

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
МЕЖДУНАРОДНЫЙ КАЗАХСКО-ТУРЕЦКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ХОДЖИ АХМЕДА ЯСАВИ

УДК541.13:628.543

На правах рукописи

Жылкайдарова Жанар Бахитжанкызы

**ОЧИСТКА ВОД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ ОТ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Магистерская диссертация для получения академической степени магистра
естественных наук по специальности 6М060600 - ХИМИЯ

ТУРКЕСТАН – 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
МЕЖДУНАРОДНЫЙ КАЗАХСКО-ТУРЕЦКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ХОДЖИ АХМЕДА ЯСАВИ

Допущен к защите:

Заведующая кафедрой Экология и
химия, к.х.н., и.о. профессора

Р.Н.Нурдиллаева _____

(подпись)

« _____ » _____ 20 ____ г.

Магистерская диссертация

ОЧИСТКА ВОД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ ОТ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ

Специальность: 6М060600 – ХИМИЯ

Магистрант _____ Ж.Б.Жылкайдарова
(подпись) (ФИО)

Научный руководитель,
кандидат химических
наук, и.о. профессора _____ Р.Н.Нурдиллаева
(подпись) (ФИО)

ТУРКЕСТАН – 2015
АНДАТПА

Диссертациялық жұмыстың мақсаты су тазарту процесінде ауыр металдардың адсорбенттер ретінде алюмосиликатты жүйелерді (бентонит саз және цеолит) пайдалану болып табылады; жергілікті шикізат негізінде кристалды алюмосиликат синтездеу. Зерттеу нысаны ауыр металдар иондары бар су ерітіндісі болып табылады, табиғи және синтетикалық сорбенттер (бентонит, цеолиттен), сондай-ақ, судың және сорбенттердің физикалық және химиялық қасиеттерін зерттеу.

Берілген жұмыста ауыр металл иондарынан суды тазарту үшін алюмосиликатты сорбенттер дайындау әдісі және пайдалану мүмкіндігі сипатталады. Алюмосиликатты жүйелердің (бентонит саз және цеолит) құрамына, адсорбция-құрылымдық сипаттамаларының, физика-химиялық қасиеттерінің негізінде, А және Y типті цеолитті Қыңграк орындары кенінің бентонит сазынан синтез жасалынған, бентонит және цеолит негізінде сорбенттердің моделді суды ауыр металдар иондарынан тазалау процесінде олардың сорбциялық сыйымдылығы зерттелінді, алюмосиликатты сорбенттердің регенерациялауы зерттелінді және оны алудың технологиялық сызбасы ұсынылды.

Ауыр металл иондарынан суды тазарту үшін түйіршіктелген цеолит және бентонит пайдалану мүмкіндігі, жергілікті минералдық ресурстарға негізделген кристалды алюмосиликаттың алу технологиясы жетілдірілген, бентонит сазынан цеолитті кристаллдану процесіне математикалық сипаттама жүргізілген.

ANNOTATION

The aim of the thesis is the use of aluminosilicate systems (bentonite clays and zeolites) as adsorbents of heavy metals in the water treatment process; synthesizing crystalline aluminosilicate based on local raw materials. The object of study is an aqueous solution containing ions of heavy metals, natural and synthetic sorbents character (bentonite, zeolite), as well as studies on the physical and chemical properties of water and sorbents.

This thesis characterized the preparation and use of aluminosilicate sorbents for water purification from heavy metal ions. On the basis of the composition, adsorption-structural characteristics and physicochemical properties of aluminosilicate systems (bentonite clays and zeolites), a synthesis of the zeolite type A, Y of bentonite clay deposits Kyngrak investigated the sorption capacity of sorbents based on bentonite and zeolite in the process of clearing model aqueous solutions containing ions of heavy metals, silica-alumina sorbent regeneration was studied and proposed a process flowsheet of its receipt.

The possibility of using the granular zeolite and bentonite for water purification from heavy metal ions, a technology for producing crystalline aluminosilicate based on local mineral resources, the mathematical description of the process of crystallization of zeolite bentonite clayshas developed.

ÖZET

Tezin amacı su arıtma sürecinde ağır metallerin adsorban olarak alüminosilikat sistemleri (bentonit kil ve zeolitler) kullanılmasıdır; Yerel hammaddeye dayalı kristal alüminosilikat sentezleyerek. Çalışmanın amacı, su ve sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili ağır metaller, doğal ve sentetik sorbentler karakteri (bentonit, zeolit) iyonlarını, hem de çalışmalar ihtiva eden bir sulu çözeltidir.

Bu tez, ağır metal iyonları gelen hazırlık ve Su arıtma alüminosilikat sorbent kullanımını karakterize. Bileşimin dayanarak, adsorpsiyon yapısal özellikleri ve alüminosilikat sistemleri (bentonit killer ve zeolitler), zeolit A tipi bir sentezi fiziko-kimyasal özellikleri, bentonit kili yataklarının Y Kyngrak temizleme modelinin sürecinde bentonit ve zeolit bazlı emicilerin emme kapasitesine incelenmiştir ağır metal iyonlarını ihtiva eden sulu çözeltiler, silika-alumina sorbent rejenerasyon üzerinde çalışılmış ve alındığı bir akış şemasını önerilmiştir.

Ağır metal iyonları su arıtma için zerre zeolit ve bentonit kullanma imkanı, yerel mineral kaynakları, zeolit, bentonit killeri kristalleşme işlemi matematiksel bilgi göre kristalin alüminosilikat üretimi için bir teknoloji geliştirmiştir.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ | 5 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЯ | 6 |
| ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ | 8 |
| ВВЕДЕНИЕ | 9 |
| | |
| 1 ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ | 13 |
| 1.1 Основные сведения о цеолитах и цеолитных структурах..... | 13 |
| 1.2 Применение синтетических высококремнеземных цеолитов в некоторых адсорбционных процессах..... | 19 |
| 1.3 Регенерация цеолитных адсорбентов..... | 20 |
| 1.4 Изучение физико-химических и сорбционных свойств цеолитов..... | 22 |
| 1.5 Оценка структурных и сорбционных характеристик природного и активированного образцов бентонита..... | 26 |
| 1.6 Вывод из главы..... | 31 |
| | |
| 2 ПРИМЕРЫ ПРАКТИКИ ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ | 32 |
| 2.1 Городские системы очистки сточных вод..... | 32 |
| 2.2 Технологии очистки питьевой воды и мониторинг качества воды..... | 33 |
| 2.3 Источники и появление фармацевтических отходов в водной среде.... | 34 |
| 2.4 Извлечение фармацевтических препаратов из водных растворов биологическими и передовыми процессами химического окисления... | 35 |
| 2.5 Потенциальные последствия, связанные с повторным использованием сточных вод в сельском хозяйстве..... | 36 |
| 2.6 Способы очистки производственных сточных вод..... | 37 |
| 2.7 Электрохимические методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов..... | 38 |
| 2.8 Вывод из главы..... | 40 |
| | |
| 3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ | 41 |
| 3.1 Характеристика целевых и исходных веществ (сырья)..... | 41 |
| 3.2 Методика проведения анализов сорбентов и водных растворов..... | 44 |
| 3.3 Исследование физико-химических свойств воды..... | 44 |
| 3.4 Определение содержания ионов металлов..... | 44 |
| 3.5 Приготовление модельных растворов..... | 46 |
| 3.6 Методика исследования сорбционной активности..... | 47 |
| | |
| 4 СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ИЗ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ | 48 |
| 4.1 Синтез цеолита типа А..... | 48 |
| 4.2 Синтез цеолита типа У..... | 52 |
| 4.3 Изучение адсорбционно-структурных свойств бентонита и синтезированных цеолитов..... | 53 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.4. | Математическое моделирование процесса кристаллизации цеолита из бентонитовых глин..... | 54 |
| 4.5 | Технологическая схема получения цеолитов из бентонитовых глин.... | 56 |
| 4.6 | Выводы из главы..... | 57 |

5 СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ..... 59

| | | |
|-----|---|----|
| 5.1 | Очистка воды от тяжелых металлов на сорбентах..... | 59 |
| 5.2 | Регенерация отработанного алюмосиликатного сорбента..... | 65 |
| 5.3 | Разработка технологии очистки воды от тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами..... | 66 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 68

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... 69

ПРИЛОЖЕНИЕ..... 78

ОКГУ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 2065-86 Качество вод. Термины и определения.

ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности

ГОСТ 4151-72 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости

ГОСТ 16187-70 Сорбенты. Методы определения фракционного состава

ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании

ГОСТ 16189-70 Сорбенты. Метод сокращения и усреднения проб

ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности

ГОСТ 4236 Свинец азотнокислый

ГОСТ 4165 Медь сернокислая 5-водная

ГОСТ 4174 Цинк сернокислый 7-водный

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты

ГОСТ 4461 Кислота азотная

ГОСТ Р 51871-2002 Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения

ГСО ионов цинка 8053-94 или 7256-96

ГСО ионов меди 7098-93 или 7255-96

СанПиН 2.1.4.559-96.1997. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

СанПиН 2.1.4.1074-01. Предельно - допустимая концентрация в воде хозяйственно-питьевого и культурно - бытового водопользования.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Адсорбция (лат. ad - на, при; sorbeo - поглощаю) - увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела двух фаз (твердая фаза-жидкость, конденсированная фаза - газ) вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз. Адсорбция является частным случаем сорбции, процесс, обратный адсорбции - десорбция

Активный центр - согласно ИЮПАК это особая часть молекулы фермента, определяющая её специфичность и каталитическую активность. Активный центр непосредственно осуществляет взаимодействие с молекулой субстрата или с теми её частями, которые непосредственно участвуют в реакции. Характер взаимодействия фермента и субстрата говорит о наличии в активном центре ряда структурных групп, соединяющихся с различными участками субстрата.

Алюмосиликаты - группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий. Примеры комплексных анионов: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. В качестве катионов выступают Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , а иногда Ba^{2+} и Li^+ .

Бентонит (назван по месторождению Бентон, США) - природный глинистый минерал, имеющий свойство разбухать при гидратации (в 14-16 раз). При ограничении пространства для свободного разбухания в присутствии воды образуется плотный гель, который препятствует дальнейшему проникновению влаги.

Каркасная модель - представляет собой визуальное представление из трех мерной или физического объекта, используемого в 3D компьютерной графики. Она создается путем указания каждого края физической объект, где две математически непрерывной гладкой поверхности встречаются, или путем подключения составляющая объекта вершин использованием прямых или кривых.

Кристаллизация - это процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов, в химической промышленности процесс кристаллизации используется для получения веществ в чистом виде.

Многогранник или полиэдр - обычно замкнутая поверхность, составленная из многоугольников, но иногда также называют тело, ограниченное этой поверхностью.

Молекулярно-ситовой эффект (англ. molecular sieve effect) - эффект, состоящий в различной доступности внутреннего пространства пористых материалов для молекул, отличающихся по размерам. Молекулярно-ситовой эффект наблюдается для пористых материалов (так называемых молекулярных сит — цеолитов, цеолитоподобных материалов, активированных углей и т. д.) с

размерами пор, сопоставимыми с размером молекул, а также для полимерных оболочек клеточных поверхностей (например, для гликокаликса на поверхности сосудистого эндотелия). Выделяют несколько видов молекулярно-ситового эффекта.

Пористость - характеристика материала, совокупная мера размеров и количества пор в твёрдом теле. Является безразмерной величиной от 0 до 1 (или от 0 до 100 %). 0 соответствует материалу без пор; 100 %-я пористость недостижима, но возможны приближения к ней (пена, аэрогель и т. п.). Дополнительно может указываться характер пористости в зависимости от величины пор: мелкопористость, крупнопористость и т. п.

Сорбенты (от лат. sorbens - поглощающий) - твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворённые вещества. В зависимости от характера сорбции различают абсорбенты - тела, образующие с поглощённым веществом твёрдый или жидкий раствор, адсорбенты - тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и химические поглотители, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие.

Цеолиты - большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Å (Ангстрем) - единица измерения расстояний, равная 10^{-10} м ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 100 \text{ пм}$; $10000 \text{ Å} = 1 \text{ мкм}$)

p_0 - давление насыщенных паров чистого вещества при 25°C

p/p_s - отношение давления паров «р» над адсорбентом к давлению и насыщенных паров « p_s » при температуре опыта

□ - означает вакансию, связанную с потерей лиганды

N или n - нормальность раствора, физическая величина, равная отношению эквивалентного количества вещества (растворенного) к объему раствора

нм - нанометр

M – молярность раствора, концентрация раствора, выраженная числом молей (грамм-молекул) растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора

м.д. – миллионная доля (пропромилле), единица измерения каких-либо относительных величин, равная $1 \cdot 10^{-6}$ от базового показателя.

нг/л – нанограмм на литр, единица плотности, равная 10^{-9} кг/м^3

мкм - микрометр

ПЦ – природный цеолит

ГСО – государственный стандарт образца

ММТ – монтмориллонит

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ТАИ – цех тепловой автоматики и измерений

МБР – мембранные биореакторы

ММО – молекулярная масса отсечки

АУ – активированный уголь

ГАУ – гранулированный активированный уголь

ПАУ – порошкообразный активированный уголь

ППХО – передовые процессы химического окисления

РОВ – растворимые органические вещества

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Алюмосиликатная система, к которым относятся цеолиты и бентонитовые глины обладают специфическими свойствами: высокая адсорбционная способность, каталитическая активность, термостабильность, катализирующее действие, прочностные, структурные и поверхностные характеристики, отвечающих условиям их промышленного использования.

В Казахстане имеются месторождения цеолитов. Хорошо изучены их структуры, свойства и методы получения. Во многих областях науки исследуются возможности их применения.

Среди известных свыше 30 природных цеолитов, только 8 могут иметь промышленные значения. Это обусловлено с трудностями в разведке, изучении и разработки месторождений. Обычно месторождения цеолитов залегают неглубоко, но выделить кристаллы из сопутствующих пород очень трудно и в месторождении присутствуют несколько типов цеолита. Также диаметр окон у природных цеолитов находится в пределах 2.6 - 7.4Å, в то время как критический диаметр основных компонентов очищаемых промышленных газов колеблется от 2.0 до 14.0Å. Причиной является то, что поглощение вещества происходит в адсорбционных полостях цеолита. Однако не все вещества могут проникать в адсорбционные полости цеолитов и поглощаться в них. Это объясняется тем, что соединяются адсорбционные полости друг с другом входами - окнами строго определенного размера, т.е. проникнуть могут только те молекулы, у которых критический диаметр меньше диаметра входного окна цеолита.

Эти обстоятельства препятствуют широкому использованию природных цеолитов. Поэтому в стране и за рубежом широко используют и внедряют в различные технологические процессы преимущественно синтетические цеолиты.

