennie zależały w dużej mierze od obecności w roztworach roboczych jonów wapnia i magnezu (twardości wody), których stężenia w wodach i ściekach znacznie przewyższają stężenia jonów amonowych. Wraz ze wzrostem twardości roztworów roboczych zmniejszała się pojemność jonowymienna. Decydujący wpływ na ten fakt miały jony wapnia, które blokowały nawet do 80% zdolności jonowymiennej klinoptylolitu.

Do usuwania azotu amonowego z wody krążącej w obiegu zamkniętym w hodowli ryb stosowano również diatomit. Mechanizm procesu usuwania azotu amonowego oparty był głównie na procesie sorpcji, a po wpracowaniu złoża zachodził również proces nityfikacji (Granops 1987).



Rys. 2. Izoplany procesu wymiany jonowej azotu amonowego na klinoptylolicie

Fig. 2. Isoplans of the process of ammonium nitrogen ion exchange on clinoptylolite

4. Usuwanie zanieczyszczeń ropopochodnych

Zdolności sorpcyjne klinoptylolitów i diatomitów wykorzystano do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z roztworów wodnych.

Podobnie jak w przypadku usuwania azotu amonowego, badania prowadzono w warunkach nieprzepływowych i przepływowych. Badaniom poddano emulsje sporządzone na bazie oleju napędowego (reprezentatywnego przedstawiciela zanieczyszczeń ropopochodnych), dla których wartość ekstraktu eterowego wynosiła 110 i 350 mg/dm³.

Prowadząc sorpcję w układzie porcjowanym badano wpływ czasu kontaktu oraz odczynu pH na skuteczność usuwania przedmiotowego zanieczyszczenia. Wyniki badań wykazały, że efekty procesu adsorpcji zarówno na klinoptylolicie, jak i na diatomicie stabilizowały się w podobnym czasie, który mieścił się w przedziale 20–30 min. Nie zauważono większych różnic w szybkości procesu adsorpcji przy różnych stężeniach początkowych olejów w emulsji. Jako optymalny czas przyjęto 30 min. Stosunkowo krótki czas przebiegu procesu adsorpcji może być wskazaniem do zastosowania klinoptylolitów i diatomitów w filtracji kolumnowej (Kaleta i Puskarewicz 2005).

Przy zastosowaniu klinoptylolitu najwyższy (ok. 80%) procent obniżenia ekstraktu eterowego zanotowano zdecydowanie dla odczynu pH = 7,0. W przypadku diatomitów adsorpcja zanieczyszczeń ropopochodnych zachodziła najlepiej w środowisku o odczynie

mniejszym od 8,0, gdzie średnie procentowe zmniejszenie olejów wynosiło około 28%. Znacznie gorsze wyniki uzyskano przy odczynie 9,0–10,0, gdzie redukcja olejów wynosiła tylko 19.4%. Ponadto przy odczynie alkalicznym występowało zabarwienie próbek na kolor brunatny, co było spowodowane rozpuszczaniem się diatomitu (Kaleta i Puskarewicz 2005).

W celu wyznaczenia izoterm adsorpcji stosowano wzrastające dawki odpowiedniego sorbentu od 1 do 35 g/dm³. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłaniano je materiałem izolacyjnym i wstrząsano 30 min. Klinoptylolit charakteryzował się większą wytrzymałością mechaniczną. Podczas wstrząsania diatomit ulegał lekkiemu rozmywaniu i w związku z tym oznaczenie ekstraktu eterowego obarczone było błędem, zwiększającym wartość stężenia równowagowego. Próbki pozostawiono na 1 godzinę, a następnie w zdekantowanych roztworach oznaczono ekstrakt eterowy.

Uzyskane wyniki opisano równaniami podstawowych izoterm: Freundlicha, Langmuira i BET. Przy zastosowaniu klinoptylolitu izotermi Langmuira zdecydowanie nie opisywały zachodzących procesów, natomiast dla diatomitu uzyskiwano niski stopień ich dopasowania R (rzędu 0,3–0,5) do danych eksperymentalnych. Przy opisie procesu adsorpcji równaniami BET niezadawalający współczynnik korelacji wystąpił zarówno przy klinoptylolicie, jak i przy diatomicie.

