

Как известно качество очистки сточных вод имеет большое значение, так как недостаточная очистка от токсичных веществ может привести к ухудшению состояния здоровья человека. Кроме того, сточные воды, могут быть благоприятной средой для размножения бактерий, которые попадают в нее из воздушной среды. Поэтому, как правило, воду подвергают обеззараживанию [1]. При этом обычно используют ультрафиолетовое облучение воды [2], обработку ее ультразвуком [3], озонированием [4]. Для обеззараживания сточных вод наиболее часто используют процесс хлорирования [5-7]. При этом было установлено, что в результате хлорирования образуются легколетучие хлорорганические соединения, которые попадают в воздушную среду и оказывают негативное влияние на организм человека [8]. Для обеззараживания сточных вод используются также специфические приемы, направленные на использование различных реагентов, например, бактериальная композиция на основе двухвалентного серебра и щелочи [9], смесь ионов перманганата меди и серебра [10], композиция с комплексом координированного серебра [11] с использованием гетерогенного катализатора [12], бактерицидных лучей [13], электролизом [14]. Перед дезинфицированием воды ее пропускают через фильтровальную установку, мощность которой должна позволять пропускать через фильтр весь объем воды в течение 5-6 часов. В качестве фильтровального материала применяют кварцевый песок, который очищает воду от твердых дисперсий, а многие химические загрязнители в нем не сорбируются и попадают в водную среду в качестве загрязняющих примесей. Для очистки воды от примесей приоритетных загрязнителей окружающей среды перспективным направлением является использование синтетических или природных цеолитов, которые обладают высокой сорбционной способностью по отношению ко многим органическим веществам. В последнее время стали достаточно широко применяться природные цеолиты, которые обладают молекулярно-ситовыми свойствами. Это связано в первую очередь с тем, что сырьевая база цеолитов в России в настоящее время является одной из крупнейших в мире. При этом суммарные запасы и прогнозные ресурсы цеолитсодержащих пород почти 50 выявленных месторождений составляют более 6,2 млрд. тонн [15]. Обычно в каналах и полостях цеолитсодержащих пород в сорбционном состоянии находятся молекулы «цеолитовой» воды. Это приводит к тому, что пористая открытая микроструктура цеолитов определяет их уникальные сорбционные свойства. Так, например, они способны адсорбировать внутрь структуры молекулы различных химических веществ, которые по своим свойствам геометрическим размерам не превышают диаметр входных окон пористой структуры. Каркасная структура природных цеолитов построена из соединенных вершинами тетраэдров, центры которых заняты в основными атомами трехвалентного алюминия и четырехвалентного кремния, а вершины атомами кислорода. Все природные цеолиты различаются между собой по составу

вторичной структурной единицы, симметрий, составом обменных катионов, размером входного окна и элементарной ячейки, а также термической устойчивостью. Основные различия в химическом составе природных цеолитов обуславливают их термические, ионообменные и адсорбционные свойства. Согласно сечению «входных окон» природные цеолиты разделяются на пять групп: - крупные входные окна размером 0,9-1,2 нм (синтетические цеолиты NaY) - сечения входных окон составляет 0,7-0,8 нм (синтетические цеолиты CaX). - размер входных окон составляет от 0,48 до 0,49 нм (синтетические цеолиты CaA). - поперечное сечение входных окон составляет 0,4 нм (синтетические цеолиты Na X). - наиболее узкие поры характерны для природных цеолитов, которые составляют 0,38 нм. В настоящее время для очистки водных сред начали широко применяться природные цеолиты, которые по сравнению с синтетическими средами являются более доступным сырьем. Это связано с тем, что синтетические цеолиты имеют высокую стоимость, недостаточную механическую прочность, особенно в агрессивных средах. Поэтому роль природных цеолитов в технологии очистки водных сред постоянно возрастает. В настоящее время Республики Татарстан располагает крупной сырьевой базой природных цеолитов, оцениваемой в несколько миллиардов тонн. Так в начале 90х годов в республике Татарстан было сделано крупные геологические открытия, в результате которого были выявлены и стали изучаться месторождения природных цеолитов Татарско - Шатрашановского месторождения [16]. Природные цеолиты относятся к водным каркасным алюмосиликатам щелочных и щелочноземельных металлов с особенной эмпирической формулой: где: - катион с валентностью , - число молекул воды. Обычно кристаллическая решетка природных цеолитов построена из четырех-, пяти-, шестичленных и еще более сложных колец, образованных кремний кислородными тетраэдрами. При этом некоторое количество атомов кремния замещено алюминием, в результате чего во внутрикристаллическом пространстве природных цеолитов образуется система соединенных между собой и с окружающей средой каналов и полостей, в которых располагаются обменные катионы кальция, натрия, магния, бария, стронция, лития. Химический состав природных цеолитов некоторых месторождений приведен в табл. 1. Как видно из табл. 1 для Закавказского региона месторождения Ахалцихе - АФл - 60 наблюдается экстремально высокое содержание , которое достигает значения 16,50% масс. Содержания и паров воды относительно небольшое. Для месторождения Ахалицихе АФ Кл - 80 содержание возрастает до 60% масс. При этом указанный природный цеолит обладает высокой сорбционной способностью по отношению к воде, содержанию которой достигает величины до 16% масс. Месторождения природных цеолитов Крымского района характеризуются повышенным содержанием , а доля составляет всего около 11% масс. Экстремально высокое содержание отмечено для (10,20% масс.), (6,70% масс.),