По современным оценкам бентонит, который относят к аморфным алюмосиликатным системам, по сорбционным свойствам практически в 2.0-2.5 раза превосходит другие типы сорбентов. Общими свойствами бентонитовых глин являются способность легкого обмена катионов диффузионного слоя, дисперсность, хорошая адсорбционная способность, набухаемость, связующая способность и т.д. Однако, хорошие гидрофильные свойства бентонитов при очистке водных растворов играют негативную роль и требуют дополнительную технологическую операцию (например, кислотную обработку и другие методы). В то же время большие запасы в РК бентонитовых глин в конечном итоге позволяют получить дешевые сорбенты на основе местного минерального сырья.

Актуальность работы. За годы существования Республики Казахстан экологическая безопасность, охрана окружающей среды и природопользование достигло достаточно высокого уровня. В ежегодных Посланиях Президента Назарбаева Н.А. и решениях правительства республики уделяется постоянное

внимание проблемам в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Особое внимание привлечено к качеству питьевой воды.

Казахстан относится к категории стран с большим дефицитом водных ресурсов. В настоящее время водные объекты интенсивно загрязняются предприятиями горнодобывающей, металлургической и химической промышленности, жилищно-коммунальными службами городов и сельского хозяйства и представляют реальную экологическую угрозу. Наиболее загрязнены реки Иртыш, Нура, Сырдарья, Или, озеро Балхаш. Загрязнению подвержены также подземные воды, являющиеся основными источниками питьевого водоснабжения населения. Очистка загрязняющих водных сред от продуктов антропогенной деятельности остается одной из актуальных задач.

Состав сточных вод по качественному и количественному содержанию в них компонентов зависит от периодичности технологических процессов и отражает специфику самого производства.

Особое место занимают тяжелые металлы, которые можно отнести к доминирующим загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. Тяжелые металлы оказывают вредное воздействие, прежде всего на людей и теплокровных животных.

В практике очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов широко используются различные методы: реагентные, электрохимические, ионообменные, экстракционные и сорбционные. Универсальным считается сорбционный метод, так как глубина очистки будет зависеть от адсорбционных свойств самого сорбента.

Поэтому подбор известных сорбентов, синтез новых сорбентов с использованием природных минералов южного региона Казахстана для очистки воды от ионов тяжелых металлов является также актуальной научно-технической проблемой.

Целью научной работы является исследование процесса очистки вод алюмосиликатными сорбентами от тяжелых металлов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- изучить состав, адсорбционно-структурную характеристику и физико-химические свойства алюмосиликатных систем (бентонитовых глин и цеолитов);
- провести синтез цеолита типа А, У из бентонитовых глин Кынгракского месторождения и предложить технологическую схему получения;
- исследовать сорбционную способность сорбентов на основе цеолитов и бентонитовой глины в процессе очистки модельных водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов;
- изучить регенерацию алюмосиликатных сорбентов;

– разработать технологическую схему очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Основная идея работы заключается в подготовке и применении алюмосиликатных сорбентов для очистки вод от ионов тяжелых металлов.

Объектом исследования и методикой являются водные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов, сорбенты природного и синтетического характера (бentonитовая глина, цеолиты), а также исследования по изучению физико-химических свойств воды и сорбентов.

Научная новизна исследования:

– изучены состав, адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики цеолитов и бентонита;

– проведен синтез цеолита типа А и У на основе бентонитовой глины;

– описана математическая модель процесса кристаллизации цеолита из бентонитовой глины Кынгракского месторождения;

– исследована адсорбционная способность алюмосиликатных сорбентов в процессе очистки вод от ионов тяжелых металлов.

Практическая значимость работы:

– показана возможность использования гранулированного цеолита и бентонита для очистки воды от ионов тяжелых металлов;

– разработана технология получения кристаллического алюмосиликата на основе местного минерального сырья;

– проведено математическое описание процесса кристаллизации цеолита из бентонитовых глин;

– изучена возможность регенерации отработанных алюмосиликатных сорбентов.

Основные научные заключения, представляемые на защиту:

– использование алюмосиликатных систем (цеолитов и бентонитовых глин) как адсорбентов тяжелых металлов в процессе очистки воды;

– синтезирование кристаллических алюмосиликатов на основе местного сырья;

Обоснование выводов и заключений, и реальная степень. Сделанные заключения и выводы по диссертационной работе логически обоснованы, связаны с литературными источниками по теме исследований, результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа и имеют реальную степень связи диссертации с практикой.

Личный вклад автора заключается в обосновании направления исследований, в разработке методик проведения экспериментов, обработке результатов исследований, в реализации новых технологических решений, подготовке статей к печати.

Осуществление исследований проводилось на лабораторной базе кафедры «Экология и химия» МКТУ им. Х.А. Ясави, лаборатории «ИРЛИП» и «САПА» ЮКГУ им. М.О. Ауезова.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на научно-методических заседаниях кафедры «Экология и химия» МКТУ им. Х.А. Ясави и следующих научных конференциях: «SCIENCE AND WORLD» International scientific journal, 2014; Восьмая международная конференция молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане» химико-технологическая секция (Алматы, 2014); VII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум-2015» (Москва, 2014). Также отправлены 2 статьи и приняты к публикации: VI Международная научно-практическая конференция "Наука: прошлое, настоящее, будущее" (УФА, май 2015) и Научный журнал «Научные труды ЮКГУ им. М.О. Ауезова» (Шымкент, июнь 2015).

Издание результатов работы. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, из них две статьи опубликованы в научных журналах и одна в электронной научной конференции, а также две статьи отправлены и приняты к публикации в материалы научно-практической конференции и научный журнал.

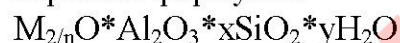
Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 111 наименований. Работа изложена на 80 страницах, включая 22 рисунка и 18 таблиц.

1 ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ

1.1 Основные сведения о цеолитах и цеолитных структурах

Цеолиты как природные, так и синтетические, являются кристаллическими гидратированными алюмосиликатами металлов I и II групп Периодической системы элементов. Их структура представляет собой каркас, построенный из бесконечной трехмерной сетки тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , связанных общими атомами кислорода. Изоморфное замещение атомов Si на атомы Al обуславливает отрицательный заряд каркаса, который компенсируется катионами [1-3].

Состав цеолитов можно выразить формулой



где Me - катион с валентностью и, компенсирующий отрицательный заряд каркаса. Структурную формулу цеолитов можно представить составом их элементарных ячеек:



До настоящего времени в теоретических и практических работах по катализу было изучено лишь ограниченное число цеолитов. Для катализа наиболее важны следующие типы цеолитов (в порядке уменьшения значимости): синтетический фожазит (цеолиты X и V), морденит, цеолиты T и A, клиноптилолит.

В настоящее время известно несколько десятков природных цеолитов. В земной коре они образуются в результате сложного геохимического процесса. По химическому составу цеолиты относятся к соединениям алюмосиликатов, в которые входят ионы алюминия (Al^{3+}), кремния (Si^{4+}), а также ионы металлов различной валентности (Na^+ , Ca^{2+} и др.). Катионы компенсируют заряд алюмокремниевых кислот. Природные цеолиты обладают пористой трехмерной структурой из чередующихся тетраэдров $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и $(\text{SiO}_4)^{4-}$ [4].

Цеолиты предназначены для применения в основном в адсорбционных и каталитических процессах в качестве адсорбентов и катализаторов. В процессе эксплуатации и регенерации цеолиты неизбежно должны подвергаться действию высоких температур. Поэтому наиболее практической ценностью будут обладать природные цеолиты, устойчивые к действию высоких температур. Неустойчивые цеолиты при разрушении кристаллической структуры теряют молекулярно-ситовые свойства, способность к разделению (отсеиванию) веществ, состоящих из молекул, неодинаковых по размерам и формам. Баррер в 1959 г. использовал молекулярно-ситовые свойства цеолитов для адсорбции молекул различного размера. Он классифицировал цеолиты по размерам эффективных диаметров входных отверстий в полости цеолита на

следующие пять типов: 10; 8; 4,9; 4 и 3,8 Å. В цеолиты каждого из этих типов могут проникать и адсорбироваться в них лишь молекулы меньшего размера [5, 6].

Вторым важным качеством природных цеолитов является их кислотостойкость. Под этим понимается стойкость структуры алюмосиликатного каркаса цеолита к действию сухих и влажных кислых газов и жидкостей. Кислотостойкость определяется степенью разрушения или превращения кристаллической фазы в аморфную. Вернадский указывал, что природные цеолиты способны обратимо терять воду и поглощать различные кислые газы, такие, как хлор, бром, окись азота и др. Устойчивость цеолитов к кислотам позволяет осуществлять их кислотную обработку в целях обмена катионов — металлов на водород (процесс декатионирования) или совмещать декатионирование с dealюминированием (вынос алюминия из решетки). Последнее действие направлено на частичное растворение алюминия, находящегося в алюмокремниевом каркасе; в результате цеолит искусственно обогащается кремнием, что способствует повышению его термической стабильности. Таким путем благодаря химическому модифицированию можно расширить ассортимент высококремнеземных цеолитов [6]. Природные цеолиты условно разделяются на две группы:

- 1) с устойчивой (жесткой) трехмерной каркасной структурой;
 - 2) с относительно мало устойчивой слоистой (подвижной) структурой.
- Ниже кратко рассмотрены свойства типичных представителей этих групп. Цеолиты устойчивой структуры. В группу высококремнеземных минералов с устойчивой структурой входят: фожазит, полингит, морденит, феррьерит, эрионит, шабазит и др.

В таблице 1.1 сравнивается адсорбционная способность природных цеолитов различного типа и соответствующих синтетических цеолитов.

Эрионит по структуре близок к шабазиту, но внутренних пустот (полостей) в шабазите несколько меньше [7, 8].

Как уже указывалось, устойчивость цеолитов к действию высоких температур предрешает успех их эксплуатации в промышленных условиях. Повышение термической стабильности с увеличением в алюмокремниевом каркасе содержания окиси кремния было установлено Баррером. Кроме того, термостабильность зависит от строения цеолита.

В работах [9-12] установлена большая устойчивость к действию температуры высококремнеземных природных цеолитов по сравнению с синтетическими.

Мейер объясняет термоустойчивость морденита строением решетки из наиболее энергетически устойчивых пяти- и шестичленных колец состоящих из алюмокремнекислородных тетраэдров. В других работах [13, 14] на примере шабазита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) показано повышение его термической стабильности в

зависимости от увеличения размера радиуса щелочных катионов в следующем порядке: $Li < Na < K < Rb < Cs$. Авторы объясняют такой эффект уменьшением объема полостей (пустот) в решетке цеолита, остающегося после его обезвоживания.

Таблица 1.1 Данные адсорбционной способности природных и синтетических цеолитов. (p_0 - давление насыщенных паров чистого вещества при 25 °С; p/p_s - отношение давления паров p над адсорбентом к давлению их насыщенных паров p_s при температуре опыта)

| Цеолит | Диаметр пор, Å | Мольное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ | Адсорбционная емкость, % | | | |
|-------------------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| | | | H_2O (3Å) | CH_3OH (4,4Å) | C_6H_6 (5,7Å) | $(C_4H_9)_3N$ (9,1Å) |
| Шабазит | | | | | | |
| Природный (Б-1) | 3,9 | 4 | 20-22(p_0) | 15,2 (20°C $p/p_s=0,2$) | 1,3 (p_0) | Не сорбирует |
| синтетический | 3,9 | 4-5 | 20-22(p_0) | 16,6 (20°C $p/p_s=0,2$) | 1-3 (p_0) | То же |
| Эрионит | | | | | | |
| природный | 5 | 6 | 15-18(p_0) | | | Не сорбирует |
| синтетический | 5 | 6,3-7 | 14-15,5 (25°C $p/p_s=0,3$) | 13,5 (20°C $p/p_s=0,2$) | 1(20°C $p/p_s=0,2$) | |
| Фожазит | | | | | | |
| природный | 9 | 4,5-6 | | | | 21,4 (50°C $p/p_s=0.006$) |
| синтетический | 9 | 4,5-6 | 35,2 (25°C $p/p_s=0,2$) | 25,6 (20°C $p/p_s=0,2$) | 23,0(20°C $p/p_s=0,2$) | 21,4(50°C $p/p_s=0.005$) |
| Морденит | | | | | | |
| природный | 4,0 | 9-10 | 10 (p_0) | 6,4(20°C $p/p_s=0,2$) | | Не сорбирует |
| синтетический | 4,0 | 10 | 12 (p_0) | 12,8 (20°C $p/p_s=0,2$) | | То же |
| Клиноптилолит природный | 4 | 10,8 | 13,5 (20°C $p/p_s=0,5$) | 7,94 (20°C $p/p_s=0,5$) | 1,75(20°C $p/p_s=0,5$) | » |

Клиноптилолит обладает малой адсорбционной способностью по бензолу, что свидетельствует о наличии узких эффективных пор диаметром не более 4Å

[15, 16]. Данные об адсорбционной способности клиноптилолита приведены в таблице 1.2

Для расширения диаметра пор клиноптилолит подвергали деалюминированию. После обработки 0,25н НС1 он полностью декатионировался, а в среде 1н НС1 деалюминировался до мольного отношения $Al_2O_3/SiO_2 = 0,35:10,8$ вместо исходного 1/10,8. В зависимости от концентрации кислоты адсорбционная способность по различным углеводородам увеличивалась по отношению к исходному клиноптилолиту в 1,5-3 раза и более. Отмечалось малое изменение адсорбции по воде и увеличение в 10 раз по изопентану, что свидетельствует о расширении эффективного диаметра пор с 4 до 7 Å [17, 19].

Таблица 1.2 - Адсорбционные способности клиноптилолита

| Показатели | Значение |
|--|--------------|
| Диаметр входного отверстия, Å | 4 |
| SiO_2/Al_2O_3 | 10,8 |
| Адсорбционная способность (при 20°C и $p/p_s=0.5$), % | |
| H_2O (3Å) | 13,5 |
| CH_3OH (4,4Å) | 7,94 |
| C_6H_6 (5,7Å) | 1,75 |
| $(C_4H_9)_3N$ (9,1Å) | Не сорбирует |

Каркас цеолитов построен из тетраэдров, соединенных в различные структурные единицы - от колец до многогранников. Обычно цеолиты классифицируют с использованием общих для них структурных единиц.

Цеолиты А, Х и У состоят из соединенных между собой усеченных октаэдров (β -полости или 14-гранники).

Такой полиэдр, называемый также содалитовой ячейкой, имеет центральную полость диаметром 0,65 нм, в которую молекулы могут проникать через шестичленное кольцо (из атомов кислорода) свободным диаметром 0,22 нм.

Цеолит А состоит из усеченных октаэдров, расположенных в соответствии с кубической симметрией и связанных через четырехчленные кислородные кольца. Благодаря такому расположению создается центральная полость диаметром 1,15 нм, имеющая шесть «окон» свободным диаметром 0,42 нм, образованных восьмичленными кольцами [20].

