

УДК 543.3: 504.064.4

ПІДГОТОВКА ПИТНОЇ ВОДИ «ЗАПОВІТНА» ДО РОЗЛИВУ

Богдан Р.В., Богоста А.С., Гомонай В.І.

Ужгородський національний університет, м. Ужгород, вул. Підгірна, 4

На території Закарпаття налічуються десятки курортів і санаторіїв, де одним з важливих лікувальних засобів є мінеральні води. Мінеральними називаються природні води, що мають здатність фізіологічної дії на організм людини. Лікувальна дія мінеральних вод визначається, перш за все, сольовим або газовим складом або наявністю інших корисних біологічно активних компонентів (мікроелементів, органічних речовин, радіоактивних елементів).

Сольовий (хімічний) склад і лікувальні властивості мінеральних вод обумовлюються різним сполученням шести головних іонів: три катіони - катіон натрію Na^+ , іон кальцію Ca^{2+} , іон магнію Mg^{2+} – три аніони: іон хлору Cl^- , сульфат-іон SO_4^{2-} і гідрокарбонат-іон HCO_3^- .

Наприклад, якщо у воді переважають гідрокарбонат-іони HCO_3^- і іони натрію, то таку воду відносять до групи гідрокарбонатних натрієвих («Поляна», «Луганська»). Іони натрію Na^+ у сполученні з

іонами хлору Cl^- дають іншу групу мінеральних вод – хлоридних натрієвих («Миргородська»). Сполучення іонів натрію Na^+ , хлору Cl^- і гідрокарбонат-іонів HCO_3^- створює групу гідрокарбонатно-хлоридних натрієвих мінеральних вод («Свалява», «Шаянська»). Є мінеральні води, що містять чотири головних іони, їх назва – сульфатно-гідрокарбонатні та магнієво-кальцієві мінеральні води.

Джерелом природної мінеральної води є також вода "Заповітна" із свердловини с.Вишково (Хустський район Закарпатської області).

Деякі характеристики води із свердловини с. Вишково (вода "Заповітна")

На перших стадіях був вивчений склад іонів, які містяться у воді і проведено порівняння з іншими водами такого типу. Виявилось, що вода "Заповітна" відповідає складу питної (табл.1).

Таблиця 1

Склад мінеральної води із свердловини с. Вишково (вода "Заповітна")

№	ПРОБА ВОДИ	Концентрація іонів, $\text{мг}/\text{дм}^3$					рН
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	NO_3^-	
1.	«Заповітна» газувана	12,9	12,1	0,6	23,3	1,95	5,77
2.	«Заповітна» не газувана	12,1	13,2	0,6	23,4	2,00	7,18
3.	Водопровід (Минай)	4,2	1,4	0,2	143,9	0,68	7,2

Порівняно з водою Минай (це джерельна вода, яка подається в Ужгород як питна вода), вода "Заповітна" містить менше іонів Ca^{2+} (приблизно у шість разів), і більше насичена іонами калію і натрію (це не погіршує її якість). У воді "Заповітна" порівняно з джерельною водою «Минай»

вміст іонів амонію ($\text{NH}_4^+ = 0,6 \text{ мг}/\text{дм}^3$) перевищує норми ГДН у три рази. Іони амонію – це продукти розпаду органічних сполук. Їх походження може бути пов'язане з проникненням органіки з тваринницьких ферм. Солі амонію знижують якість води і їх видалення є обов'язковим.

Вміст нітратів у воді с. Вишково ($\text{NO}_3^- \approx 1,30 - 2,00 \text{ мг/дм}^3$) трохи більше ніж у воді «Минай» і багатьох мінеральних водах Закарпаття, але не перевищує показники ГДН. Наявність завищеної концентрації іону

NO_3^- порівняно з усіма іншими водами можна пояснити великим вмістом нітратів лужних і лужноземельних елементів у ґрунтах цього регіону.

Виміри складу мінеральної води із свердловини с. Вишково (вода "Заповітна"):

№	Джерело	Концентрація іонів, мг/дм^3					рН
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	NO_3^-	
1.	Миргородська	93,3	1,7	0,7	10,6	0,44	5,587
2.	Лужанська	77,4	5,2	1,0	45,1	0,01	6,395
3.	Шаянська	85,3	10,1	1,6	37,0	0,02	6,283
4.	Поляна купель	397,9	8,2	2,3	25,2	0,09	6,805
5.	Поляна квасова	533,0	8,4	2,5	24,8	0,11	6,981
6.	Вишково – вихідна	23,7	13,4	0,6	23,3	2,00	6,453
7.	Вишково – фільтрована	23,1	13,3	0,6	23,4	1,95	6,799
8.	Водопровід (Минай)	4,2	1,4	0,2	143,9	0,68	7,227

Метою даного дослідження було доочищення питної води „Заповітна” від надлишків іонів амонію та нітратів, підготовка її до розливу.