Zachodzący proces najlepiej opisywały równania Freundlicha. O ich wyborze decydowały wysokie współczynniki korelacji R oscylujące wokół wartości 0,9. Wyznaczono izotermi Freundlicha w formie liniowej, aproksymowano je metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe izoterm n i K (Kaleta 1996; Kaleta i Puskarewicz 2005). Zgodność danych empirycznych z równaniami Freundlicha wskazuje na fizyczny charakter badanych zjawisk.

Na podstawie wyznaczonych stałych izoterm obliczono pojemność adsorpcyjną P_A (tab. 2) stosując następujące kryteria stężenia równowagowego C w zależności od stężenia początkowego C₀:

- C₀ = 110 mg/dm³ – C = 50 mg/dm³
- C₀ = 350 mg/dm³ – C = 150 mg/dm³.

Pojemności adsorpcyjne diatomitu utrzymywały się na znacznie niższym poziomie niż klinoptylolitu.

Adsorpcję w warunkach przepływowych prowadzono na filtrach laboratoryjnych o średnicy 32 mm, które wypełnione były odpowiednim materiałem do wysokości 700 mm, na które kierowano emulsję oleju napędowego o stężeniu 110 mg/dm³.

W fazie wstępnej eksperymentu określono optymalne prędkości filtracji i do dalszych badań dla złóż klinoptylolitowych stosowano prędkość 6 m/h, a dla diatomitowych prędkość 5 m/h. W celu umożliwienia swobodnego przepływu fazy olejowej wokół cząstek sorbentów, kierunek filtracji odbywał się z dołu do góry, a wypełnienie znajdowało się w stanie fluidalnym. Filtracja trwała każdorazowo do momentu wyczerpania złoża, tj. takiego punktu, w którym stężenie oleju w wycieku zrównało się ze stężeniem roztworu modelowego.

TABELA 2

Zestawienie stałych izoterm adsorpcji Freundlicha oraz pojemności adsorpcyjnych klinoptylolitu i diatomitu wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych i przepływowych

TABLE 2

Summary of Freundlich adsorption isotherm constants and the adsorption capacity of clinoptylolite and diatomite, as determined in non-flow and flow conditions

| Minerał | Stężenie, emulsji, [mg/dm ³] | Stałe izoterm | | Współczynnik korelacji | Pojemności adsorpcyjne wyznaczone w warunkach [mg/g] | | | Udział procesu koalescencji [%] | |
|---------------|--|---------------------|--------|------------------------|--|------------------|---------------|---------------------------------|----|
| | | K | n | | R | nieprzepływowych | przepływowych | | |
| | | | | | | | PA | | PC |
| Klinoptylolit | 110 | 0,0479 | 0,6130 | 0,91 | 10,75 | 16,6 | 14,2 | 24,5 | |
| Klinoptylolit | 350 | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,4852 | 0,85 | 32,89 | – | – | – | |
| Diatomit | 110 | 0,4003 | 2,2300 | 0,68 | 2,41 | 17,3 | 14,8 | 24,4 | |
| Diatomit | 350 | $6,7 \cdot 10^{-5}$ | 0,4687 | 0,97 | 3,16 | – | – | – | |

Po zakończeniu każdego cyklu pracy złoża suszono i ważono w celu określenia ilości zasorbowanych olejów.

Punkt przebiecia złóż ustalono na poziomie $C_p = 50 \text{ mg/dm}^3$ (są to takie ilości związków ropopochodnych, które z powodzeniem można odprowadzić do oczyszczalni biologicznej lub zastosować inną technikę ich doczyszczania).