В природном и синтетических (цеолиты Х и У) фожазитах усеченные октаэдры, связанные друг с другом кислородными мостиками, располагаются в соответствии с тетраэдрической симметрией. Содалитовые ячейки связаны

парой шестичленных колец, образующих гексагональную призму. Такое расположение приводит к возникновению большой полости (внутренний диаметр 1,25 нм), куда можно попасть через четыре двенадцатичленных кольца (из атомов кислорода) свободным диаметром 0,75 нм. Расположение усеченных октаэдров в цеолите А и фожазите показано на рисунке 1.1 [21].

Таблица 1.3 - Минеральный и химический состав цеолитовых пород различных месторождений

| Месторождения | Минер. состав | | Химический состав, % | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|-----------|--------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| | Клиноптилолит | сопутств. минералы | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO ₂ |
| Шивуртуйское (Читийская обл.) | 62-70 | 24-36 | 61,87 | 12,80 | 2,37 | 1,30 | 3,07 | 1,23 | 1,83 | 0,42 | 0,24 |
| Хонгуру (республика Сахара) | 75-84 | 12-23 | 65,79 | 12,20 | 0,32 | 1,15 | 1,11 | 3,73 | 1,04 | 0,19 | - |
| Бадхызское (Средняя Азия) | 72-76 | 22,5-26 | 67,00 | 11,72 | 3,35 | 0,85 | 1,25 | 3,10 | 0,71 | 0,19 | - |
| Койбынское (РК) | 30 | 50-70 | 66,63 | 13,71 | 4,73 | 1,17 | 1,56 | 1,28 | 1,69 | 0,92 | 0,08 |
| Дзегвское (Грузия) | 89-95 | 4,5-6 | 62,36 | 13,14 | 2,72 | 0,92 | 1,20 | 3,99 | 1,63 | 0,39 | - |
| Бачкинское (Дальний Восток) | 60-70 | - | 68,33 | 12,90 | 3,68 | 0,52 | 2,300 | 1,37 | 1,44 | 0,15 | 0,05 |
| Сокирницкое (Карпаты) | 80 | 3-6 | 70,69 | 12,22 | 3,36 | 0,05 | 3,29 | 1,63 | 0,69 | 0,15 | - |
| Чайканайское (Казахстан) | 50-84 | 24-30 | 60-72 | 14-15 | 0,13-6,40 | 0-2,12 | 0,66-4,03 | 0,61-5,45 | 1,4-5,83 | 0,07-0,7 | 0,067-0,199 |

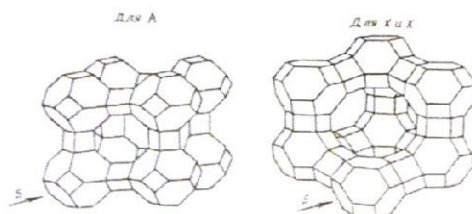


Рис. 1.1 Схема расположения содалитовых ячеек в структурах цеолита А, о фожазита и цеолитов X и Y.

Места локализации катионов в дегидратированных фожазитах соответствуют определению мест локализации катионов в цеолитах, предложенному Смитом [2] и общепризнанному в настоящее время:

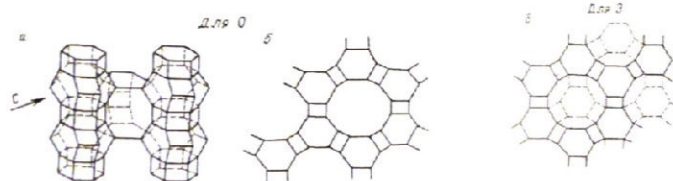


Рис. 1.2 Расположение ячеек в структуре оффретита (O), а также сечение оффретита (O) и эрионита (Э) в плоскости, перпендикулярной оси *c*.

Клиноптилолит является изоструктурной модификацией гейландита и состоит из слоев, образованных шести-, пяти- и четырехчленными кольцами алюмосиликатных тетраэдров. Слои расположены в плоскости *ac* и связаны друг с другом кислородными мостиками. Параллельно плоскости *ac* существуют четыре типа каналов. Поры, параллельные оси *c*, состоят из десяти- и восьмичленных колец внутренним сечением $0,7 \times 0,43$ нм и $0,46 \times 0,39$ нм. Параллельно оси *a* также имеются восьмичленные кольца сечением $0,54 \times 0,39$ нм. Четвертый тип каналов образован восьмичленными кольцами сечением $0,52 \times 0,39$ нм, расположенными под углом 50° к оси *a*. Структура клиноптилолита представлена на рисунке 1.3

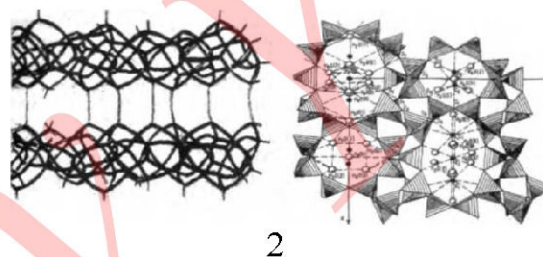


Рис. 1.3 Структура (1) и фрагмент структуры (2) клиноптилолита

Поскольку входные окна пор и полостей цеолитов по размерам соизмеримы с молекулами, цеолиты позволяют выделять определенные типы молекул из молекулярных смесей различных форм и (или) размеров. С точки зрения катализа такая система является очень селективной, если активные центры расположены внутри полостей и пор [22-24].

В таблице 1.4 указаны наиболее крупные молекулы, которые могут проникать внутрь объема цеолитов. Очевидно, что доступность внутренней поверхности для реагирующих молекул является первым критерием возможности и использования цеолита в качестве катализатора. Единственно исключение составляют клиноптилолит: в нем на долю внешней поверхности приходится 30% от общей, вследствие чего он может активно катализировать

превращения даже крупных молекул за счет их взаимодействия с внешней поверхностью [25].

Таблица 1.4 - Важнейшие свойства цеолитов

| Цеолит | Поведение в 0.1н. HCl | Максимальная температура термической стабильности, °C | Молекулы максимального размера, которые могут быть адсорбированы (кинетический размер, нм) |
|---------------|-----------------------|---|--|
| A | Разлагается | 700 | CH ₂ =CH ₂ (0,39) |
| X | Разлагается | 772 | (C ₂ F ₅) ₃ N (0,80) |
| У | Разлагается | 793 | |
| Z(зеолон) | Стабилен | 1000 | C ₆ H ₆ (0,62) |
| L | Стабилен | 1000 | (C ₄ F ₉) ₃ N (0,81) |
| Эрионит | Стабилен | 750 | n-Парафины (0,43) |
| Офферетит | Стабилен | 965 | Цикло-C ₆ H ₁₂ (0,6) |
| Клиноптилолит | Стабилен | 1000 | O ₂ (0,35) |

1.2 Применение синтетических высококремнеземных цеолитов в некоторых адсорбционных процессах

Уникальная способность природного высококремнеземного шабазита к избирательной адсорбции была известна давно. С помощью его адсорбировали пары воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты и в то же время он совершенно не поглощал ацетон, эфир и бензол. Баррер впервые классифицировал цеолиты - новые селективные сорбенты (пористые кристаллы) как молекулярные сита (фильтры). Позднее были открыты также молекулярно-ситовые свойства и синтетических цеолитов [26-28].

Активность высококремнеземных цеолитов по поглощению водяных паров и CO₂ при малых значениях p/p_s выше, чем аморфного силикагеля в 5-6 и более раз. При 100°C цеолиты адсорбируют в 10 раз больше водяных паров, чем силикагель. Поскольку у аморфных алюмосиликатов и силикагелей размер пор колеблется от 20 до 10 000 Å, они не обладают такой способностью разделять (рассеивать) молекулы, как кристаллические цеолиты.

Щелочестойкость у цеолитов различная. Так, морденит, несмотря на свою уникальную кислотостойкость, наиболее неустойчив в щелочной среде, поскольку элементы структуры >Si-O-Si< хорошо растворяются в щелочи [29].

Конюхова Т.П. с соавторами [30] установил стабильность показателей адсорбции при осушке кислых газов (20—25 °C), содержащих 100—150 мг/м³ паров соляной кислоты, KNa-эрионитом. Другие цеолиты — CaY, NaX и NaA

— оказались кислотонеустойчивыми.

Легко адсорбируются и выделяются из смеси с ароматическими и парафиновые или непредельные углеводороды или одновременно те и другие вместе при применении синтетического dealюминированного морденита (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65$) [31]. Для разделения разветвленных циклопарафинов C_{24} - C_{27} рекомендуется молекулярное сито с размером входных пор 7\AA ; сито с размером пор 10\AA непригодно. С помощью каталитически инертных Ва- и К-ионных форм цеолита марки 13 \AA (разновидность NaX) можно извлекать олефины из различных смесей в паровой фазе, например, очищать от них каталитический газойль и другие фракции [10].

1.3 Регенерация цеолитных адсорбентов

В каждом отдельном случае подбирают такие условия процесса десорбции адсорбата, которые обеспечивали бы полное восстановление адсорбционных свойств цеолитного адсорбента. Эффективность дальнейшего использования адсорбента зависит от степени полноты десорбции адсорбата.

Часто применяется ступенчатая регенерация цеолитов; в то время как в одном адсорбере происходит адсорбция, в другом адсорбент очищается, т. е. осуществляется десорбция. Если в порах адсорбента откладываются углеродистые отложения, периодически проводят его окислительную регенерацию [35, 36].

В работе [37] описаны две типовые схемы регенерации цеолитных адсорбентов, осуществляемые путем наружного и внутреннего обогрева адсорбера.

В последнее время широко практикуется обработка отработанного адсорбента водой, которая как полярное вещество удерживается в полостях цеолита и тем самым легко вытесняет многие адсорбированные им вещества [38].

Большое внимание уделяется усовершенствованию выпускных форм цеолитов. Разрабатываются специальные способы гранулирования для создания непылящих и легко распадающихся в воде агломератов тонкодисперсного цеолита NaA-компонента моющих средств. В качестве второй товарной формы цеолита NaA для СМС применяются концентрированные водные суспензии, стабилизированные определенными добавками и пригодные для перевозки в цистернах и перекачки насосами [39].

Интенсивно ведутся исследования по использованию цеолитов в области охраны окружающей среды (при очистке выхлопных газов от окислов азота, сернистых соединений и окиси углерода, а также при удалении из воды катионов жесткости, железа и аммония). В этих процессах перспективными являются природные цеолиты типов клиноптилолита и морденита [40, 41].

Таблица 1.5 – Высокосиликатные молекулярные сита, используемые в качестве адсорбентов

| Шифр | Цеолит | Размер пор, Å | Химический состав | Области применения |
|-----------------|---|---------------|---|---|
| AW-500 | Шабазит | ~4,7 | Предположительно природные минералы | Осушка природного газа, содержащего 25% H ₂ S и 5% CO ₂ ; Осушка водорода риформинга, содержащего 0,0025% HCl; Осушка и очистка кислых жидкостей (pH~2,5) и газов (преимущество — поры малого размера, не адсорбирует тяжелые углеводороды) |
| AW-300 | Морденит | 4,0 | - | Кислотостойкие адсорбенты (концентрированная азотная кислота) |
| Zelon | Разновидности синтез. модифицированного морденита под шифрами 100, 200, 900 | 7,0-10,0 | Натриевые и кислотные формы | Адсорбенты для обезвоживания или очистки газов и жидкостей (окислы азота и серы, воздух; водород риформинга; хлор; природный газ; хлорированные углеводороды; органические кислоты; растворители и др.) |
| ZK-5 | - | 5,0 | По параметру решетки a= 18,72Å | Кислотостойкий адсорбент, осушитель кислых газов |
| Z-14 | 13A (шифр) | 8-10 | Аналог NaX | Ловушка для меркаптанов; адсорбент для газов CO и CO ₂ |
| Эринит, или «Т» | KNa-эрионит | 5,5 | (KNa) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6,3-6,9SiO ₂ ·5-6 H ₂ O | Адсорбент гелия. Применяется в сверхвакуумной технике |
| Клиноптилолит | NaK-клиноптилолит | 4,0 | (Na, K, Ca) O·Al ₂ O ₃ ·10,8 | Адсорбент катиона ¹³⁷ Cs из сточных радиоактивных вод и аммиака из сточных вод |
| Морденит | Na-морденит H-морденит | 4.0 7.0 | Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·9-10SiO ₂ ·4H ₂ O То же H-формы | Лучший ионообменник в среде с pH от 12 до <0,1 Каталитический адсорбент для окисления NO в NO ₂ с последующим получением HNO ₃ |

1.4 Изучение физико-химических и сорбционных свойств цеолитов

Для изучения строения и химии поверхности, а также для исследования теоретических и прикладных вопросов адсорбции и катализа на цеолитах используются различные методы. Особое распространение имеют спектральные методы, позволяющие получить ценную информацию о структуре и свойствах носителей и их активных центрах. Для исследования строения и химических свойств (алюмо) силикатов и цеолитов различного состава применяют метод ЯМР на ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al , ^{29}Si и других ядрах [42-46]. Представлены результаты по силицированию их с помощью SiH_4 , Si_2H_6 и $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Рассмотрены вопросы структуры и свойств цеолитов с описанием основных методов получения. Показано, что для определения возможности использования их для сорбции и разделения различных органических и неорганических молекул необходимо проводить оценку пористой структуры минералов и отношения $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [47].

Разведанные в Казахстане месторождения природных цеолитов определяют интенсивное развитие исследований в различных областях их использования. Исследование фазового и химического состава цеолитовых туфов Чанханайского и Тайжургенского месторождений показало возможность применения казахстанских цеолитов в качестве катализаторов нефтепереработки. В результате проведенных исследований установлено, что цеолитовый туф Чанханайского месторождения содержит до 70% основного продукта пластинчатой формы с высоким соотношением оксидов кремния и алюминия (гейландит-клиноптилолит) и средней термоустойчивостью, которую можно повысить, применяя обработку кислотами. При этом выявлено, что при модификации 1.5 и 2.0 Н соляной кислотой в течение 6 часов при температуре 96-98 $^{\circ}\text{C}$ клиноптилолит подвергается декатионированию и деалюминированию без заметного разрушения кристаллической решетки. Повышение силикатного модуля указывает на появление активных кислотных центров. Подтверждена зависимость физико-химических свойств клиноптилолита от его минералогического и химического состава, способа модифицирования, условий обработки, природы и количественного сочетания катионов, локализованных по внутрикристаллическим позициям [48].

Общая кислотность высококремнистого цеолита и распределение кислотных центров по силе зависят от условий приготовления его водородной формы. Обработка Na-формы алюмосиликата слабым раствором соляной кислоты позволяет снизить концентрацию слабокислотных центров. Модифицирование его цинкзамещенной формы диоксидом углерода существенно увеличивает концентрацию сильнокислотных центров. Установлено, что на поверхности модернита существуют электроноакцепторные центры, а после обработки раствором хлористого аммония

появляются дополнительно протоно-донорные кислотные центры. Исследовано влияние на разделительные свойства морденита и клиноптилолита, условий кислотной обработки, степени катионного модифицирования солями Ag(II) и Cu(II). Использование 0.25 и 2 Н растворов HCl в качестве модификаторов приводит к возрастанию концентрации апротонных кислотных центров на поверхности, а после обработки 12 Н кислотой их уменьшению [49-51].