Експериментальна частина

На практиці очищення води від забруднення проводять у динамічних умовах, оскільки в таких умовах процес іонного обміну (тобто очистки води) не гальмується дифузійними явищами (в стаціонарних умовах повільний підвід води до адсорбенту, а також дуже повільна дифузія іонів забруднення у об'єм шару води).

В динамічних умовах очищення води для потрібного контакту між нерухомим твердим сорбентом і водою необхідно, щоб остання рухалася через зону сорбенту з певною лінійною швидкістю, при якій максимально видаляються розчинені в ній складові речовини забруднення [1-3].

У воді "Заповітна" порівняно високий вміст іонів амонію ($\text{NH}_4^+ = 0,6 \text{ мг/дм}^3$), що перевищує норми ГДК у три рази.

Щоб видалити іони з питної води, вода з природного джерела пропускається через адсорбер, заповнений Сокирницьким цеолітом (клинотилолітом), який поглинає

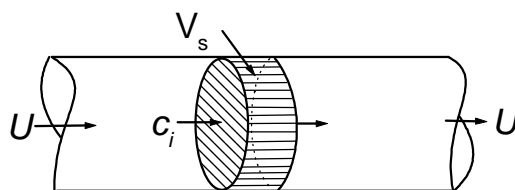


Рис. 1. Елемент об'єму в проточному реакторі.

Схема проточного типу приведена на рис.1. Для цього в реактор певних розмірів завантажують адсорбент об'ємом V_s , а воду для очищення подають з певною лінійною швидкістю U (рис.1).

У випадку проведення сорбції із води небажаних сполук в потоці, концентрація забруднень C_i в міру проходження по довжині реактора l буде зменшуватись.

позитивно заряджені іони (катіони) типу NH_4^+ , Fe^{2+} , тощо, замінюючи їх на іони Na^+ і K^+ , які містяться у цеоліті.

Процес іонного обміну – досить повільний у часі, оскільки іони амонію із струменя води, яка омиває цеоліт, повинні проникнути у пори сорбенту, там вони витісняють іони натрію або калію, а самі закріплюються у структурі цеоліту. Тому дуже важливим є фактор часу (або час

контактування води з цеолітом). Якщо цей час дуже малий, то іони амонію не встигають вийти з струменя води, знайти комірку і обміняти іон, і очищення води не відбувається. Таким чином, час проходження води через шар цеоліту є головним фактором, який забезпечує необхідну ступінь очищення води. Неправильний вибір часу контактування (або об'єму завантаженого цеоліту і швидкості подачі води) може зіпсувати весь процес очищення.

Завислі частинки речовин (іл, пісок, кусочки глини), що затримуються на нижніх

шарах сорбенту, не потребують такого точного підбору параметрів процесу. Вони затримуються між частинками цеоліту і періодично видаляються струменем води, яка подається через шар сорбенту зверху вниз (у протилежному напрямку до води, яку очищають). Після завантаження свіжого цеоліту теж проводять так звану поверхневу промивку від пилу: на протязі 15 - 20 хвилин шар цеоліту у адсорбері промивають струменем води до повного відмивання пилу.

Таблиця 2

Насичення води іонами при контактi з ґрунтами (контакт 24 год.)

№	ГРУНТ	Концентрація іонів, мг/дм ³					рН
		Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	
1	Цеоліт	1,033	0,000	0,000	0,000	0,001	6,828
2	Кварцит	1,427	2,144	0,216	3,071	0,007	7,424
3	Пісок	0,025	0,105	0,012	3,071	0,004	7,735
4	Ґрунт звичайний	1,831	8,775	0,545	1,002	0,151	7,618
5	Торф	5,892	14,703	0,955	6,573	0,806	7,605

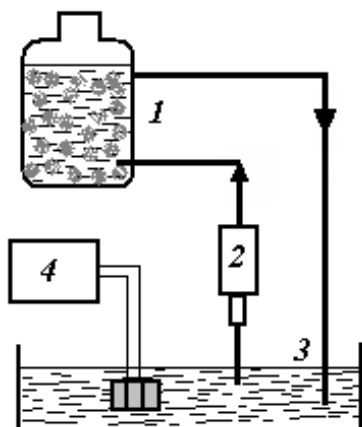


Рис.2. Схема установки для досліджень очистки води в динамічних умовах:

- 1 – адсорбер; 2 – насос;
3 – резервуар з розчином;
4 – високочастотний аналізатор.

