

УДК 639.34 + 631.89

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ ДИАТОМИТА И ЦЕОЛИТА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АКВАРИУМНОЙ ВОДЫ

Решетникова С.Н., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,
тел. 8(8422) 55-95-16, reset-69@mail.ru

Федорова И.Л., кандидат химических наук, доцент,
тел. 8(8422) 55-95-16, irinalfedorova@yandex.ru

Игнатова Т.Д., кандидат биологических наук,
тел. 8(8422) 55-95-16, tatyaignatova@yandex.ru

ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Яковлева О.Н., кандидат биологических наук,
тел. 8(495)6405436, personal765076@mail.ru

Московский государственный университет технологий и
управления им. К.Г. Разумовского

Ключевые слова: диатомит, цеолит, удобрения, очистка сточных вод, аквакультура.

Работа посвящена изучению способности природных диатомита и цеолита очищать сточные воды после аквакультуры. В результате проведенных исследований было выявлено, что цеолит мелкой и крупной фракции увеличивает pH аквариумной воды до значений, близких к нейтральным, мелкая фракция цеолита уменьшает в 2 раза содержание ионов железа. Обе изучаемых фракции очень существенно, в 200 раз увеличивают содержание нитрат-ионов и в 1,46 раз содержание иона аммония. Диатомит обожженный и необожженный также увеличивает количество ионов нитрата, аммония и алюминия, количество фосфатов уменьшается, обожженный диатомит увеличивает жёсткость воды.

Введение. В Ульяновской области широко встречаются полезные ископаемые диатомиты и цеолиты. Они широко применяются в народном хозяйстве, в том числе в качестве удобрений, как фильтрующий материал и ионообменник. Представляет интерес изучить возможность применения диатомита и цеолита для очистки

сточных вод от аквакультуры и последующего применения их в качестве удобрений.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) – порода осадочно-биогенного происхождения. Сложена мельчайшими створками диатомовых водорослей (Diatomiae), которые представляют собой микроскопические растения с внешним скелетом. Панцири диатомовых водорослей – полые внутри микроскопические тельца. Количество цельных панцирей при этом достигает от 1,17 до 30 млн. шт. в 1 см³. В связи с этим пористость диатомитов велика и достигает 80% и более, а размер пор составляет от 1 до 100 нм. Следовательно, диатомит является природным наноструктурированным материалом. [1]

Цеолит – полиминеральная порода вулканогенного осадочного происхождения, которая представляет собой сложный комплекс каркасных полигидратированных алюмосиликатов таких, как клиноптилолит, шамбазит, гейландит, морденит, стильбит, филлипсит и других минералов. Отличительной особенностью цеолитов является наличие в них каналов. В каналах находятся структурированные ионы K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ и молекулы «цеолитной» воды.

Благодаря системе каналов и полостей, которые пронизывают кристаллы, цеолит обладает хорошо развитой внутренней поверхностью, доступной для адсорбируемых ионов и молекул. В связи с этим цеолиты отличаются высокой адсорбционной силой и каталитической активностью, а также обратимой дегидратацией и способностью к ионному обмену [1].

Свойства природных цеолитов изучены и систематизированы в трудах академиков А.Е. Ферсмана [2] и В.И. Вернадского [3].

К.И. Алёшкин (2014) пишет, что применение цеолитов широко распространено в человеческой деятельности. Например, в США разработаны методы с применением клиноптилолита для извлечения цезия из радиоактивных отходов и удаления аммиака из сточных вод. Клиноптилолит эффективно улавливает аммиак из газовой фазы и соединения аммония из сточных вод. Система адсорбционной доочистки сточных вод с использованием клиноптилолита, подключенная после системы биохимической очистки, позволяет практически полностью удалить аммиак: степень очистки достигает 99%.

Избыточная концентрация аммиака в воде представляет серьезную опасность для обитателей водоемов. Бытовые сточные воды обычно содержат аммиак в концентрации 30 мг/л, а чтобы воду можно было вновь использовать, концентрация не должна превышать 0,5 мг/л. Были проведены лабораторные и промышленные исследования возможности использования клиноптилолита, который более селективно обменивает ионы аммония, чем ионы натрия, кальция и магния, обычно содержащиеся в сточных водах. В лабораторных опытах раствор пропускали через колонку с цеолитом, при этом удалось выделить более 99% аммиака [4].