Количество кислотных центров на поверхности цеолита типа Na предлагается увеличить за счет обработки лимонной кислотой. При этом сила кислотности уменьшается, а общее количество Льюисовских центров не изменяется [52, 53]. Продемонстрирована возможность получения таким путем термически более стабильных цеолитных образцов с большим отношением Si/Al, при этом существенное влияние на модифицирование оказывает значение pH и количество лимонной кислоты [54].

Изучен процесс декатионирования природного цеолита при модифицировании его растворами хлористого аммония в зависимости от температуры обработки, концентрации раствора, соотношения фаз, фракционного состава минерала. Составлена математическая модель процесса модифицирования [55].

Цеолиты как адсорбенты, обладающие рядом структурных и физико-химических особенностей способные к осуществлению специфического взаимодействия с различными соединениями, привлекают пристальное внимание. Рассмотрены вопросы их применения в качестве селективных адсорбентов, а также технологические процессы, использующие адсорбционные свойства последних (осушение газов, разделение линейных и циклических углеводородов, воздуха и др.). Приводится обзор существующих процессов «Сорбекс», а также требования для выбора промышленных адсорбентов и возможные области их применения [56].

Адсорбция различных молекул цеолитами сопровождается их взаимодействием с сильно неоднородным внутренним полем его каналов. Кроме того, по мере заполнения узких каналов, адсорбированные молекулы сложным образом взаимодействуют друг с другом.

На базе активных углей, цеолитов с применением соответствующих добавок могут быть изготовлены сорбенты, селективно поглощающие определенные виды газов (пропан и пропилен), паров диметилового эфира и хлористого метила, H₂S из газовой фазы. Выявлено, что наибольшую адсорбционную способность и наилучшую восстановительную активность по SO₂ имеет модифицированная форма клиноптилолита, полученная обработкой исходного образца 0.1 Н раствором NH₄NO₂. Обоснована необходимость организации промышленного производства модифицированных природных цеолитов как заменителей применяемых в настоящее время на газоперерабатывающих заводах искусственных сорбентов [56-58].

Снятие изотермы адсорбции в статических условиях и дериватограммы показало, что модификация цеолита ионами переходных металлов существенно отражается на их сорбционных свойствах по парам воды. Изменение влагоемкости модифицированных сорбентов находится в соответствии с энергией образования аква-комплексов металлов. Отмечено селективное влияние преадсорбированной воды на процесс сорбции уксусной кислоты и толуола из их бинарного раствора на цеолите типа NaX и обсужден механизм процесса [59].

Рассмотрены [60, 61] ионообменные и адсорбционные свойства промышленно-важных природных цеолитов. Показана эффективность кристаллохимического принципа избирательности для прогнозирования селективности минеральных сорбентов к крупноразмерным катионам. Проведена сравнительная оценка ионообменной способности гейландита и клиноптилолита, обладающих сходным строением алюмокремниевого каркаса. На основании данных о степенях замещения катионов калия, натрия и кальция во всех полученных катионных формах определены ориентировочные ряды селективности.

Одним из способов химической модификации клиноптилолита является катионный обмен с использованием водных растворов различных неорганических солей (хлористый аммоний, хлорное железо, углекислый калий). Установлено, что NH_4 -форма исходного минерального сорбента в отличие от Na- и H-форм проявляет некоторую избирательность к ионам ртути из растворов. Поглощение фосфатного аниона из раствора KH_2PO_4 начинается только после предварительной обработки катионообменных цеолитов (клиноптилолит, морденит, Ц-А, Ц-Х) и существенно зависит от природы катиона и pH раствора. В контактных условиях извлекают ионы аммония филлипситом, полученным на основе природных алюмосиликатов и клиноптилолитом, содержащим катионы K^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} . Сравнение ионообменных характеристик и избирательности клиноптилолита и итальянского филлипсита по отношению к различным модельным и реальным сточным водам, содержащим аммиак, показало, что емкость последнего немного ниже, чем у клиноптилолита [62].

Селективность природного цеолита - клиноптилолита по отношению к ионам тяжелых и переходных металлов определяет перспективность его использования для извлечения этих металлов из водных растворов, промышленных сбросовых вод и питьевой воды. Представлены результаты сравнительного исследования сорбции ионов тяжелых металлов на исходном и модифицированном соединениями на основе фосфатов титана клиноптилолитах. С использованием ИК - спектров и данных РЭС предпринята попытка объяснить характер модифицирующего действия добавки [63].

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов используют

сорбенты на основе цеолитсодержащих пород и гуминовых кислот бурого угля и торфа, Na-форму филлипсита и клиноптилолит. Получено хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Обнаружено, что добавление этилендиамина в раствор вызывает усиление сорбции ионов кобальта на цеолите У, дегидратированном при 150⁰С или 600⁰С. Показано, что наличие в растворе ионов Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, практически не мешают извлечению ионов Ag⁺ на образцах вермикулита и клиноптилолита в Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, Са-формах, в то время как в присутствии других щелочноземельных ионов величина сорбции на природных сорбентах уменьшается [64].

Природные и синтетические цеолиты, являющиеся хорошими ионообменными материалами, проявляют определенную избирательность к крупным катионам щелочных и щелочноземельных металлов, к катионам ряда тяжелых из растворов. Для разработки способов извлечения этих ионов из растворов и для успешного разделения смесей ионов определяют равновесные характеристики (емкость поглощения, коэффициент распределения, константа ионообменного равновесия и т.д.) [65].

Важное значение имеет использование цеолитов для очистки водных сред от различных радионуклидов, прежде всего, от долгоживущих и опасных (токсичных) радиоактивных изотопов - ⁹⁰Sr, ¹³²CS, ²²⁶Ra, требования к ПДК которых наиболее жесткие (⁹⁰Sr=45Б к/л, ¹³²CS=2800Б к/л, для урана 1.8*10⁻³ г/л). Проведено сравнение образцов природных клиноптилолитов бывшего СССР и Болгарии с целью выбора лучших образцов для сорбции стронция в любой исходной катионной форме по законам диффузионной кинетики. Скорость обмена в Na⁺ - форме выше, чем в NH₄⁺ - форме. Исследования показали принципиальную возможность применения природных неорганических сорбентов для извлечения из технологических вод ионов ⁹⁰Sr, ¹³²CS, ⁸⁵Rb. Зависимость поглощения радиоизотопов цеолитами от pH и концентрации ионов натрия показало, что наилучшая сорбция ¹³⁷CS наблюдается для клиноптилолита при pH 4.5-5.0 в 0.1 М NaNO₃. При pH 4.5-8.0 зафиксировано высокое поглощение 90%. Рассчитаны динамические характеристики процесса извлечения ¹³⁷CS сорбентом на основе цеолите NaX и Cu₂[FeCN₆]. Композиты из природных цеолитов и красно шлама представляют интерес для одновременной и эффективной очистки водных сред от ⁹⁰Sr и ¹³²CS [42-45].

В кратком обзоре [41] рассматриваются результаты изучения некоторых аспектов распространения радионуклидов в окружающей среде и создания эффективных технологий очистки радиоактивно - загрязненных вод природными сорбентами (монтмориллонит, цеолит). Описаны подходы к расчету габаритов и режимов работы любого ионообменного фильтра, обеспечивающие заданную глубину очистки и нужную производительность. Получены данные, которые могут быть положены в основу оптимизации

процесса очистки питьевой воды от некоторых нормируемых элементов на крупных водоочистных сооружениях с помощью природного клиноптилолита. Предложен способ очистки сточных вод от аминов сорбцией на природных цеолитах. Технология способа заключается в фильтровании стоков через слой сорбента, предварительно обработанного 1% раствором соляной кислоты. Степень очистки составляет 99%.

Для обессеривания сырого бензола лучше всего использовать образцы клиноптилолита, обогащенные никелем и промытые соляной кислотой (степень обессеривания соответственно 88-92 и 82-89%). Кислотная обработка повышает величину адсорбции с 7.3 до 16.7 мг/г при возрастании отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в адсорбенте от 8.9 до 54.1. Использование цеолита Чанхайского месторождения, на 80% состоящего из клиноптилолита для демеркаптонизации углеводородного сырья показало, что природа модифицирующего обменного катиона оказывает существенное влияние на адсорбционную активность минерала [66].

Из приведенного литературного обзора следует, что в области исследования структуры и свойств цеолитов достигнуты большие успехи. Это позволяет решать теоретические и прикладные вопросы адсорбции и катализа на них, используя различные физико-химические методы. Специфические и уникальные свойства таких минеральных носителей, возможность модификации их веществами различной природы стимулируют развитие дальнейших исследований, направленных на решение целого ряда важных вопросов технологии и охраны окружающей страны.

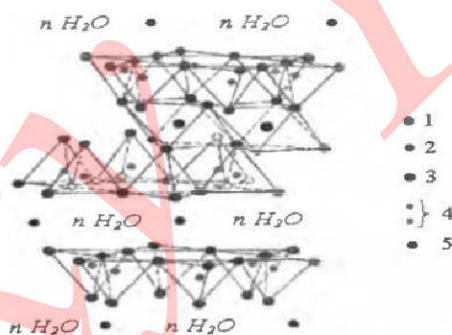


Рисунок 1.4. Схематическое изображение структуры монтмориллонита
1-кислород; 2-гидроксил; 3-алюминий, железо, магний; 4-кремний (иногда -алюминий); 5-обменные катионы Me^+ (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

1.5 Структурные и сорбционные характеристики природного и активированного образцов бентонита

Исследование дисперсных слоистых силикатов ИК-спектроскопией, рентгено-, электронографически и другими современными методами анализа

позволило исследователям выяснить основные принципы построения кристаллической решетки и установить их состав и ряд особенностей в их структуре [50] .

Глинистые минералы представляют собой кристаллические образования кремнекислородных и алюмокислородных октаэдров, которые, сочленяясь друг с другом, образуют слои (рисунок 1.4) . Каждый ион кремния в последних находится в центре тетраэдра , по углам которого располагаются четыре иона кислорода и два иона гидроксила. В некоторых случаях (например, в каолините) атомы кремния связаны не с атомами кислорода, а с гидроксильными группами. Осуществление химической связи между слоями кремнекислородных тетраэдров и слоями алюмокислородных октаэдров приводит к образованию слоистой структуры, которая характерна для глинистых минералов. Если один кремнекислородный слой соединяется с одним алюмокислородным слоем, то получается решетка каолинита; при сочетании одного алюмокислородного слоя с двумя кремнекислородными слоями образуется монтмориллонит (ММТ). Элементарный пакет этого минерала толщиной 9,2-9,4Å состоит из сетки Al- и Mg-кислородногидроксильных октаэдров, заключенной между двумя сетками кремнийкислородных тетраэдров. В кристаллической решетке глинистых минералов возможны изоморфные замещения: в полостях кислородного октаэдра вместо атома алюминия могут находиться атомы магния, железа, цинка и др.; в кислородном тетраэдре атомы кремния могут быть замещены на атомы алюминия и фосфора. В результате этого в слоях может реализоваться состояние с дефицитом положительных зарядов, который компенсируется катионами, заполняющими межслоевые пространства (обычно Na^+ или Ca^{2+}). На сорбционную способность глин влияет природа их обменного комплекса, Замещая одни ионы на другие можно целенаправленно изменять свойства поверхности природных минеральных сорбентов. Большой интерес представляет исследование влияния роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии. При обработке природных минеральных сорбентов теми или иными способами Можно изменить химическую природу поверхности и пористую структуру минералов. Установлено, что при этом изменяется состав и количество катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на поверхности бентонита. Происходит замещение обменоспособных катионов (K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^{2+} и др.) на ионы водорода активирующей кислоты. В результате этого последние, с одной стороны, занимают обменные положения, с другой стороны, проникая в глубь структуры, атакуют связь Me -O (где Me - Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}) во фрагменте Me - O -Si. Связь Me -O разрывается, и металл переходит в обменное положение. Поскольку катионы Al^{3+} являются более сильными, чем Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , они вытесняют последние с обменных позиций и вместе с ионами водорода создают

обменную кислотность ($H^+ + Al^{3+}$) поверхности образца. Таким образом, расширяется спектр активных центров, появляются обменные кислотные центры, свободные силанольные группы могут образовывать ионы поликремниевых, полиалюмокремниевых кислот [54]. Кроме того, при кислотной активации бентонитов частично разрушается кристаллическая решетка ММТ, разлагаются примеси (карбонаты) и высвобождается силикагель, который увеличивает площадь активной поверхности, создается более благоприятное для взаимодействия реагирующих веществ расположение активных центров, увеличивается удельная поверхность глин и пористость. Вследствие превращения мелких пор в поры большего размера активированные глины обладают более однородной пористой структурой по сравнению с природными формами. При этом часть окиси кремния после активации находится в свободном гидратированном состоянии, равномерно распределенной по всей массе активированного образца, что в последствии надо полагать, и обуславливает изменение пористой структуры в сторону повышения пористости. Методом ЯМР ^{27}Al нами показаны структурные различия в исходном и кислотоактивированном образцах бентонита Монракского месторождения, основным породообразующим минералом которого является ММТ (рисунок 1.5). Спектр природного минерала имеет сигнал с химическим сдвигом $\delta=3$ м.д. от ионов алюминия, находящихся в шестерной координации по кислороду ($Al^{VI}(OH)_4O_2$). В спектре активированного бентонита появляется сигнал $\delta=65$, присущий Al^{3+} в тетраэдрических позициях, что указывает на перестройку октаэдрического слоя, сопровождающуюся снижением первоначальной шестерной до четверной $Al^{VI}O_{4\Box}$ координации, где \Box означает вакансию, связанную с потерей лиганда. Кислотная активация приводит также к появлению новых сигналов с $\delta=20$ и $\delta=35$ м.д. Первый из них обусловлен происходящим при активации dealминированием минерала и тем самым появлением аморфного алюминия, второй может быть отнесен к промежуточному, весьма искаженному пятикоординированному состоянию алюминия. Таким образом, кислотная активация в предлагаемых условиях приводит к изменению окружения Al^{3+} от октаэдрической до тетраэдрической координации, сопровождающемуся фиксацией заметных количеств ионов алюминия в пятикоординированном состоянии. Т.е. в случае структур, обладающих высокой дефектностью (ММТ), вызывать в достаточно мягких условиях изменения в локальном окружении ионов [44-47].

Кремнекислородные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, что обуславливает слабую связь между ними, в направлении кристаллографической оси С. Поэтому полярные молекулы легко проникают между пакетами кристаллической решетки ММТ, раздвигая последние на большие или меньшие расстояния в зависимости от количества поглощенного вещества. Активация

таких минералов происходит как с внешней, так и с внутренней поверхности кристалла, что существенно ускоряет процесс, в итоге результативность.