(2,80% масс.). Определенный интерес представляют цеолитсодержащие породы Дальнего востока. Так, например, для Милоградовского месторождения содержание диоксида кремния превышает 72% масс. В это же время отмечено относительно небольшое содержание (около 10% масс.) (2,04% масс.), (2,22% масс.), (0,70% масс.) и (0,37% масс.).

Таблица 1 - Химический состав природных цеолитов некоторых месторождений № п/п Место-рождение Содержание цеолита % Химический состав, % масс SiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO MgO

№ п/п	Место-рождение	Содержание цеолита %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	Ахалцихе	80	60,16	12,42	2,31	4,22	1,57
2	АхКл	80	60,16	12,42	2,31	4,22	1,57
3	Карадат	80	70,80	10,91	1,21	1,65	0,30
4	Притрактовое	80	60,16	12,42	2,31	4,22	1,57
5	Милоградовское	60	72,18	9,93	1,04	2,22	0,70
6	Лейк	90	66,40	12,61	1,36	2,55	1,42
7	Чаако	80	56,12	19,58	4,47	3,62	1,41
8	Ратка	60	80,40	11,40	1,10	2,89	0,67
9	Кореаловское	60	64,40	12,44	2,31	3,36	1,24
10	Татарско-Шатрашановское	60	61,45	5,38	2,27	12,9	1,12

Из зарубежных месторождений следует отметить Кению, где содержание цеолитов в породе достигает 90% масс, и наблюдается повышенное содержание (более 4% масс.) по сравнению с отечественными аналогами. Месторождения цеолитов в Италии характеризуются повышенным содержанием (19,58% масс.), а также (7,08 % масс.). Месторождение природных цеолитов в Венгерской республики имеют наиболее высокое содержание (80,40 % масс.), которое превышает все известные отечественные и зарубежные аналоги. Что касается цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения, то оно характеризуется экстремально высоким содержанием (12,49 % масс.), а также обладает достаточно хорошей сорбционной активностью по отношению к парам воды (15,37% масс.). По своим сорбционным свойствам цеолитсодержащие породы Татарско-Шатрашановского месторождения находятся на уровне отечественных и зарубежных аналогов. При этом цеолитсодержащие породы могут быть связаны между собой различными схемами замещения, в частности реакциями ионного обмена между атомами щелочных или щелочноземельных элементов. При этом степень катионного обмена у природных цеолитов может изменяться в достаточно широком интервале. В цеолитсодержащих породах Татарско-Шатрашановского месторождения адсорбированная вода выделяется поэтапно. Это связано с тем, что различные катионы молекулы воды располагаются на энергетически неравноценных участках кристаллической решетки природных цеолитов. Образцы природных цеолитов различных месторождений, как правило, обладают общностью физико-химических свойств в области температур от 100 до 3500С. Обычно по данным термографического анализа первый эндотермический эффект заканчивается при температурах от 160 до 1700С. При этом образцы цеолитов теряют, как правило, до 40% воды. Очевидно, этот эндоэффект обусловлен поглощением энергии, требующейся для разрыва координационных связей молекулярно-сорбированной воды. Одинаковая степень