В 2013 году О.Б. Назаренко и Р.Ф. Зарубиной была исследована возможность очистки воды от фосфатов в динамических условиях при использовании в качестве фильтрующей загрузки природного цеолита Бадинского месторождения. Установлено влияние скорости фильтрования модельного раствора фосфатов на эффективность очистки воды. Регулирование скорости фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом от 0,7 до 25 мл/мин позволило подобрать наиболее оптимальные условия для удаления фосфатов: при скорости фильтрования 0,7 мл/мин эффективность удаления фосфат - анионов составила 78 % [5].

В статье Д.В. Виноградова и др. (2023) представлены результаты исследований, посвящённых изучению действия удобрительных смесей на основе осадка сточных вод (ОСВ) и цеолита в агроценозах масличных культур. Применение удобрительных смесей на основе ОСВ и цеолита активизировало развитие листового аппарата и генеративных органов. Наибольшая продуктивность масличных культур отмечалась в варианте при внесении ОСВ и цеолита в отношении 1 : 0,75. Важным агроэкологическим приёмом, снижающим негативное воздействие тяжёлых металлов, содержащихся в ОСВ, является применение цеолита – природного сорбента, обладающего высокой ёмкостью катионного обмена. Применение удобрительных смесей на основе ОСВ и цеолита привело к уменьшению накопления тяжёлых металлов в растительной продукции [6].

Материалы и методы исследований. Наши опыты проводились с двумя различными пробами водопроводной и аквариумной воды. Материалом для исследований явились цеолит Майнского

месторождения крупной и мелкой фракции, а также диатомит необоженный и обожженный Инзенского месторождения Ульяновской области. Контролем служила водопроводная вода, для исследования в опыте была использована аквариумная вода с продуктами жизнедеятельности рыб. Порции изучаемых веществ были смешаны с аквариумной водой в количестве 100 г на литр воды.

Показатели химического состав воды определяли: ионы кальция и магния – комплексонометрическим методом; нитрат-ионы и pH – потенциометрическим методом, катионы алюминия, железа, аммония, фосфат-ионы – фотометрическим методом.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты химического анализа показали, что в аквариумной воде по сравнению с водопроводной значительно меняется ионный состав (табл. 1 и 2). Значение pH может отклоняться от исходного в ту или другую сторону. Значительно увеличилась жесткость воды за счет ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержание нитратов, аммиака, фосфатов, ионов железа и алюминия также увеличилось.

Таблица 1 – Влияние фракций цеолита на состав воды

Вариант	Ca^{2+} мг/л	Mg^{2+} мг/л	NO_3^- мг/л	pH	Fe^{3+} мг/л	NH_4^+ мг/л	PO_4^{3-} мг/л
Контроль (без цеолита)	77,8	18,9	0,5	7,06	0,11	0,0	0,0
Вода аквариумная (без цеолита)	214,0	49,5	0,5	5,80	0,96	0,226	0,023
Цеолит мелкий	214,0	49,5	98,3	6,02	0,50	0,326	0,021
Цеолит крупный	214,0	49,5	102,9	6,09	0,98	0,330	0,021

Таблица 2 – Влияние диатомита на состав воды

Вариант	Ca^{2+} мг/л	Mg^{2+} мг/л	NO_3^- мг/л	pH	Al^{3+} мг/л	Fe^{3+} мг/л	NH_4^+ мг/л	PO_4^{3-} мг/л
Контроль (без цеолита)	82,6	25,5	1,6	7,2	0,064	0,4	0,0	0,0
Вода аквариумная (без цеолита)	196,3	49,6	695,8	8,5	0,018	0,0	0,0	0,012
Диатомит необоженный	196,3	49,6	745,5	8,2	0,098	0,0	0,074	0,002
Диатомит обоженный	206,6	53,6	780,7	8,4	0,088	0,0	0,140	0,005

Анализ влияния цеолита на состав воды показал, что он не изменяет показатели жесткости воды. Незначительно увеличилось

содержание иона аммония и очень существенно, в 200 раз увеличилось содержание нитрат-иона, под действием как мелкой, так и крупной фракции, одновременно в 1,46 раз увеличилось содержание в воде иона аммония, с 0,226 до 0,330 мг на литр. Так как в литературе не приводятся сведения о содержании в цеолите нитратов и аммония, следовательно, возможным источником соединений азота стали органические соединения в аквариумной воде, добавление цеолита способствовало их минерализации. Под воздействием цеолита мелкой фракции почти в два раза снизилось количество ионов железа в воде, крупная фракция не оказала влияние на этот показатель. Обе фракции цеолита незначительно уменьшили количество фосфатов в воде.