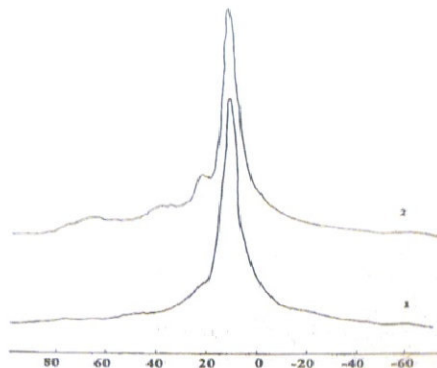


Рисунок 1.5 - Спектры ЯМР ^{27}Al природного (1) и активированного (2) бентонита

Химический состав, состав обменных катионов природного и кислотоактивированного образцов бентонита представлены в таблице 1.6. Когда бентониты содержат больше двухвалентных обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (активированный образец), они имеют большее количество активных центров на поверхности частиц, по которым осуществляется водородная связь дисперсной фазы с дисперсной средой. В связи с этим кальциевые бентониты являются лучшими сорбентами в сравнении с натриевыми. Поскольку скорость адсорбционного процесса на таких сорбентах зависит от скорости диффузии вещества в поры, то адсорбционное равновесие для мелкодисперсных сорбентов – бентонитов устанавливается медленно.

Таблица 1.6 Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита

| Обр. | Содержание обменных катионов, мг-экв/100г | | | | | pH вод. вытяжки | $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г | $\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г |
|------|---|-----------------|------------------|---|-------|-----------------|--------------------------------------|--|
| | Na ⁺ | Ca ⁺ | Mg ²⁺ | Обменная кислотность H ⁺ Al ³⁺ | | | | |
| Ест. | 75,4 | 11,70 | 17,33 | - | - | 104,83 | 8.0 | 0,09 |
| Акт. | 0,5 | 2,18 | 7,21 | 0,67 | 53,82 | 64,38 | 3,9 | 0,30 |

Изотерма адсорбции азота активированным сорбентом имеет S-образную форму, которая относится ко второму типу по классификации Брунауэра (рисунок 1.6). Это свидетельствует о содержании в ММТ наряду с

микропорами значительного количества макропор: суммарный объем пор $0.3 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор $0,015 \text{ см}^3/\text{г}$. Характерной особенностью изотермы является совпадение адсорбционной и десорбционной ветвей в области начальных давлений. Лишь после достижения относительного давления $p/p_0 = 0,45$ на ней наблюдается необратимый гистерезис. Самое большое увеличение адсорбции характерно для цикла с конечными значениями $p/p = 0,45-1$. Это указывает на то, что появление новых активных центров в результате кислотной активации бентонита приводит к усилению взаимодействия адсорбат-адсорбент, которое ярко выражено в адсорбционных процессах, сопровождающихся капиллярной конденсацией [48].

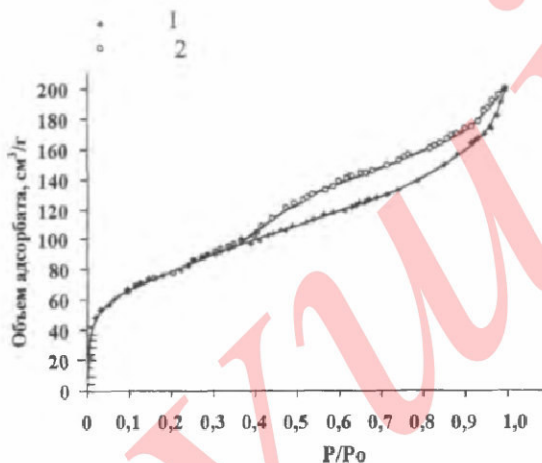


Рисунок 1.6. Изотерма адсорбции азота активированным бентонитом
+ -адсорбция, o – десорбция

Дифференциальный спектр размеров пор в активированном бентоните свидетельствует о его однородной структуре с максимальным диаметром d в области $30-40 \text{ \AA}$. Однако намечается подъем в области $d \sim 20 \text{ \AA}$ (рисунок 1.7).

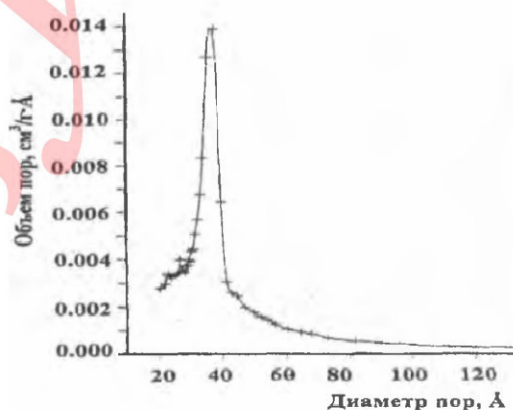


Рисунок 1.7 Кривая распределения объема пор кислотоактивированного бентонита по диаметрам

Адсорбционно-структурные характеристики образцов свидетельствуют (таблица 1.6), что при активации заметно увеличивается общий объем пор и удельная поверхность (от 90 до 265 м²/г), из которой 45 м²/г приходится на поверхность микропор с $d \sim 20 \text{ \AA}$ и 220 м²/г - на поверхность мезопор.

1.6 Вывод из главы

Синтетические цеолиты обладают уникальными адсорбционными свойствами и могут использоваться как катализаторы. Цеолит способен адсорбировать различные вещества в заметных количествах из газов, растворов. Это делает цеолиты незаменимыми в системах глубокой осушки и автономного жизнеобеспечения. Свойства цеолитов позволяют разрабатывать каталитические процессы с высокой селективностью по целевому продукту.

Синтетические цеолиты (осушитель для газов) обычно используют в формованном виде (гранулы, таблетки). Наиболее распространенными являются цеолиты типов А и X, которые в зависимости от катионов, входящих в их состав, обозначаются NaA и CaA, а также NaX и CaX.

Синтетические цеолиты являются непревзойденными осушителями газов, обеспечивая их осушку до точки росы - 80.

Одним из преимуществ синтетических цеолитов перед другими осушителями является их способность поглощать влагу из газов с малым ее содержанием, а так же при высоких температурах.

К другим классам алюмосиликатных систем относятся аморфные (бентонитовые глины). Особенности кристаллохимического строения бентонитов обуславливают наличие на их поверхности ионообменных катионов, достаточно сильно влияющих на физико-химические свойства минералов.

Общими свойствами бентонитовых глин являются дисперсность, адсорбционная способность, набухаемость, связующая способность и другие характеристики. Эффект модификации выражается в повышении вязкости глинистой суспензии за счет дополнительного диспергирования глины, увеличения объема связанной воды, вязкости дисперсионной среды и усиления гелеобразования.

На основании вышесказанного в экспериментальной части данной работы проводились исследования по изучению адсорбционной способности синтетического цеолита CaA, NaX и бентонитовой глины Кынгракского месторождения. С этой целью проводились кислотная активация алюмосиликатных систем с последующим применением их для очистки воды, содержащей ионы цинка и меди.

2 ПРИМЕРЫ ПРАКТИКИ ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ

2.1 Городские системы очистки сточных вод

В работе профессора Деспо-Фатта Кассиноса приведено краткое описание основных процессов очистки сточных вод, а именно, традиционных процессов очистки сточных вод и передовых методов очистки (т.е. мембранная фильтрация, адсорбция активированным углем и современные процессы химического окисления) [67].

Мембранные процессы фильтрации. В последние десятилетия мембранные системы использовались в качестве заменителей вторичных отстойников в ТАИ очистных сооружениях (т.е. мембранные биореакторы - МБР). Таким образом, данный метод позволяет устранить проблемы при фильтровании и дает возможность работать с высокой концентрацией биомассы в биологических реакторах (Alonso и соавт., 2001). Мембранные процессы разделения под давлением включают микрофильтрацию (МФ, молекулярную массу отсечки (ММО) ≥ 300 кДа), ультрафильтрацию (УФ, ММО = 10-300 кДа), нанофильтрацию (НФ, ММО = 300 кДа-300 Да) и обратный осмос (ОО, ММО < 300 Да), которые имеют разные возможности извлечения содержащихся в сточных водах органических веществ. МФ и УФ характеризуются как очень эффективные методы удаления частиц органических веществ, больших коллоидов и бактериальных клеток из сточных вод (Zularisam и др., 2007; Sentana и др., 2009). Поры в МФ и УФ слишком велики для отсеортировки органических веществ с низкими молекулярными массами, в то время как мембраны, используемые в НФ и ОО, имеющие малые размеры пор, эффективно отсеортировывают значительные количества частиц, присутствующих в сточных водах (Lee и др., 2005) [68-69].

Адсорбция с активированным углем. Адсорбция считается хорошо обоснованным процессом для очистки воды и сточных вод, т.к. позволяет извлекать низкие концентрации гидрофобных органических соединений (Chaudhary и др., 2002; Gur-Reznik и др., 2008). Адсорбция с помощью активированного угля (АУ), в гранулированной (ГАУ) или порошкообразной (ПАУ) форме, широко применяется для удаления трудно извлекаемых органических веществ при биологической очистке сточных вод. В принципе неспецифические дисперсионные взаимодействия (например, сила ван-дер-Ваальса и дипольные взаимодействия, ковалентная связь, и т.д.) являются доминирующими механизмами при извлечении органических соединений адсорбцией активированным углем (Aksu и Tunc, 2005). Эффективность адсорбции органических соединений, присутствующих в сточных водах с применением активированного угля, может быть, в значительной степени, изменена рН фактором, температурой и наличием другого рода частиц в

растворе (Aksu и Tunc, 2005) [70].

Передовые процессы химического окисления (ПХО). Все передовые процессы окисления (ППО) характеризуются общей химической особенностью: образование гидроксильных радикалов ($\text{HO}\cdot$), которые могут быстро окислять широкий спектр органических загрязнителей, получая CO_2 и неорганические ионы (Litter, 2005). Во-вторых, для фтора ($E_0 = 3,03 \text{ V}$), $\text{HO}\cdot$ является сильнейшим окислителем с потенциалом 2.80В. Константы скорости для большинства реакций с $\text{HO}\cdot$ в водных растворах, как правило, равно $10^6\text{-}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Andreozzi и др., 1999). Показатель универсальности передовых окислительных процессов увеличивается, благодаря существующим различным способам производства $\text{HO}\cdot$, которые облегчают соблюдение требований конкретного процесса очищения. Наиболее распространенными окислительными процессами, которые широко используются и оцениваются в сфере водоснабжения/ ремедиации сточных вод, являются фотолиз под действием ультрафиолетового (УФ) или солнечного излучения; перекиси водорода (H_2O_2), озона (O_3) и УФ-облучения; гомогенный фотокатализ с Фентон реагентом; гетерогенный фотокатализ с полупроводниковыми материалами (например, TiO_2), электрохимическое окисление, мокрое окисление воздуха и сонолиз [71].

Несмотря на то, что фото-приводы ППО очень эффективны для очистки сточных вод, их эксплуатация в настоящее время стоит довольно дорого. В качестве способа снижения стоимости очистки, научный интерес сосредоточился на фотокаталитические процессы, протекающие с участием солнечного излучения, являющегося возобновляемым источником энергии (Malato и др., 2009) [72-74].

2.2 Технологии очистки питьевой воды и мониторинг качества воды

Коагуляция и флокуляция. Коагуляция является методом увеличения частиц в размере, для упрощения удаления на следующих стадиях очистки. Для коагуляции в основном используются соли соединений окиси железа и алюминия. Значение рН является важным параметром, т.к. оно влияет на химическую классификацию растворенного коагулянта. Следующий шаг заключается в быстром рассеивании коагулянта при интенсивном перемешивании. Целью флокуляции является достижение флокулированного осадка необходимого размера, которого можно будет извлечь. Продолжительность пребывания стоков на очистном сооружении имеет большое значение в регулировании размера флокулированных осадков [75].

Осаждение и флотация. Эти гравитационные базовые процессы направлены на удаление частиц из потока. Процесс оседания происходит от того, что у частиц плотность больше, чем у воды, в результате чего частицы

оседают. А при флотации частицы легче воды, поэтому они остаются на поверхности [76].

Фильтрация. Данный процесс в первую очередь применяется для удаления патогенных веществ и для улучшения степени прозрачности воды. Поток, проходящий через фильтры, обычно контролируется клапанами. Фильтры очищаются обратной промывкой, которые освобождают песочные фильтры медленной фильтрации, с выскабливанием верхнего песчаного слоя [77].

Мембраны могут быть сгруппированы в две основные группы: микрофильтрация/ ультрафильтрация, которые удаляют частицы и микроорганизмы, и нанофильтрация/обратный осмос, которые удаляют растворенное вещество [78].

Для извлечения ионов и других растворенных частиц обычно применяются методы ионного обмена и адсорбции. Задача ионного обмена заключается в притягивании разбавленных ионов к противоположно заряженному носителю, как например, смола и природный цеолит. Основной целью ионного обмена является извлечение кальция и магния - элементы, которые определяют жесткость воды. Использование АУ является наиболее распространенным методом для удаления органических соединений. [79].

2.3 Источники и появление фармацевтических отходов в водной среде

Аналитические методы. Выявление лекарственных препаратов в пробах окружающей среды может быть аналитически сложно из-за низкой концентрации и сложности образца. В настоящее время, газовая хроматография в тандеме с масс-спектрометрией и жидкостная хроматография в тандеме с масс-спектрометрией в сочетании с современными методами извлечения и поглощения являются наиболее часто используемыми методами, обеспечивающими возможность идентификации и количественного определения многих фармацевтических соединений и их метаболитов до нг л^{-1} уровня (Nikolaou и др., 2007) в различных водных образцах.

Процедура подготовки образца является одной из наиболее важных аспектов анализа органических соединений в пробах окружающей среды. Перед тем, как извлечь соединения из образца воды, образец обычно фильтруется для удаления взвешенных веществ, через поры размером в 0,45 мкм. Следующим шагом является экстракция фармацевтических веществ из образца в небольшом объеме растворителя. Были разработаны и оптимизированы различные методы, и наиболее часто встречающимся методом является твердофазная экстракция (ТФЭ). Согласно литературе, очевидно, что наиболее распространенным методом экстракции для очистки фармацевтических препаратов в водных образцах является твердофазная экстракция. Для извлечения лекарственных средств были опробованы различные сорбенты.

Современные аналитические методы для определения следовой концентрации лекарственных препаратов в пробах окружающей среды главным образом основаны на применении газовой хроматографии и жидкостной хроматографии, которые разделяют соединения в очень сложных образцах. Использование передовой жидкостной хроматографии в тандеме с масс-спектрометрией (ЖХ-МС²) для анализа окружающей среды позволило идентифицировать различные группы лекарственных препаратов в различной водной среде [80-82].