поведения различных цеолитов свидетельствует о неспецифическом характере связи этой группы молекул воды, которые, очевидно, находятся в центре крупных полостей кристаллической решетки. Второй эндоэффект наблюдается при температуре от 220 до 2600С, который сопровождается дополнительной потерей воды, которая может составлять до 30% масс. При этом поглощение тепла в этом интервал температур может обеспечить разрыв координационных связей молекул воды, которые располагаются в центре малых полостей кристаллической решетки, что приводит к более сильному электростатическому воздействию гетерогенных узлов решетки. Очевидно, что поглощение энергии в этом случае может приводить к более существенному превращению, связанному с отщеплением гидроксильного покрова. При этом общая потеря воды может достигать 90% масс. При нагревании образцов цеолитсодержащей породы выше 4000С, начинает проявляться экзотермический эффект, обусловленный перекристаллизацией цеолитов, что приводит к структурной перестройке, сопровождаемой резким уменьшением внутренней поверхности. Структурно-адсорбционные характеристики цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения приведены в табл. 2. Таблица 2 - Структурно-адсорбционные характеристики цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения

Плотность г/см ³	Суммарный объем пор см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Микропористость, %	Сумма мезо- и макропор, см ³ /г
2,29	0,45	16,80	6,40	18,00
0,170				

На рис. 1 приведены результаты оптической микроскопии цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения. Как видно из рис. 1 цеолитсодержащие породы Татарско-Шатрашановского месторождения состоят из двух основных составляющих. Это скрытокристаллическая часть, к которой относятся частицы размером менее 0,01 мм и мелкогабаритная составляющая, частицы размером более 0,01 мм. При обработке цеолитсодержащей породы раствором соляной кислоты мелкогабаритная составляющая увеличивается (рис. 1б). Таким образом, термическая и кислотная обработки цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения изменяет их физико-химические характеристики, упорядочивается их молекулярная структура и улучшаются кислотные и адсорбционные свойства. Как известно природа активных центров в цеолитах связана с тетраэдрами алюминия [16]. Очевидно, что термическая и кислотная обработки цеолитов позволяет получить более широкий набор активных центров различной природы. Это обуславливает более широкое и разнообразное использование цеолитов в технологической системе очистки сточных вод. Как правило, натриевая форма цеолитов неактивна в процессах, протекающих по кислотно-основному механизму. В этих случаях применяют декатионированные цеолиты, которые содержат ионы водорода или небольшое количество поливалентных катионов. Обычно при декатионировании происходит разрыв связи -- в тетраэдрах. В результате этого процесса образуются

гидроксильные группы, которые связаны с атомами кремния и трехкоординированными атомами алюминия. При термической обработке водородной формы цеолитов происходит декантирование их поверхности с образованием новых активных центров. При этом образование гидроксильных групп может происходить также и при замене щелочных одновалентных катионов двухвалентными или поливалентными, которые оказывают поляризующее воздействие на сорбированные молекулы воды. При этом в обменном центре связывается сложный катион, который способствует разрыву связи -- с образованием гидроксильной группы при атоме кремния [17]. Таким образом, активность цеолитов зависит не только от концентрации водородных ионов на поверхности, но и от их подвижности, которую можно регулировать введением в адсорбционный комплекс поливалентных катионов, которые обладающих электроноакцепторными свойствами. Обработка кислотами также приводит к указанному выше эффекту. В табл. 3 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа природных цеолитов Татаро-Шатрашановского месторождения при обработке их соляной кислотой в различных концентрациях. Как видно из табл. 3 концентрация рубидия, стронция, титана и урана практически не изменяются при обработке образцов различной концентрацией соляной кислоты. Некоторое уменьшение концентрации наблюдается для железа, меди, кремния, алюминия, калия и кальция, что свидетельствует о протекании химических реакций с этими элементами, находящимися в цеолитсодержащей породе Татаро-Шатрашановского месторождения. Как известно, основными показателями, определяющими качественные характеристики цеолитового сырья являются адсорбционные и катионообменные свойства, термо- и кислородоустойчивость, содержание токсичных и радиоактивных элементов и их физико-математические свойства. Наиболее важным свойством цеолитов является адсорбционная способность, которая определяет возможность их применения для очистки различных технологических потоков от газообразных примесей. Адсорбционная способность цеолитсодержащих пород определялась по парам газообразных веществ в статистических и динамических условиях по методикам, опубликованным в литературе [18, 19]. Для улучшения сорбционной способности цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения они были подвергнуты определенной обработке. Была разработана технология получения адсорбента на основе цеолитсодержащей породы с хорошей сорбционной емкостью и механической прочностью, уменьшению себестоимости получаемого продукта за счет сокращения времени его обработки, а также расширение ассортимента цеолитных адсорбентов. Для получения адсорбента, цеолитсодержащие породы размалывали до порошкообразного состояния, полученный порошок смешивали с выгорающей добавкой и со связующими, а также с водным раствором пластификатора, смесь перемешивали, затем