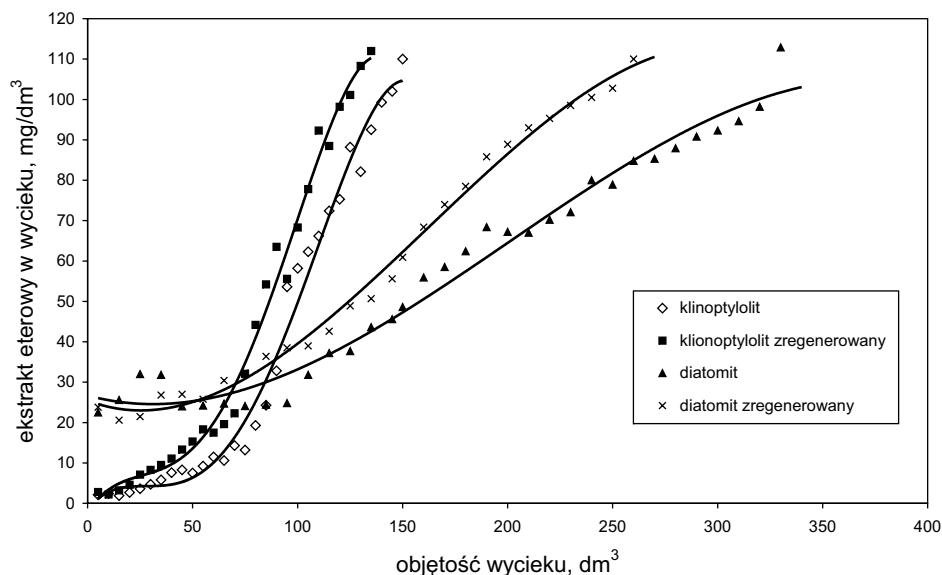
Zużyte podczas filtracji złoża poddano procesowi regeneracji termicznej (zastosowano temperaturę 500°C , gwarantującą całkowite wypalenie olejów) i ponownie przeprowadzano filtrację do punktu wyczerpania złoża (Puszkarewicz i Kaleta 2004).

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono krzywe obrazujące efekty procesów filtracyjnych (rys. 3).

Analizując proces adsorpcji pod kątem zastosowanego materiału okazało się, że diatomity pracowały znacznie dłużej (nawet czterokrotnie) niż klinoptylolity, ale najniższe stężenia oleju napędowego w wycieku w początkowej fazie procesu uzyskiwano na złożach klinoptylolitowych (niekiedy nawet trzykrotnie niższe).

Obok procesu adsorpcji, na złożach filtracyjnych zachodził również proces koalescencji, który miał wpływ na przebieg procesu usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych. Świadczyły o tym notowane niekiedy jednorazowe, znacznie większe wartości olejów w wycieku. Ponadto w górnej części filtru obserwowano utrzymującą się cienką warstwę oleju, którą usunięto po zakończeniu filtracji. Warstwa ta powstawała z cząsteczek zemulgowanego oleju, które w kontakcie z powierzchnią adsorbentu ulegały koalescencji.

W celu określenia wielkości wpływu koalescencji na całość procesu usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych na złożu filtracyjnym, podjęto próbę obliczenia jego procentowego udziału.



Rys. 3. Izoplany procesu adsorpcji oleju napędowego na klinoptylolicie i diatomicie

Fig. 3. Isotherms of the process of adsorption of oil related substances on clinoptilolite and diatomite

W celu porównania efektywności pracy testowanych złóż w odniesieniu badanych emulsji wyznaczono całkowite P_C i użytkowe P_U pojemności adsorpcyjne.

Wykorzystano w tym celu sporządzone izoplany, które opisano równaniami matematycznymi. Użytkową pojemność adsorpcyjną obliczono dla ustalonego punktu przebiecia złóż $C_p = 50 \text{ mg/dm}^3$.

Obliczenia procentowego udziału procesu koalescencji oraz pojemności adsorpcyjnych wykonano zgodnie z metodyką podaną przez Puszkarewicz i Kaletę (Puszkarewicz i Kaleta 2004) i zestawiono w tabeli 2.