2.4 Извлечение фармацевтических препаратов из водных растворов биологическими и передовыми процессами химического окисления

Удаление фармацевтических препаратов при обычном процессе очистки, в основном, зависит от их адсорбции в шлам сточных вод и их разложения или преобразования в ходе очистки активированным илом. Гидролиз также может сыграть роль для некоторых соединений, в то время как не наблюдается фотолиз при очистке сточных вод, из-за низкого воздействия света на соединения. Предполагается, что гидрофобные фармацевтические остатки появляются в шлеме при более высоких концентрациях, чем гидрофильные, потому что они имеют более близкое сходство с твердыми веществами и, следовательно, концентрируются в богатой органическими осадками сточной воде. С другой стороны, фармацевтические препараты, которые являются гидрофильными и обладают высокой устойчивостью к большинству обычных процессов биологической очистки, как предполагается, в основном остаются в водной фазе очищенных стоков [83, 84].

Основными эксплуатационными факторами, которые могут повлиять на биологическое удаление фармацевтических остатков в системе активированного ила, являются Биохимическая Потребность в Кислороде (БПК₅), загрузка взвешенных твердых частиц (ВТЧ), время гидравлического удерживания (ВГУ), время удерживания шлама (ВУШ), соотношение пищевых микроорганизмов (П/М), смешанные жидко-взвешенные твердые частицы (СЖВТЧ), pH и температура (Drewes и др., 2007; Ковалева и др., 2012 г.). Однако, часто эти операционные подробности не приводятся в исследованиях, доступных в литературе, о преобразованиях и транспортировке фармацевтических остатков во время очистки сточных вод. Это представляет из себя главную проблему для сравнения и обсуждения результатов [85].

Оценка работы ПОП по удалению фармацевтических препаратов. ПОП делятся на фотохимические и не фотохимические процессы (Klavarioti и др., 2009). Для окисления многих классов фармацевтических препаратов среди различных ПОП широко и с успехом используются гомогенные и гетерогенные фотокатализаторы из-за своей высокой эффективности образовывать

гидроксильные радикалы при разложении перекиси водорода (H_2O_2) двухвалентным железом (Fe^{2+}) в кислой среде и активацией полупроводника (например, TiO_2) с облучением света, соответственно.

Другие процессы, которые были использованы, включают фотолиз под действием ультрафиолета (УФ) или солнечного излучения в сочетании с H_2O_2 , озоном (O_3) и УФ облучением. Ультразвуковое облучение (или сонолиз), электролиз и окисление необработанного воздуха являются относительно новыми процессами в очистке сточных вод [86].

2.5 Потенциальные последствия, связанные с повторным использованием сточных вод в сельском хозяйстве

Состав растворенных органических веществ. РОВ присутствуют в биологически очищенных сточных водах. Растворимые органические продукты (РОП) являются соединениями микробного происхождения, и было обнаружено, что они содержат большую часть потока растворенного органического углерода (РОУ) (Shon и др., 2013).

Состав ПОВ сильно зависит от его происхождения, климатических условий и биогеохимических циклов окружающей среды (Fabris и др., 2008).

Следовые (микро) уровни синтетических органических соединений: это микро загрязняющие вещества, которые содержатся в очищенных сточных водах [87, 88].

Здесь следует отметить, что РОВ также содержат различные тяжелые металлы (например, Cd, Co, Ni, Cr, Pb), которые могут накапливаться в почве через повторное использование сточных вод, в конечном счете, влияя на рост растений, на здоровье человека и животных и на качество окружающей среды (Фатта-Кассинос и др., 2011).

По имеющимся данным, РОВ оказывают двойственный и противоречивый эффект на различные водные организмы (Bejarano и др., 2005):

(i) РОВ содержат множество лиганд, которые способствуют связыванию неорганических и органических загрязняющих веществ, таким образом, потенциально снижая их биоаккумуляцию подверженных организмов

(ii) РОВ могут накапливаться на биологических поверхностях и влиять на микроорганизмы

Какой эффект преобладает в реальных условиях окружающей среды зависит от физико-химических характеристик РОВ и функциональной структуры различных биологических видов, а также от условий воздействия (Sanchez-Marin и др., 2011).

В целом, по отношению к экологическим рискам, связанным с РОВ, был оказан небольшой интерес, поскольку все исследования были посвящены

конкретным загрязняющим микро веществам, присутствующим в очищенных сточных водах (например, фармацевтические препараты, тяжелые металлы и т.д.) [89].

По результатам их исследования была выявлена необходимость в третичной очистке до повторного использования сточных вод в сельском хозяйстве, в целях предотвращения токсического действия на экосистемы. В анализе Калавроузиотисом и др. (2013) авторы подчеркнули необходимость начинания интенсивных исследований по эффективным стратегиям повторного использования сточных вод относительно наличия тяжелых металлов и ксенобиотиков в очищенных сточных водах, чтобы соответствовать будущим потребностям высококачественных стоков для неограниченного использования [90].

2.6 Способы очистки производственных сточных вод

Загрязненная производственная сточная вода в связи с природой различных примесей делятся на 3 главные группы:

- по содержанию неорганических (минеральных) примесей
- по содержанию органических примесей
- по содержанию неорганических и органических загрязняющих примесей.

Производственная сточная вода также классифицируются по ее фазовому состоянию [91]:

Первая группа – это грубодисперсные примеси, которые не растворяются в воде и эффективно извлекаются процессами гравитационной силы;

Вторая группа – это вещества с коллоидной степенью дисперсности, т.е. $R < 0,1$ мкм, очищаемые флотацией, седиментацией, коагуляцией и фильтрацией

Третья группа - вещества с молекулярной степенью дисперсности $R < 0,01$ мкм, очищаемые сорбцией активированного угля

Четвертая группа - ионные растворы $R < 0,001$ мкм, которые очищаются обессоливанием и реагентным путем.

Каждому виду производства специфичен свой состав сточных вод. Так, например, на предприятии, производящем печатные платы, в сточных водах будут присутствовать ионы тяжелых и цветных металлов, однако в стоках не будет нефтепродуктов и масел. И, наоборот, на нефтеперерабатывающем предприятии в стоках будут содержаться фенолы, нефтепродукты и ряд металлов [92, 93].

Выбор оптимальных технологических схем очистки воды достаточно сложная задача, что обусловлено преимущественным многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями, предъявленными к качеству очистки воды (Правила, 2009, 2012).

Примеры методов очистки промышленных сточных вод разных производств. Очистка сточных вод фармацевтического производства достигается применением физико-химических методов: ионный обмен, обратный осмос, электродиализ. Для обработки осадков таких очистных сооружений применяют флотаторы, песчаные фильтры, установки для обезвоживания (центрифуги) и обеззараживания. В АО «Химфарм», находящегося в г.Шымкенте (Казахстан), для очистки сточных вод используются физико-химические методы очистки [90].

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов применяют механические, физико-химические, химические и биологические методы. Из механических практическое значение имеют отстаивание, центрифугирование и фильтрование; из физико-механических – флотация, коагуляция и сорбция; из химических – хлорирование и озонирование [94].

2.7 Электрохимические методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Электроочистные сооружения достаточно компактны (относительно пространственного требования) и эффективны относительно удаления загрязнителей (Жылысбаева А. и др., 2008), хорошо поддаются автоматизации и могут компоноваться с другими методами и оборудованями. Основными общими областями применения электрохимических методов являются очистка сбросных вод и обезвоживание осадков [95].

Одним из перспективных способов извлечения металлов из сточных вод является электролиз с использованием объемно-пористых электродов с высокоразвитой поверхностью. Использование таких электродов примечательно тем, что их капитальные и эксплуатационные затраты минимальны, процессы практически безреагентны.

Извлечения ионов металла из сточных вод на кусковых электродах. В ранних работах Жылысбаевой А.Н., Баешова А.Б. (2008); Нурдиллаевой Р.Н. и др. (2010), и Жылысбаевой А.Н. и др. (2012) были описаны результаты опытов извлечения свинца на кусковых электродах из отработанных растворов с большим и малым содержанием ионов металла. Были показаны влияния различных электрохимических параметров на процесс восстановления ионов свинца (II) на кусковых электродах и установлены оптимальные условия, такие как $i=125-175\text{A}/\text{m}^2$; $V=125-175\text{ мл}/\text{час}$; $\delta=0.5\text{ см}$; $l=0.1\text{ см}$ в лабораторных условиях. В этих условиях степень извлечения свинца из раствора достигла 99.4%. Дальнейшие работы показали, что степень извлечения свинца из содержащих свинец растворов можно довести до 99.9% пропуская их через несколько таких электродов. На рисунке 2.1 предложена принципиальная схема извлечения ионов металла катодном восстановлением из отработанных

растворов на кусковых электродах [96].

Жылысбаева и др. (2012) проводили модельные испытания по электрохимической очистке подземной шахтной воды от ионов тяжелых металлов с акцентом на свинец. Посредством планового наблюдения отмечено варьирование содержания свинца в шахтных водах, к тому же концентрация превышала предельно допустимую норму [ПДК (Правила, 2012)]. Шахтные (рудничные) воды полиметаллических месторождений загрязнены взвешенными веществами (частицы породы, шлаковые и илистые отходы), минеральными солями (хлориды, сульфаты), а также ионами тяжелых металлов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , во много раз превышающих ПДК (Санитарные правила, 2012). Согласно стандарту ПДК для свинца в воде составляет 0,03 мг/л, а в шахтных водах концентрация свинца составляла 0,08-0,1 мг/л [97, 98].

Опыты проводились Жылысбаевой и др. (2012) в проточном режиме в электролитической ячейке, где катодом является графит, анодом – кусковые железные электроды (рисунок 2.1). Кусковые железные электроды изготовлены из пластинок размерами: ширина 0,5 см, толщина 0,1мм, длина 0,25-1,5см. Материал катода предварительно очищался разбавленным раствором HNO_3 и тщательно промывался дистиллированной водой. Шахтная вода, содержащая ионы свинца, пропускается с определенной скоростью через кусковой электрод. Объем воды, пропущенной через электролизную установку - 10 л/час. Сила тока в цепи 1.5-2.0 А, ионы металла уменьшаются в пользу образования металла на катоде [99, 100].

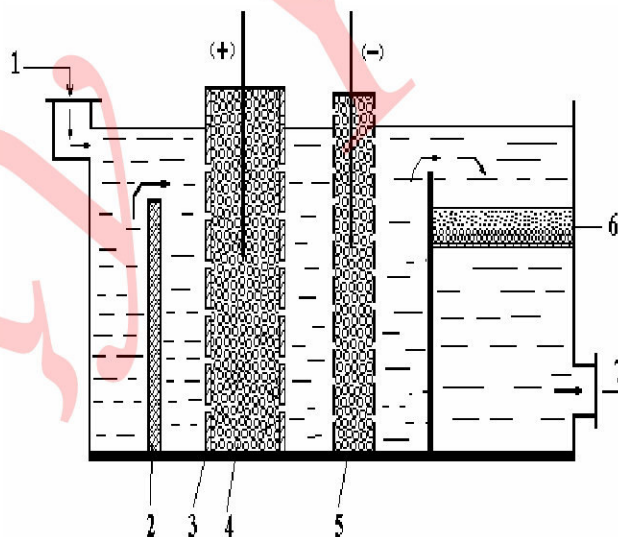


Рисунок 4.8.3. Схема электролизера для очистки подземной шахтной воды от ионов тяжелых металлов. 1 - Подача неочищенной воды; 2 - водостойкая перегородка для регулирования скорости протока воды; 3 - водопроницаемая перегородка; 4 - кусковой железный анод; 5 - катод; 6 - песчаный фильтр; 7 - слив очищенной воды.

Решение проблем очистки подземной шахтной воды от ионов тяжелых металлов электрохимическим методом. Многие годы градообразующим предприятием был ныне не действующий АО «Ачполиметалл». Эти огромные залежи полиметаллических руд известны как месторождения полиметаллических руд «Миргалимсай». Разработка месторождения «Миргалимсай» была существенно затруднена сложными гидрогеологическими условиями. Кабинет Министров Республики Казахстан в 1994 году принял решение о подготовке проекта консервации рудников Миргалимсайского месторождения. Однако в 1998г. вследствие резкого ограничения подачи электроэнергии на шахтный водоотлив и прекращением работы насосных станции произошло неконтролируемое затопление рудников. Шахтная сточная вода, а также хвостохранилища отходов рудника Миргалимсай, - бывшего комбината «Ачполиметалл» в г.Кентау, загрязняя окружающую среду тяжелыми металлами, породила особую экологическую проблему в регионе г.г. Кентау и Туркестан в Казахстане [101].

По данным Утепбергенова Л.М. (2006) в подземной шахтной воде рудника «Миргалимсай» в отдельных случаях имеет место незначительный проскок свинца, никеля: $Pb=0,06-0,1$ мг/л, $Ni=0,13-0,2$ мг/л при ПДК по свинцу $-0,03$ мг/л, никелю $-0,1$ мг/л (санитарные правила, 2012).

Проблема очистки подземной воды рудника Миргалимсай может быть решена с применением простого и удобного в эксплуатации, безреагентного и экономически выгодного электрохимического метода [102].

2.8 Вывод из главы

1. Основными методами очистки сточных вод в городской системе являются мембранная фильтрация, адсорбция активированным углем и современные процессы химического окисления.
2. В технологии очистки используются методы коагуляции, флотации.
3. Извлечение отходов из водных растворов, используемых в фармацевтической промышленности, проводятся методами биологического и химического окисления.
4. Рассмотрены эффекты, связанные с РОВ и повторным использованием сточных вод в сельском хозяйстве.
5. Приведена классификация сточных вод по фазовому состоянию и рассмотрены оптимальные технологии и схемы очистки производственных сточных вод.
6. Рассмотрены электрохимические методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.
7. Изучены новые разработки практики управления водными ресурсами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

3.1 Характеристика целевых и исходных веществ (сырья)

В качестве адсорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов использовались природные и синтетические цеолиты, характеристики которых приведены в таблицах 3.1 и 3.2

Таблица 3.1. Природный цеолит Чанканайского месторождения РК (АО «Рыстас»)

| Основные показатели (*) | Характеристика |
|--|-------------------|
| Внешний вид | Красно-коричневый |
| Массовая доля цеолита, % | 70 |
| Минеральная форма цеолита | Клиноптилотит |
| Сопутствующие минералы (%) | 24 |
| Химический состав (%): | |
| SiO ₂ | 60 |
| Al ₂ O ₃ | 14,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.40 |
| K ₂ O | 0.66 |
| Na ₂ O | 0.61 |
| MnO ₂ | 0.199 |
| CaO | 0.13 |
| TiO ₂ | 0.07 |
| MgO | 0.0 |
| Отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 4.0 ÷ 5.28 |
| Кислотоустойчивость, % | 80 - 87 |
| Насыпная плотность, г/см ³ | 1.17 - 1.32 |
| Механическая прочность на раздавливание, кг/см ³ | 150 - 220 |
| Водостойкость, % | 99 |
| Истираемость, % | 0.07 - 2.50 |
| Динамическая влагоемкость, % | 4.2 - 5.3 |
| Статистическая влагоемкость при P/P _s =0.1 см ³ /г | 3.50 - 7.97 |
| Общая пористость по воде, % | 25 - 28 |
| Вредные примеси (As, Pb, Cl, F, Hg) в сумме, % | 0.02 - 0.03 |
| Точка росы, К | 298 - 301 |

(*) Результаты ЦНИИ ГЕОЛНЕРУД ЦХЛ ПГО «ЮжКазгеология»

Месторождение Чанканай расположено в Гвардейском районе Алматинской области, в 25 км к юго-востоку от ж.-д. станции Сарыозек и в 5 км на юго-восток от Чанканайской РТС, в 1 км от асфальтированной дороги. Район экономически освоен. Открыто в 1990 г. Алтынэмельской партией. Изучалось А.В.Морозовым в 1994 г. Месторождение приурочено к Сарыозекскому брахисинклинию. Оруденение представлено горизонтально залегающей залежью цеолитов, не оконтуренной по длине и ширине. Средняя ее мощность 25 м. Глубина залегания кровли от 0 до 25 м. Химический состав руд, %: SiO_2 - 50-62, TiO_2 - 0,3, Al_2O_3 - 12-16, Fe_2O_3 - 3,1-4,0, CaO - 1,4-1,9, MnO - 0,1, Na_2O - 0,1-1,4, K_2O - 5-5,5. Минеральный состав цеолитовых руд: клиноптилолит, ломонтит, анальцим. Содержание цеолитов - 15-90%. Обработка открытым способом при максимальной глубине отработки 20 м проводится с 1996 г. АО «Рыстас». Условия залегания цеолитов, форма тела, большая мощность, незначительная глубина и объем вскрыши весьма благоприятны. Обводненность отсутствует. Перспективы месторождения весьма значительны за счет перевода запасов в более высокие категории, доразведки флангов и перспективных рудопроявлений вблизи месторождения. На рисунке 3.1 показана карта месторождения Чанканай по Е.П. Мамонову [103].