проводили формирование в гранулы, подвергали сушке и осуществляли их термическую обработку, при температуре 4500С. Таблица 3 - Концентрации элементов в образцах цеолитсодержащих пород Татарско-Шатраша-новского месторождения № п/п CHCl, г/мл Fe Cu Rb Sc Al K Ca Y 1 HCl обработ. 6,6 0,4 0,03 88,7 2,9 4,04 4,6 0,03 2 0,14 4,7 0,32 0,02 85,0 2,3 3,7 3,6 0,03 3 0,28 4,7 0,3 0,02 83,8 1,8 3,1 3,6 0,03 4 1,1 4,6 0,3 0,01 82,6 1,1 2,9 1,9 0,03

Полученные гранулы подвергали процессу гидротермальной кристаллизации в щелочном растворе. После гидротермальной кристаллизации гранулы цеолитсодержащей породы отмывали от щелочи дистиллированной водой и осуществляли сушку. В качестве связующего использовали цемент марки 500 с добавкой от 1 до 2% водного раствора этиленгликоля при следующем количественном соотношении сухой смеси, % масс.: цеолитсодержащие породы от 40 до 80%, цемент марки М500 с добавкой от 1 до 2% масс. водного раствора этиленгликоля, выгорающая добавка от 5 до 15%. При этом в качестве выгорающей добавки использовали сосновые опилки, предварительно превращенные в пылеобразное состояние. В качестве пластификатора применяли хлорид натрия в концентрации от 0,2 до 10,0%. Сушку гранул после их формирования проводили в термостате при постепенном повышении температуры от 25 до 2000С со скоростью 2-50С в минуту в течение 30-60 минут. Постепенное повышение температуры позволяет добиться более равномерного выделения из цеолитсодержащей породы кристаллизационной воды, находящейся в мезо и микропорах. После сушки гранул проводили их термическую обработку со ступенчатым программированием температуры. Вначале температуру повышали от 200 до 3500С со скоростью программирования в 20С в мин., после этого скорость подъема температуры увеличили до 5-100С в мин. и термическую обработку доводили до температуры 4500С. Для улучшения сорбционных свойств полученных материалов термическую обработку совмещали с вакуумированием. В этом случае удаляются примесные соединения из мезо- и макропор цеолитсодержащей породы. После термической обработки гранулы подвергали гидротермальной кристаллизации в концентрированном щелочном растворе при соотношении объемов раствора: масс гранул 2 : 1 в течение от 6 до 12 часов, затем гранулы отмывали от щелочи горячим водяным паром, сушили при температуре 200С и проводили термическую обработку с линейным повышением температуры от 25 до 4500С в течение 2 часов. После термического воздействия гранулы обрабатывали концентрационной соляной кислотой, в течение 2-3 часов, промывали дистиллированной водой и сушили с линейным программированием температуры от 25 до 3000С в течение 2 часов. Минеральный состав цеолитсодержащих пород состоит из двух частей - скрытокристаллической с размерами частиц менее 0,01 мм и мелкогазразмерной с частицами размером более 0,01 мм. Обычно мелкогазразмерные составляющие достигают от 15 до 40% объема цеолитсодержащей породы. Основными