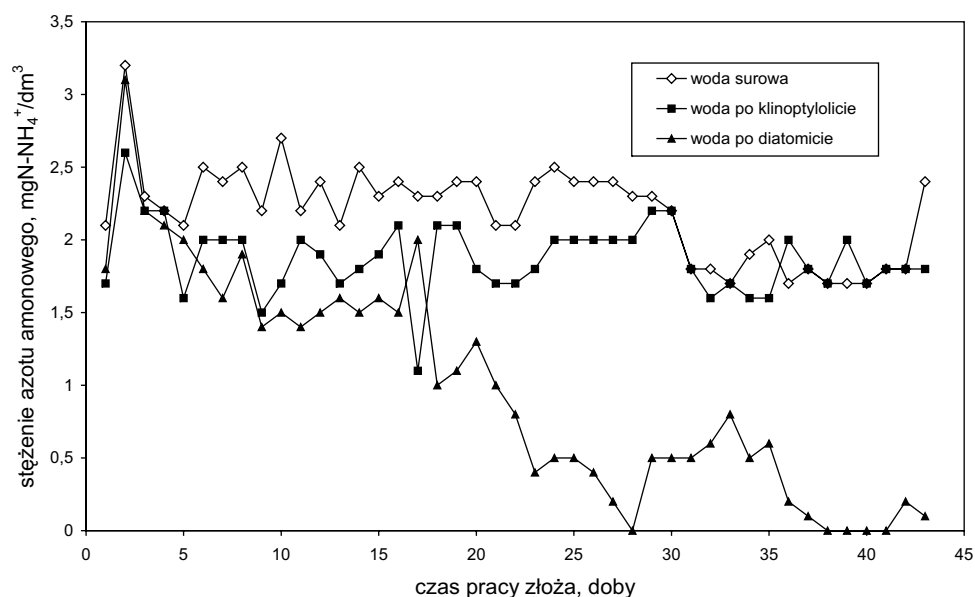
Wyznaczone całkowite pojemności adsorpcyjne były w zasadzie do siebie zbliżone i oscylowały w przedziale 14,2–17,3 mg/g, a pojemności użytkowe stanowiły średnio 80% pojemności całkowitych. Lepszym materiałem adsorpcyjnym okazał się klinoptylolit, który co prawda miał nieco mniejszą pojemność adsorpcyjną od diatomitu, ale podczas pracy złoża zdołano uzyskać niższe stężenia oleju w wycieku. Nieco lepsza adsorpcja oleju napędowego w klinoptylolicie mogła być spowodowana występowaniem, oprócz typowej adsorpcji fizycznej, oddziaływań specyficznych (związanych z krystaliczną wewnętrzną budową klinoptylolitów).

Regeneracja termiczna zarówno klinoptylolitu jak i diatomitu nie pogarszała ich pojemności właściwości sorpcyjnych, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi mówiącymi, że wraz ze wzrostem cykli „praca-regeneracja” aktywność sorpcyjna zeolitów naturalnych względem węglowodorów wzrasta (Ciciszwili i Andronikaszwili 1990).

5. Biosorpcja

Od wielu lat zarówno w Polsce, jak i za granicą prowadzi się badania nad zastosowaniem złóż biosorpcyjnych w procesie nityfikacji. Biofiltracja zaliczana jest do procesów wysokoefektywnych, ale uzależnionych od wielu czynników. O efektywności bioprocessu decydują właściwości materiału stanowiącego wypełnienie biofiltru. Ważne są nie tylko granulacja czy powierzchnia właściwa, ale również zdolność do wytwarzania trwałych połączeń pomiędzy błoną biologiczną a mikrozanieczyszczeniami. Jako wypełnienie takich złóż zastosowano klinoptylolit i diatomit. Na filtry o średnicy 32 mm, z odpowiednim wypełnieniem o wysokości 1100 mm, kierowano wodę modelową preparowaną na dechlorowanej wodzie wodociągowej, wzbogacanej w azot amonowy za pomocą roztworu chlorku amonowego (NH_4Cl). Stężenie azotu amonowego wahało się od 1,74 do 3,24 $\text{mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$. W celu przyspieszenia wpracowania się złóż nityfikacyjnych do uzdatnianej wody dodawano biopreparat zawierający bakterie nityfikacyjne oraz fosforan sodu. Prędkość filtracji początkowo wynosiła 8,6 m/h, a od 23 doby pracy filtrów zmniejszono ją do 2,6 m/h. Kierunek filtracji odbywał się od dołu do góry. Raz dziennie, o stałej porze pobierano do badań próby w celu oznaczenia zawartości poszczególnych form azotu (Papciak 2004, 2007). Przebieg pracy złóż nityfikacyjnych zobrazowano na rysunku 4.