Рис 3.1 Карта месторождения Чанканай по Е.П. Мамонову

Таблица 3.2 Характеристика порошкообразных цеолитов (Россия)

| Показатели | NaY/1/ | NaY/2/ | NaY/3/ | CaY |
|---|------------|--------|--------|------|
| Тип цеолита | Фожазит | | | |
| Адсорбционная емкость по парам н - гептана при 293К и относительном давлении P/P _g =0.1 см ³ /г | 0.28 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |
| Удельная теплота смачивания водой, кал/г | 75 | 81 | 75 | 71 |
| Степень обмена иона натрия на другие катионы, % | - | - | - | 30 |
| Мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 4.2 | 4.7 | 5.25 | 4.3 |
| Плотность, кг/л | 1.91 | 1.92 | 1.92 | 1.91 |
| Система каналов | Трехмерная | | | |
| Диаметр входного окна, Å | 8.1 | 8.1 | 8.1 | 8.0 |

На территории Казахстана находятся значительные запасы бентонитовых глин, крупные месторождения которых находятся в Западном Казахстане (Кызыл - Жарское), в Восточном Казахстане (Манракское), в Южном Казахстане (Кынгракское) [104].

Бентонитовые глины хорошо изучены в работах [105]. В монографии Батталовой Ш.Б. глубоко обобщены результаты комплексного исследования каталитических, отбеливающих и других физико-химических свойств бентонитов вышеуказанных месторождений РК.

В данной диссертации использованы бентонит местного месторождения (химический состав которого приведен в таблице 3.3).

Таблица 3.3 Химический состав Кынгракского бентонита.

| Обр | Содержание компонентов, % на абсолютно сухое вещество | | | | | | | | | | H ₂ O, % |
|------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|--------|--------|------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | n.n.n. | сумма | |
| Ест. | 60,39 | 17,93 | 4,94 | 0,45 | 3,02 | 4,03 | 0,92 | 1,36 | 7,55 | 100,59 | 6,54 |

Месторождение Кынгракское - Сарыагашский район Южно-Казахстанской области, 103 км юго-западнее г. Шымкента. Изучалось в 1943-44 гг. Г.А. Вороновым, в 1954, 1957-59 гг. другими исследователями. Продуктивная толща палеоцен-эоценового возраста представлена опоками, которые залегают в виде небольших линз мощностью 0,6-5,6 м, заключенных среди опоквидных глин (мощность 1,1-6,2 м). Последние прослеживаются узкой полосой (2000x150 м) вокруг купола. Падение пород под углами 22-55°. Мощность вскрыши - 0,2-6,9 м. Активность пород по поглощению CaO - 170-313,5 мг/г. Запасы по категории

С2 - 539730 т. Необходимо доизучение [106].

3.2 Методика проведения анализов сорбентов и водных растворов

Фракционный состав сорбента определяли в соответствии с ГОСТ 16187-70 расеевом навески 50 г в течение 1 минуты на механическом лабораторном сите, который состоит из комплекта 5 сит разных номеров. Остаток сорбента на каждом сите выражали в процентах по отношению к первоначальной навеске.

Вычисления производили по формуле

$$*100\%$$

где X - процентное содержание частиц сорбента данной фракции;

M - масса сорбента до просеивания, г;

m - масса сорбента, оставшаяся на данном сите после просеивания, г.

3.3 Исследование физико-химических свойств воды (температура, запах, вкус, цвет, прозрачность) проводили стандартными методами с использованием фотоколориметра КФК-2МП, рН - метра и титриметрии.

3.4 Определение содержания ионов металлов определяли на инверсионно-вольтамперометрическом анализаторе СТА-1 (рис. 3.2) [107].



Рис. 3.2 Общий вид инверсионно-вольтамперометрического анализатора СТА-1 в комплекте с компьютером.

Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения основан на

зависимости тока, проходящего через электроды в ячейке полярографа или вольтамперометрического анализатора, от массовой концентрации определяемого в пробе элемента и от функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее по тексту измерительного) электрода;
- электрохимическое накопление элементов на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленных элементов при развертке потенциала при заданных режимах.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента или вещества электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме измерительного электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка и меди в пробах вод природных, питьевых, минеральных, технологически чистых и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

| Наименование определяемого элемента | Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta), \%$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R(\delta), \%$ | Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta, \%$ |
|-------------------------------------|--|--|--|---|
| Цинк и медь | От 0,0005 до 0,005 включ. | 9 | 14 | 30 |
| | Св 0,005 до 0,1 включ. | 7 | 11 | 25 |

| | | | | |
|--|-----------------|---|---|----|
| | Св. 0,1 до 10.0 | 5 | 7 | 20 |
|--|-----------------|---|---|----|

Обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых металлов, а также расчет концентрации каждого элемента (X_i) в анализируемой пробе проводят следующим образом:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_0 \cdot V_0 \cdot V_{\text{мин}}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{\text{ал}} \cdot m} - X_{\text{хол}}$$

где X_i - массовая концентрация данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм³;

I_1 - значение анодного тока элемента на вольтамперограмме для анализируемой пробы, А или мА;

C_0 - концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм³;

V_0 - объем добавки АС элемента, см³;

I_2 - значение анодного тока элемента на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС элемента, А или мА;

$V_{\text{ал}}$ - объем аликвоты минерализата, взятой для ИВ-измерения, см³;

$X_{\text{хол}}$ - массовая концентрация элемента в растворе холостой пробы, мг/дм³;

$V_{\text{мин}}$ - общий объем минерализата, приготовленный из озоленной пробы, см³;

m - объем пробы, взятой для анализа, см³.

3.5 Приготовление модельных растворов. Для приготовления модельных растворов, имитирующих химические загрязняющие компоненты, использовали государственные стандартные образцы состава веществ (ГСО), а также отраслевые стандартные образцы, согласно правилам приготовления модельных растворов ГОСТа Р 51871-2002.

3.5.1 Приготовление основных растворов ионов цинка и меди массовой концентрации 100,0 мг/дм³.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента (цинка и меди) из ГСО.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 2,5 см³ соляной кислоты концентрации 2 моль/дм³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения основных растворов -1 год.

3.5.2 Приготовление рабочих растворов (аттестованных смесей) ионов кадмия, свинца, цинка и меди массовой концентрации 10,0, 1,0; 0,5 мг/дм³.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента разбавлением бидистиллированной водой соответствующих основных растворов, приго-

товленных по 3.5.1. Объемы растворов по 3.5.1 и вместимости мерных колб, массовые концентрации и сроки хранения растворов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Приготовление рабочих растворов (аттестованных смесей) ионов цинка и меди

| Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм ³ | Объем раствора, см ³ | Вместимость мерной колбы, см ³ | Массовая концентрация рабочего раствора (аттестованной смеси), мг/дм ³ | Срок хранения |
|--|---------------------------------|---|---|---------------|
| 100 | 5.0 | 50 | 10.0 | 30 дней |
| 100 | 0.5 | 50 | 1.0 | 14 дней |
| 10.0 | 2.5 | 50 | 0.5 | 7 дней |

3.6 Методика исследования сорбционной активности

Для исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов алюмосиликатными адсорбентами эксперименты проводились в статических условиях. Для этого использовалась установка – магнитная мешалка. С этой целью исходная очищаемая вода в количестве 100 мл заливалась в коническую колбу. Температура воды была 293-298К. Затем туда же загружали определенное количество сорбента (1, 3, 5, 10г). Смесь перемешивалась на установке в течение определенного времени (0,5 - 5 ч) и через эти промежутки времени отбиралась проба очищенной воды и анализировалась на содержание в ней остаточного количества ионов металла.

Сорбционную емкость Γ рассчитывали по формуле:

где V - объем рабочего раствора, мл;
 C_0, C_K - исходное и конечное содержание ионов металлов в воде, мг/мл;
 m - масса сорбента, мг.

Степень очистки α , % рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_K)}{C_0} \cdot 100\%$$

4 СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ИЗ БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ

4.1 Синтез цеолита типа А

Для Республики Казахстан приобретают проблемы комплексного рационального использования местных природных ресурсов и промышленных отходов с целью получения новых технических материалов, в частности цеолитов из глин.

По классификации Брэгга монтмориллонит относится к природным цеолитам с волокнистой структурой, состоящей из слабосвязанных между собой цепей кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров. Помимо монтмориллонита, к цеолитам такой структуры относят каолин, пиррофиллит и др.

Природные цеолиты по ряду причин уступают по каталитическим свойствам синтетическим аналогам. Однако отсутствие каталитических фабрик по производству синтетических цеолитов, экономическая ситуация в республике, близость и мощность залежей побудило к продолжению исследовательских работ по синтезу цеолитов из бентонитовых глин Кынгракского месторождения.

Из природных материалов чаще как сырье для производства цеолитов используют минералы группы каолина. Термической обработкой при температурах около 600°C каолин превращается в аморфный метакаолин, который обрабатывают водными растворами щелочей при температуре $90-100^{\circ}\text{C}$. В зависимости от состава реакционной смеси получают различные типы цеолитов [108, 109].

В табл. 4.1 приводится химический состав естественных бентонитов, использованных как отбеливающие глины для различных масел и вин, и в качестве катализаторов крекинга нефтяных дистиллятов [105].

По данным расчетов рентгенограмм бентонитов в глинах этих месторождений содержится главным образом монтмориллонит, а также примеси и каолинита.

Для получения синтетического цеолита используют каолинсодержащие глины, а в Кынгракских бентонитах содержание невысокое, что немало важно, в то же время соотношение выше, чем в других глинах. Поэтому получение

цеолитов из бентонитов Кынгракского месторождения имеет практическое и теоретическое значение.

Синтез, физико-химический анализ полученных образцов цеолитов и проводились в лаборатории кафедры «Экология и химия» МКТУ им. Х.А. Ясави и лаборатории «физико-химические методы исследования» ЮКГУ им. М. Ауезова.

Таблица 4.1 Химический состав естественных бентонитов

| Бентониты, месторождение | Содержание компонентов, % на абсолютно сухое вещество | | | | | | | | | | H ₂ O, % |
|--------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------|------------------|--------|--------|---------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | n.n.n. | Сумма | |
| Кынгракское | 60,39 | 17,93 | 4,94 | 0,45 | 3,02 | 4,03 | 0,92 | 1,36 | 7,55 | 100,59 | 6,54 |
| Манракское | 55,84 | 22,44 | 1,69 | - | 1,62 | 3,26 | 2,64 | 0,13 | 1,68 | 99,30 | 6,89 |
| Кызыл-Жарское | 56,48 | 24,13 | 0,80 | - | 11,92 | 5,32 | 2,92 | 0,36 | 8,28 | 100,21 | 5,73 |

Полученные образцы цеолитов подвергали:

а) рентгенофазовому анализу на аппарате ДРОН-3.

б) Химическому анализу на содержание оксидов известными методами: кремния - калометрическим, натрия и калия - пламенной фотометрии; алюминия, кальция, железа магния - объемным комплексометрическим.

в) Образцы цеолита готовились следующим образом: порошкообразный бентонит, прокаленный при 500-550^oC в течение 4-6 часов, смешивали с 40% раствором едкого натра в соотношении, чтобы содержание Na₂O в смеси составляло 1,0 - 1,2 моля на 1 моль Al₂O₃.

Полученную массу формовали в гранулы диаметром 2 - 2,5 мм и высотой 4 - 4,5 мм. После затвердения (время 20-22 часа) гранулы погружали в воду, взятую в таком количестве, чтобы ее объем равнялся объему гранул и проводили кристаллизацию при температурах 60-100^oC (интервал 20^oC). Длительность кристаллизации изучалась в пределах от 1 до 24 часов. Пробы цеолита после кристаллизации отделяли от маточного раствора и после промывки водой до рН=9,5-10 подвергали сушке при температуре 75-85^oC не менее 5 часов.

Параметры рентгенограмм, приведенных в таблице 4.2, говорят о том, что получен цеолит типа А.

Таблица 4.2. Параметры рентгенограмм

| hkj | J | d, Å | hkj | J | d, Å | hkj | J | d, Å |
|-----|---|------|-----|---|------|-----|---|------|
|-----|---|------|-----|---|------|-----|---|------|

| | | | | | | | | |
|-----|----|------|-----|----|------|-----|---|------|
| 111 | 70 | 8,73 | 430 | 4 | 2,47 | 530 | 3 | 2,11 |
| 220 | 6 | 4,36 | 511 | 3 | 2,35 | 531 | 4 | 2,08 |
| 311 | 53 | 3,70 | 520 | 1 | 2,31 | 600 | 9 | 2,06 |
| 420 | 12 | 2,75 | 441 | 10 | 2,15 | 422 | 5 | 2,52 |

где hkj - миллерование (тройные) индексы; J - интенсивность (относит.);
 d - межплоскостное расстояние, Å

На рис. 4.1 представлены кинетические кривые кристаллизации цеолита А при трех различных температурах (60, 80, 100°C).