минералами в ней выступают кальцит, опал, кварц, полевые шпаты, слюды, глауконит, а к второстепенным относятся сульфиды и гидроокиси железа, циркон, рутил, гранат, турмалин, шпинель. Кальцит наблюдается в неправильной часто круглой форме агрегатным оболочек, а также в виде шестоватого, игольчатого облика, образующие пучково-гнездовые формы агрегатов. Третья форма кальцита - это его биоморфозы - известковые фораминиферы, скелеты миганок, спикулы губок и др. Зернистость кальцитового материала колеблется от сотых до тысячных долей миллиметра. Опаловое изотропное вещество в цеолитсодержащей породе составляет от 5 до 15%. Оно состоит из круглых, сферических форм размером от 0,05 до 0,15 мм. Распределяется в породе неравномерно и концентрируется в участках сгущивания мелкозернистого материала и в областях контактов этих участков со скрытокристаллическими, пелитовыми веществами. Кварц наблюдается в остроугольных зернах, а также в виде овальной или треугольной форм размером от 0,01 до 0,07 мм. Полевые шпаты представлены мелкими зернами микролина размером от 0,05 до 0,10 мм. Содержание полевошпатных минералов в цеолитсодержащей породе составляет от 1 до 2% масс. Слюда содержится в цеолитсодержащих породах менее 1% в виде мелких чешуек мусковита с размером от 0,02 до 0,15 мм. Глаукониты различаются между собой размером зерен, окраской, строением агрегатных образований. Они имеют размеры от 0,01 до 0,25 мм и окраску густую зеленую или черную, а также светло и ярко зеленую. Цеолиты в цеолитсодержащих породах слагают мелкие включения круглой и овальной форм с размерами от 0,05 до 0,30 мм.

Скрытокристаллическая основная масса цеолитов, цементирующая частицы алевритовой размерности, составляет от 60 до 85% объема породы [20]. По своему минеральному составу цеолитсодержащие минерально-кремнистые породы представляют собой четырех или пятикомпонентную систему переменного состава. К основным породослагающим компонентам относятся: цеолитовая, карбонатная, кремнистая, глинистая, кварцевая, которые составляют от 90 до 95% от объема цеолитсодержащей породы. Химический состав цеолитсодержащих пород отражает их минеральные составляющие: алюмосиликатную, к которой относится цеолит, монтмориллонит и гидрослюды, силикатную, состоящую из опала, кристобалита, кварца и карбонатную, представленную кальцитом. В табл. 4 приведен усредненный химический состав цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения. Как видно из табл. 4, наиболее высокое содержание для мергелей, песков и глин наблюдается для диоксида кремния, оксида алюминия и оксида кальция. Исследуемые цеолитсодержащие породы также характеризуются высоким содержанием воды и растворенным в ней диоксидом углерода, которые оказывают негативное влияние на сорбционные свойства конечного продукта [21]. Использование в качестве выгорающей добавки сосновых опилок позволяет

добиться более равномерного распределения пор в цеолитах по размерам, а также упростить и удешевить технологический процесс приготовления адсорбента. Применение при технологии получения адсорбента на основе цеолитсодержащей породы линейного и ступенчатого повышения температуры позволяет более равномерно удалять из полостей цеолитов кристаллизационную воду и различные компоненты, что повышает сорбционную емкость адсорбента и сокращает время его приготовления с 10 часов до 4-6 часов. Таблица 4 - Усредненный химический состав цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения № п/п Химический состав, % масс. Мергели Пески Глины

1	SiO ₂	56,8	38,2	66,3	2	SiO ₂ аморф.	26,7	6,57	15,8	3	TiO ₂	0,30	0,26	0,49	4	Al ₂ O ₃	5,37	4,98	11,90	5	Fe ₂ O ₃ общ.	2,30	4,19	4,39	6	MnO	0,01	0,04	0,04	7	CaO	14,90	23,80	2,36	8	MgO	1,26	3,07	1,51	9	Na ₂ O	0,14	0,36	0,50	10	K ₂ O	1,24	1,72	2,40	11	P ₂ O ₅	0,11	2,94	0,17	12	H ₂ O + CO ₂	17,7	19,60	9,76
---	------------------	------	------	------	---	-------------------------	------	------	------	---	------------------	------	------	------	---	--------------------------------	------	------	-------	---	-------------------------------------	------	------	------	---	-----	------	------	------	---	-----	-------	-------	------	---	-----	------	------	------	---	-------------------	------	------	------	----	------------------	------	------	------	----	-------------------------------	------	------	------	----	------------------------------------	------	-------	------

Использование связующего в виде цемента марки М500 с добавкой водного раствора этиленгликоля способствует повышению механической прочностью и одновременно хорошей сорбционной емкостью по парам воды к многим органическим и неорганическим ингредиентам. На рис. 2 приведена технология очистки сточных вод от загрязнителей предприятий нефтехимической промышленности в статических условиях с применением полученных адсорбентов [22]. Процесс сорбции из сточных вод может осуществляться в статических условиях, при которых частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, т.е. движется вместе с последней в сорбционном реакторе с мешалкой.