Після проходження шару цеоліту склад іонів у воді суттєво не змінюється: якщо початкова концентрація іонів амонію NH₄⁺ у воді становить ~0,6 мг/дм³, а після заміни цих іонів на іони натрію концентрація останніх суттєво не змінюється. Основним матеріалом для завантаження фільтрів служить Сокирницький цеоліт, який відповідає всім вимогам, що пред'являються до фільтруючих матеріалів, що в теперішній час застосовуються у водоочисних спорудах .

При контактi з чистою водою цеоліт не посилає у розчин практично жодних іонів, крім незначної кількості іонів Na⁺ (до 1 мг/дм³). В той же час інші ґрунти можуть виділяти значну кількість іонів натрію, калію і кальцію, в тому числі амонію і нітрати. Наприклад, торф при нормальних умовах, як це видно з таблиці 2, посилає у воду крім значних кількостей іонів натрію, калію і кальцію, майже 1 мг/дм³ іонів амонію і трохи менше нітрат-іонів (0,8 мг/дм³).

Процес очищення води в динамічних умовах проводився на установці проточно-циркуляційного типу (рис.2), яка дозволяє прослідкувати динаміку іонного обміну за різні часи контактування: від декількох секунд до десятків годин. Щоб перевірити, як буде відбуватися процес очищення води в динамічних умовах, коли вода контактує із адсорбентом на протязі різного часу, були проведені дослідження в динамічних умовах.

Для цього в адсорбер (1) завантажують певну кількість цеоліту, а в резервуар (3) заливається досліджувана вода. Цеоліт перед завантаженням в адсорбер промивається струменем води для видалення пилу і глини (попередню промивку цеоліту можна проводити питною водою, яка іде для очищення). Після включення циркуляційного

насосу (2), коли розчин починає прокачуватись через шар сорбенту (знизу вверху), концентрація іонів амонію стрімко зменшується, а концентрація інших іонів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та рН) у воді дещо змінюється.

Результати та їх обговорення

Було перевірено склад води в залежності від часу відбору проб. Виявилось, що незалежно від часу відбору проб, на протязі трьох місяців склад основних компонентів у ній практично не міняється.

Динаміку видалення іонів амонію з води "Заповітна" можна добре прослідкувати графічно (рис 3). З рисунка видно, що в динамічних умовах сорбція іонів амонію відбувається дуже швидко: вже через 10 хвилин їх концентрація зменшується майже у 10 разів, а через 30 хвилин практично всі

іони амонію видаляються з води і сорбуються на цеоліті.

Таким чином, час контактування води (120 хв) у виробничих умовах очищення питної води "Заповітна" забезпечує повне видалення іонів амонію. Можна би було зменшити час контактування, збільшивши розлив води у часі або зменшивши завантаження адсорбера. Але це небажано, оскільки шар цеоліту поступово буде насичуватись іонами амонію і втрачати свою іонообмінну здатність із часом. Маючи надлишковий об'єм сорбенту, тим самим він буде працювати більш тривалий час без перезавантаження свіжим.

У таблиці 3 наведені результати по очистці води на сокирницькому клиноптилоліті.

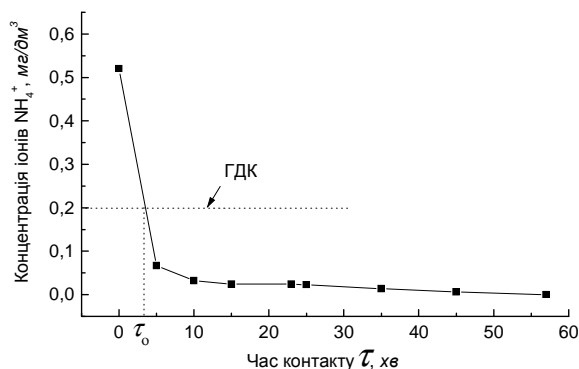


Рис. 3. Динаміка очищення води "Заповітна" на цеоліті.