Zarówno klinoptylolit jak i diatomit stanowiły dobry nośnik bakterii nityfikacyjnych. Proces nityfikacji przebiegał z większą efektywnością na złożu diatomitowym, natomiast

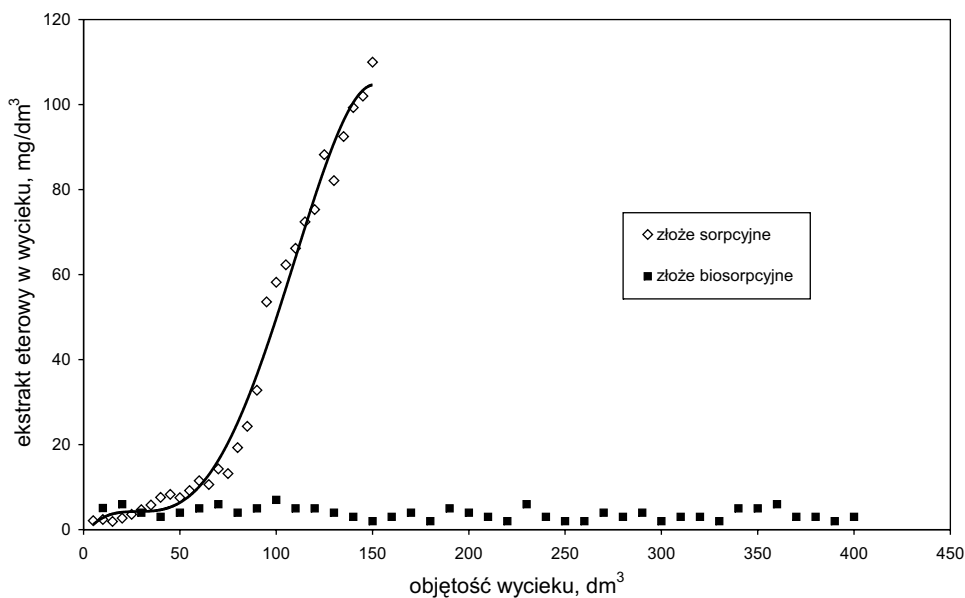


Rys. 4. Zmiany stężeń azotu amonowego w wodzie surowej oraz uzdatnionej na klinoptylolitym i diatomitowym złożu biosorpcyjnym

Fig. 4. Changes of ammonium nitrogen concentrations in raw and conditioned water on bio-sorptive clinoptilolite and diatomite beds

lepsze właściwości stymulujące rozwój biomasy posiadał klinoptylolit; szybciej stwierdzono na nim obecność błony biologicznej. Przypuszcza się, że zbyt słabe wiązania pomiędzy ziarnami klinoptylolitu a biofilmem obniżały aktywność enzymatyczną błony biologicznej i uniemożliwiały skuteczne usuwanie azotu amonowego. Pomimo dobrych właściwości jonowymiennych i buforujących środowisko reakcji nie udało się uzyskać biofilmu o wystarczającej aktywności enzymatycznej. Diatomit natomiast, ze względu na zawartość węglanów i fosforanów stanowił doskonałą pożywkę stymulującą rozwój biomasy i przyspieszającą wpracowanie złoża nityfikacyjnego.