Во втором опыте водопроводная и аквариумная вода значительно отличалась по составу. В аквариумной воде увеличилось содержание ионов кальция и магния, и очень существенно, на 694 мг на литр увеличилось содержание нитратов. Количество ионов алюминия, железа и аммония в аквариумной воде уменьшилось, а фосфатов – незначительно увеличилось.

Изучение влияния диатомита на состав воды показало, что диатомит обожженный не изменил количество ионов кальция и магния, а обожженный диатомит несколько их увеличил. Содержание нитрат-ионов, увеличилось на 7 – 12% по сравнению с аквариумной водой, незначительно увеличилось количество ионов аммония и алюминия; уменьшилось количество фосфатов в пробе воды.

Существенное увеличение количества минерального азота, также может быть связано с его выделением из органических соединений.

Заключение. В результате проведенных исследований было выяснено, что цеолит мелкой и крупной фракции увеличивает pH воды до значений, близких к нейтральному, мелкая фракция в 2 раза уменьшает содержание железа. Обе изучаемых фракции очень существенно, в 200 раз увеличивают содержание нитратов и в 1,46 раз содержание иона аммония, что мы можем объяснить только переводом азота из органических соединений в минеральную форму.

Диатомит обожженный и необожженный также увеличивает количество ионов нитрата, аммония и алюминия, количество фосфатов уменьшается, обожженный диатомит увеличивает жёсткость воды. В целом наши исследования требуют дальнейшего продолжения.

Библиографический список:

1. Куликова, А. Х. Местные нетрадиционные ресурсы и отходы сельскохозяйственного производства как источники элементов питания растений / А. Х. Куликова, Е. А. Яшин, Е. С. Волкова // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2022. – № 2(58). – С. 60-66. – DOI 10.18286/1816-4501-2022-2-60-66. – EDN ZSTSDG.
2. Ферсман, А.Е. Материалы к исследованию цеолитов России. Избранные труды. В 2-х кн. Часть 1 / А.Е. Ферсман - М.: АН СССР, 1952 – 863 с.
3. Вернадский, В.И. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги / В.И. Вернадский, С.М. Курбатов - Л.- М.: ОНТИ СССР НКТП, 1937 -378 с.
4. Алешкин, К. И. Применение сорбционных свойств цеолита для водоподготовки пищевых производств / К. И. Алешкин // Здоровье человека и экологически чистые продукты питания-2014 : материалы Всероссийской научно-практической конференции, Орел, 31 октября 2014 года. – Орел: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Государственный университет - учебно-научно-производственный комплекс", 2014. – С. 454-456. – EDN YHGANT.
5. Назаренко, О. Б. Применение Бадинского цеолита для удаления фосфатов из сточных вод / О. Б. Назаренко, Р. Ф. Зарубина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 11-14. – EDN OJSBVP.
6. Виноградов, Д. В. Применение удобрительных смесей на основе осадков сточных вод и цеолита в агроценозах масличных культур / Д. В. Виноградов, М. П. Макарова, Т. В. Зубкова // Теоретическая и прикладная экология. – 2023. – № 1. – С. 93-100. – DOI 10.25750/1995-4301-2023-1-093-100. – EDN KWVMHJ.

COMPARATIVE EFFECT OF DIATOMITE AND ZEOLITE ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF AQUARIUM WATER

Reshetnikova S.N., Fedorova I.L., Ignatova T.D., Yakovleva O.N.

Keywords: diatomite, zeolite, fertilizers, wastewater treatment, aquaculture.

The work is devoted to the study of the ability of natural diatomite and zeolite to purify wastewater after aquaculture. As a result of the conducted research, it was revealed that zeolite of small and large fractions increases the pH of aquarium water to values close to neutral, the small fraction of zeolite reduces the content of iron ions by 2 times. Both fractions studied significantly increase the content of nitrate ions by 200 times and the content of ammonium ion by 1.46 times. Burnt and unburned diatomite also increases the amount of nitrate, ammonium and aluminum ions, the amount of phosphates decreases, burnt diatomite increases the hardness of water.