Таблиця 3

Очистка води с. Вишково (вода "Заповітна") цеолітом

№	ПРОБА	Концентрація іонів, мг/дм ³					рН
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	NO_3^-	
1.	«Заповітна» газувана (свіжа)	11,8	13,0	0,6	23,3	2,00	5,78
2.	«Заповітна» газувана (відстояна)	11,6	13,0	0,5	23,3	1,95	6,13
3.	«Заповітна» газ.+ Ц-1	6,4	1,7	0,1	23,9	1,20	6,11
4.	«Заповітна» газ.+ Ц-24	9,5	0,8	0,1	16,4	0,50	6,03
5.	«Заповітна» не газувана	6,8	12,2	0,6	23,2	1,66	7,18
6.	«Заповітна» не газ. + Ц-1	2,5	2,5	0,1	19,9	1,34	7,70
7.	«Заповітна» не газ. + Ц-24	2,5	2,8	0,1	11,3	0,55	7,45

*Примітка: Ц-1 означає, що контакт води з цеолітом був 1 годину; Ц – 24 – контакт з водою на протязі 24 годин.

Газувана вода "Заповітна" містить помірні кількості іонів натрію, калію і кальцію (натрію 11,8, калію 13 і кальцію 23 мг/дм³), які їй надають відповідні смакові якості, а також 0,6 мг/дм³ іонів амонію і $\approx 2,00$

мг/дм³ нітратів. За рахунок вуглекислоти вона має кислуваті властивості (рН=5,8). При відстоюванні на повітрі (24 години) вона втрачає вуглекислоту і її рН трохи підвищується (до 6,1), але хімічний склад

залишається таким же, як у щойно відкритої води.

Після проходження шару цеоліту склад іонів у воді суттєво змінюється: перш за все, практично повністю виводяться іони амонію NH_4^+ із води – їх концентрація знижується від $0,6 \text{ мг/дм}^3$ до гранично допустимої норми ($0,1 \text{ мг/дм}^3$). При цьому спостерігається зменшення вмісту іонів натрію і калію. При нетривалому контакті води з цеолітом (до 1 год) вміст кальцію суттєво не міняється, але при довготривалому контакті (24 год) спостерігається зниження вмісту іонів кальцію на 40 – 50 %.

Вуглекислий газ, розчинений у воді, збільшує концентрацію іонів гідрогену H^+

(або точніше іонів гідроксонію H_3O^+), які приймають участь у іонному обміні. Але загальний баланс усіх визначуваних нами іонів зменшується при контакті води з цеолітом майже на 1 мг-екв . Пояснити це можна так: цеоліт володіє дуже розвинутою внутрішньою поверхнею дрібних пор, в які проникають іони і різні домішки, що містяться у воді, і там утримуються. Тому цеоліт здатний сорбувати у невеликих кількостях і органічні сполуки, які у воді не дисоційовані.

Нижче приведені граничнодопустимі концентрації (ГДК) для іонів амонію, нітратів, нітритів.

Іони	Критерії по різних стандартах ГДК, мг/дм ³			
	Комплексні єврокритерії	Санітарно-гігієнічні	Міжнародні	Рибгосподарські
NH_4^+	0,2	0,2	0,2	0,2
NO_2^-	1,0	1,0	1,0	0,04
NO_3^-	5,0	10,0	5,0	5,0

Висновки

Виходячи з приведених ГДК, вода "Заповітна" із джерела с. Вишково після доочищення на цеоліті повністю відповідає всім нормам і може використовуватись як "питна вода".

Література

1. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Leboda R. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. // Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej, Lublin, Poland, 2005. P.205 -207.
2. Мільович С.С., Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонобмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів деяких європейських країн // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія, 2004, випуск № 11-12, с. 92 – 94.
3. Sorption of Ca^{2+} ions on natural and modified forms of Transcarpathian clinoptilolite (Milyovich S.S., Gomonay V.I., Charnas B., Leboda R.) // VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Simultaneously with the XLVI Congress of the Polish Chemical Society). Lublin, Poland, September 15-18, 2003, p.152.

PREPARATION OF DRINKING WATER "ZAPOVITNA" FOR BOTTLING

Bogdan R. V., Bogosta A.S., Gomonay V.I.

It is elaborated technological scheme of extra cleaning of mineral water "Zapovitna" from redundancy of ammonium and nitrates ions. After extra cleaning of water from Vyshkovo spring, it absolutely satisfies the requirements and can be used as "drinking water".