Przedłużenie czasu pracy złoża klinoptylolitowego podczas usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych uzyskano poprzez immobilizację bakterii biorących udział w biodegradacji tych zanieczyszczeń. Na złożo klinoptylolitowe opisane w punkcie 5 kierowano emulsję oleju napędowego o stężeniu 110 mg/dm^3 , do której dodawano wyciąg wodny z gleby pochodzącej z okolic występowania ropy naftowej. Wprowadzone w ten sposób mikroorganizmy pobudzano do aktywnego wzrostu poprzez wzbogacanie roztworu modelowego emulsji w sole mineralne w stosunku optymalnym $C : N : P = 100 : 10 : 1$. W początkowym okresie nie zaobserwowano różnic w pracy złoża sorpcyjnego i biosorpcyjnego. Po przejściu około 80 dm^3 roztworu przez złożo sorpcyjne izoplana zaczęła się wyraźnie „podnosić”, osiągając po przejściu 140 dm^3 punkt wyczerpania. Złożo biosorpcyjne pracowało w sposób zadawalający pomimo przepuszczenia przez nie 400 dm^3 emulsji (rys. 5). Fakt ten dowodzi, że w złożu biosorpcyjnym wygenerowała się błona biologiczna i zasiedlone organizmy rozkładały zasorbowane zanieczyszczenia (Kaleta 1996).



Rys. 5. Izoplany procesu adsorpcji i biosorpcji na złożu klinoptylolitowym

Fig. 5. Isoplans of sorptive and bio-sorptive clinoptilolite beds

Podsumowanie

Przedstawione w niniejszym artykule badania wskazują na szerokie możliwości zastosowania naturalnych minerałów: klinoptylolitów i diatomitów w oczyszczaniu środowiska wodnego.

Klinoptylolit skutecznie usuwał jony amonowe z wody w procesie wymiany jonowej. Na efektywność tego procesu znaczący wpływ miał odczyn pH oczyszczanego roztworu (optymalny 6,0 pH) oraz jego twardość. W przypadku oczyszczania wody o dużej twardości zdolność jonowymienna klinoptylolitu może zostać obniżona nawet o 80%. Zdolności jonowymienne klinoptylolitu można ponownie przywrócić poprzez jego regenerację chlorkiem sodu. Zastosowanie diatomitu do usuwania azotu amonowego z roztworów wodnych jest również możliwe, ale w tym przypadku zachodzi głównie proces sorpcji i w związku z tym należy liczyć się z gorszymi rezultatami.

Klinoptylolit i diatomit pomimo niezbyt korzystnej struktury wewnętrznej skutecznie eliminowały zanieczyszczenia ropopochodne z wody. Mechanizm usuwania przedmiotowych zanieczyszczeń oparty był głównie na procesie sorpcji z udziałem mezo- i makroporów. Badane minerały mogą więc stanowić materiał osłonowy do ochrony mikroporowatych węgla aktywnych przed zanieczyszczeniami olejowymi i tłuszczowymi. Ważnym aspektem, decydującym o praktycznym zastosowaniu danego adsorbentu, jest wpływ wykorzystanego już materiału na środowisko oraz możliwość jego unieszkodliwienia. Zarówno klinoptylolity, jak i diatomity można regenerować i unieszkodliwiać termicznie. W przeciwieństwie do klinoptylolitów, większa kruchość diatomitów po wyprażaniu może wpływać na zmniejszenie ich zdolności adsorpcyjnych po wielokrotnych regeneracjach i ograniczyć ponowne ich użycie. Ze względu na niewielki procent desorpcji, zużyte adsorbenty można składować na odpowiednio zabezpieczonych wysypiskach. Pod tym względem diatomity wykazują się znacznie mniejszą desorpcją niż klinoptylolity. Stopień desorpcji olejów z diatomitów do wody był niewielki, prawie dwukrotnie mniejszy niż z klinoptylolitów i w zależności od granulacji diatomitu, temperatury i odczynu wody oscylował w granicach 0,43–2,8% (Granops 1987; Puskarewicz i Kaleta 2004).

Na złożach klinoptylolitowych, a szczególnie diatomitowych, można immobilizować bakterie, które są nieodzowne w procesie utleniania jonu amonowego w pierwszej fazie do azotanów III, a w drugim etapie do azotanów V (proces nitryfikacji).

Klinoptylolity mogą stanowić również dobre podłoże do unieruchamiania i rozwoju mikroorganizmów, które rozkładając zanieczyszczenie ropopochodne przyczyniają się do przedłużenia pracy złóż sorpcyjnych.

LITERATURA

- Bernal M.P., Lopez-Real J.M., Scott K.M., 1993 – Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory simulator. *Bioresour. Technol.* vol. 43, no. 1, p. 35–39.

- Ciciszwili G.W., Andronikaszwili T.G., i in., 1990 – Zeolity naturalne. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Gottardi G., Galli E., 1985 – Natural zeolites. Springer-Verlang. Berlin Heidelberg New York, Tokyo, p. 257–284.
- Granops M., 1989 – Badania nad przydatnością diatomitów karpaccich w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej nr 56, z. 9, s. 41.
- Groffman A., Peterson S., Brookins D., 1992 – Removing lead from wastewater using zeolite. *Water Environment and Technology* vol. 4, no. 5, p. 54–59.
- Kaleta J., 1996 – Removal of the crude oil pollutions from water on the clinoptylolite bed. *International Conference “Municipal and rural water supply and water quality”*, Poznań, s.174–184.
- Kaleta J., 2001 – Zastosowanie klinoptylolitu do usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, Wyd. SIGMA NOT nr 12, s. 436–439.
- Kaleta J., Puzskarewicz A., 2005 – Evaluation of usability clinoptilolite and diatomite for sorption of oil contaminants from water solutions, *Archives of Environmental Protection* t. 31, nr 1, s. 107–113.
- Mercer B. W., Ames L.L., 1976 – Ammonia removal from wastewater. *Natural zeolites-occurrence, properties use*. Pergamon Press, p. 458–462.
- Papciak D., Granops M., 1997 – Możliwości zastosowania klinoptylolitów do uzdatniania wód podziemnych. II Konferencja Naukowo-Techniczna „Uzdatnianie wód podziemnych – Badania, projektowanie i eksploatacja”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, s. 16–24.
- Papciak D., 2004 – Removal of ammonia nitrogen from ground water in biofiltration process. XVIII-th *International Scientific and Technical Conference “Water supply and water quality”*, Poznań, p. 721–728.
- Papciak D., 2007 – Effect of nitrification-filter packing material on the time to reach its operation capacity. *Environmental Engineering*, Taylor & Francis Group, Londyn, p. 125–132.
- Podstolski R., 1993 – Zeolity – inteligentne materiały. *Wyd. Gór-Tech, Eko-Styl* nr 5, Kraków, s. 12.
- Puzskarewicz A., Kaleta J., 2004 – Experience in removing petroleum derivatives from aqueous solutions onto adsorptive diatomite and clinoptilolite beds. *Environment Protection Engineering*, vol. 30, no. 3, p. 23–33.
- Puzskarewicz A., 2004 – Diatomity w ochronie środowiska. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, z. 38, s. 109–119.
- Rocher P., 1990 – Les zeolites naturelles. BRGM. Department Geologie Orleans Cedex. *Geochronique* nr 34, p. 13–17.

JADWIGA KALETA, DOROTA PAPCIAK, ALICJA PUSZKAREWICZ

CLINOPTYLOLITE AND DIATOMITE IN RESPECT OF THEIR USEFULNESS FOR WATER CONDITIONING AND WASTEWATER PURIFICATION

Key words

Clinoptylolite, diatomite, ammonium ion, oil related impurities, ion exchange, sorption, biodegradation

Abstract

Results of tests on the applicability of clinoptylolite and diatomite for removing of impurities from water solutions are presented and synthesized. Clinoptylolite from Slovakia proved effective in removing ammonium ions from low-hardness solutions and its regeneration is carried out with the use of sodium chloride. Both clinoptylolite and diatomite (from Polish source) sorbed oil related impurities from water solutions. Spent sorbents were thermally regenerated. Tested minerals constituted also a good basis for growth and immobilization of microorganisms which run the process of nitrification and biodegradation of oil related substances.