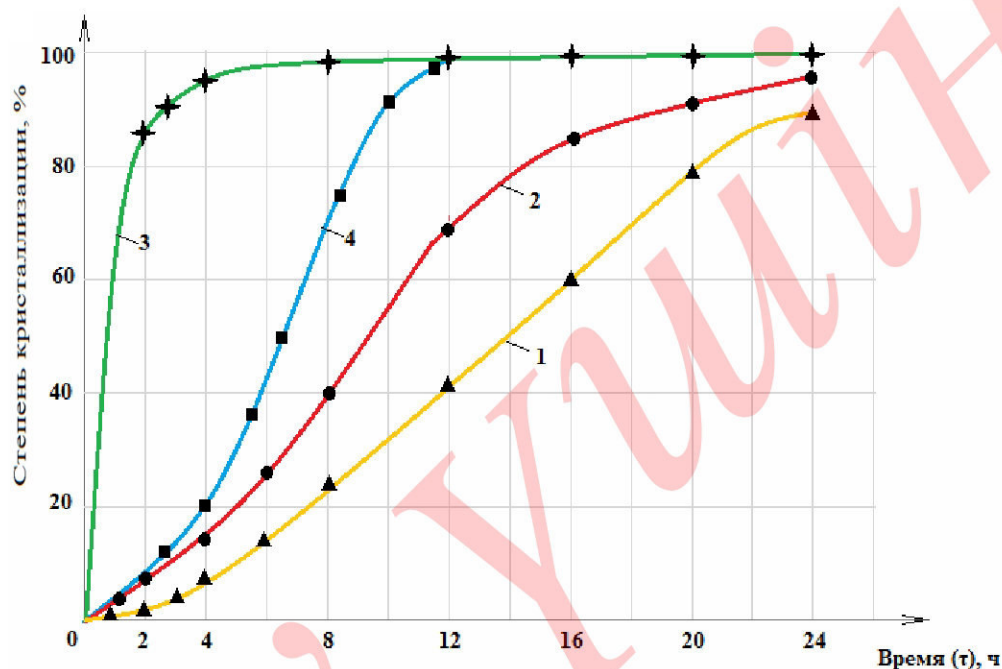


Рис.4.1 Кривые кристаллизации цеолитов при температурах: 1 - 60°C, 2 - 80°C, 3 - 100°C (тип А), 4 - 100°C (тип У).

Как видно из рисунка, наиболее интенсивное образование кристаллической фазы (цеолита) происходит при температуре кристаллизации 100°C, что через 2,5 - 3 часа уже 90% монтмориллонита превращается в цеолит. При температурах 60 - 80°C скорость образования кристаллов цеолита значительно ниже.

Кинетические кривые имеет S - образный вид, позволяющий выделить в процессе кристаллизации 4 периода [109].

Первый период - индукционный, второй - скорость кристаллизации возрастает, третий - скорость практически постоянна и является максимальной, четвертый - скорость падает. Согласно этого, индукционный период образования цеолита при температуре кристаллизации 100°C выражен слабо, по видимому, из-за высокой скорости синтеза.

При температуре 60 - 80°C кристаллизации прослеживается индукционный период длительностью примерно 5-7% от общей продолжительности кристаллизации.

Видимо, наблюдается образование цеолитов в виде поликристаллических сростков и при этом проявляются те же основные закономерности протекания цеолитов, что и при синтезе порошкообразных цеолитов [109].

На рис. 4.2 показаны скорость кристаллизации цеолита, полученные путем графического дифференцирования кривых кристаллизации рис. 4.1

Из рис. 4.2 видно, что скорость кристаллизации, при всех температурах растет до тех пор, пока не образуется 50-60% кристаллической фазы. Затем она относительно быстро падает. Это связано, по-видимому, с взаимным подавлением роста кристаллов.

Следует также отметить, что кривые скорости кристаллизации не симметричны и максимальная скорость проявляется более четко по мере повышения температуры.

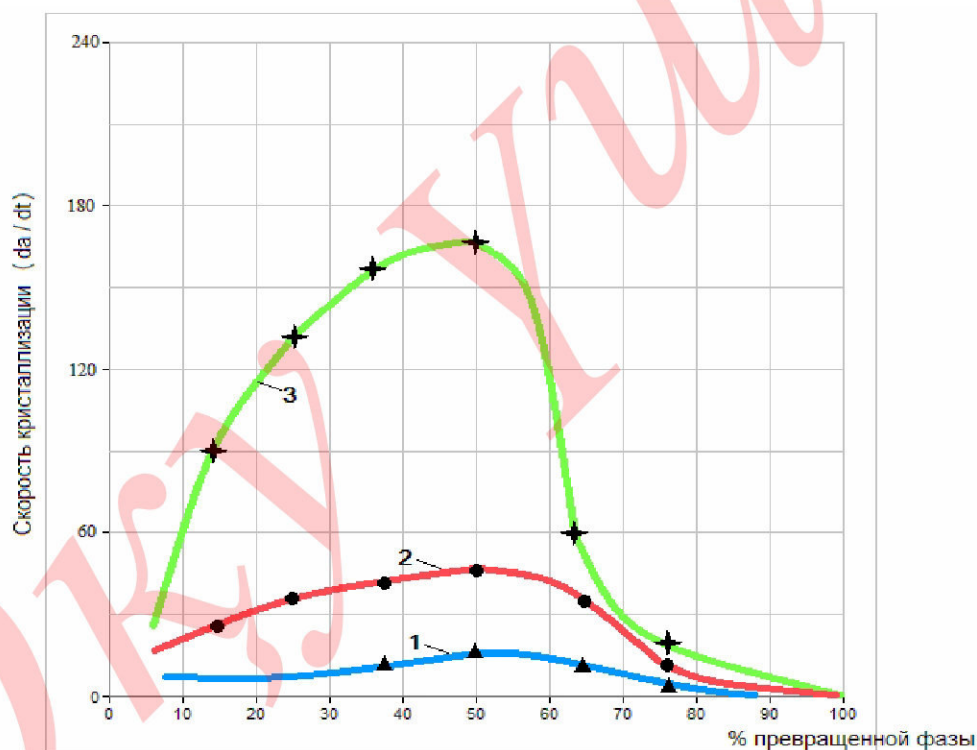


Рис. 4.2 Кривые скорости кристаллизации цеолита А при температурах: 1 - 60°C, 2 - 80°C, 3 - 100°C

Довольно резкое различие скорости при различных температурах кристаллизации свидетельствует о разных лимитирующих стадиях процесса вели при 60°C лимитирующей стадией диффузия щелочного раствора в

гранулы, то при 100 °С - рост кристаллов.

Учитывая полученные данные и результаты работ, при кристаллизации цеолитов, можно предположить следующий механизм кристаллизации: кристаллы возникают и растут в результате перегруппировки алюмокремнекислородных тетраэдров, происходящий в гидротермальных условиях с участием гидратированных катионов. При этом часть гидрогеля, не вступившая в реакцию, переходит в раствор.

Для описания всей S-образной кривой кристаллизации можно использовать кинетическое уравнение А. А. Колмогорова:

$$W = 1 - \exp(-k\tau^m),$$

где W – весовая доля цеолита в твердой фазе реакционной смеси;

k – константа скорости;

τ – время;

m – константа, зависящая от скорости образования центров кристаллизации к мерности их развития.

По Колмогорову для I периода кристаллизации $m=3$, для периода $m=4$.

4.2 Синтез цеолита типа У

Как было ранее нами экспериментально найдено, что более эффективными модификаторами являются цеолиты типа У и синтез его из бентонитовых глин потребовал для повышения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличения содержания двуокиси кремния, которое возможно различными методами:

а) обработаны глины кислотой

б) введением силиката натрия или аморфный твердой SiO_2

На основании богатого опыта по кислотной обработке глин были проведены следующие исследования Кынгракских глин при оптимальных режимах.

Бентонитовая глина, измененная и просеянная через сито (0,25 мм), заливалась 10% серной кислотой, выдерживалась при температуре 96 - 98 °С в течение 6ч при постоянном перемешивании. Далее глина промывалась дистиллированной водой до полного удаления сульфат ионов. Затем подвергалась в муфельной печи сушке и прокалке при 500 - 550 °С в течение 6 - 8ч. Расход кислоты составил 0,25г на 1г глины.

Активированный бентонит, химический состав которого приведен в табл. 4.3, был подвергнут последующим операциям по получению цеолита с той лишь разницей, что кристаллизацию проводили при температуре 98 - 100 °С в течение 12 часов.

Таблица 4.3 Химический состав Кынгракского бентонита до и после обра-

ботки 10% серной кислотой в течение 6 часов.

| Обр. | Содержание компонентов, % на абсолютно сухое вещество | | | | | | | | | | H ₂ O, % |
|------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|--------|--------|---------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | n.n.n. | сумма | |
| Ест. | 60,39 | 17,93 | 4,94 | 0,45 | 3,02 | 4,03 | 0,92 | 1,36 | 7,55 | 100,59 | 6,54 |
| Обр. | 71,13 | 15,13 | 3,75 | 0,39 | 1,26 | 2,67 | 0,05 | 1,35 | 4,78 | 100,51 | 6,05 |

Кинетическая кривая изотермической кристаллизации цеолита У представлена на рис. 4.1 (кривая 4).

Химический состав гидрогеля цеолита типа У (в окислов на 1 моль Al₂O₃) следующий: 1,29 моль Na₂O; 4,3 моль SiO₂; 15 моль H₂O.

Полученные параметры рентгенограмм подтверждают, что синтезированный цеолит относится к типу У (табл. 4.4).

Таблица 4.4 Параметры рентгенограмм

| hkJ | J | d, Å | hkJ | J | d, Å | hkJ | J | d, Å |
|-----|-----|-------|-----|----|------|-----|----|------|
| 111 | 100 | 14,29 | 440 | 7 | 4,38 | 642 | 17 | 3,31 |
| 220 | 18 | 8,75 | 600 | 1 | 4,14 | 664 | 1 | 2,64 |
| 311 | 22 | 7,47 | 620 | 7 | 3,92 | 840 | 6 | 2,78 |
| 331 | 11 | 5,69 | 533 | 20 | 3,78 | 844 | 1 | 2,53 |

4.3 Изучение адсорбционно - структурных свойств бентонита и синтезированных цеолитов

Фазовый состав гранул определяли методом рентгенофазового анализа на аппарате ДРОН-3. На адсорбционной вакуумной установке с весами Мак - Бена снимали изотермы адсорбции – десорбции бензола при 20°C, на основе которых рассчитывали удельную поверхность по Бэт, определяли объем и размер пор. Истинную, кажущуюся плотности и механическую прочность гранул определяли по общепринятым методикам, а удельную теплоту смачивания - в калориметре с сосудом Дьюара.

Как видно из данных таблицы, синтезированные на основе Кынгракских глини цеолиты по адсорбционно - поглощающим способностям превосходят бентониты в 2 - 3 раза, улучшается пористость 1,2 - 1,5 раза, но при этом уменьшается в 1,3 раза прочность на раздавливание.

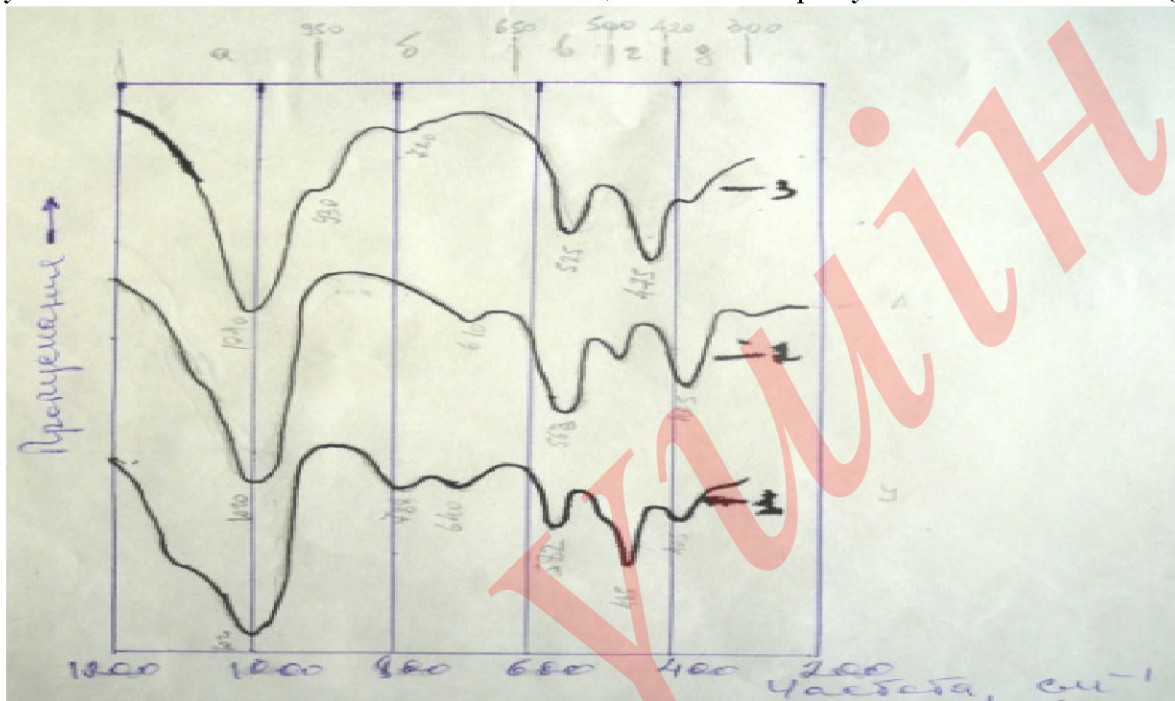
Изучение структуры бентонита и синтезированных цеолитов по данным ИК - спектров.

Ик – спектры регистрировались на приборе Specord-75IR. Образцы (15 мг) прессовались в таблетку с порошком КВг (400мг) под давлением 50 - 75 кг/мм². Спектры поглощения излучаемых образцов сняты при одинаковых условиях в области 400 - 1200 см⁻¹. На рис. 4.3 приведены ИК - спектры природного

бентонита и цеолитов, полученных из него.

В спектре цеолита У наблюдаются полосы 405, 465, 582, 640, 788 см^{-1} . Полоса поглощения 788 см^{-1} лежит в области, приписываемой колебанию связи Al - O.

К изменению состава цеолита чувствительна полоса 568 см^{-1} . При увеличении содержания SiO_4 тетраэдров интенсивность этой полосы уменьшается и она постепенно смещается в сторону больших частот (до



582 см^{-1}). Полоса поглощения 640 см^{-1} интенсивна только в спектре цеолита с максимальным содержанием кремнекислородных тетраэдров.

Полосы поглощения 950 - 1250 см^{-1} приписаны антисимметричным валентным колебаниям, а полосы 420 - 500 см^{-1} - деформационным колебаниям внутри тетраэдров TO_4 , не чувствительных к структуре цеолита.

Рис. 4.3 ИК - спектры: 1 - цеолита У, 2 - цеолита А, 3 - бентонита

4.4. Математическое моделирование процесса кристаллизации цеолита из бентонитовых глин.

Основными показателями, характеризующими качество цеолита типа У, является фазовая чистота (X_p) и кремнеземного модуля, т.е. величины молярного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите (Y).

В связи с этим определенным интерес представляет нахождение оптимальной области синтеза цеолита, характеризующейся максимальной скоростью кристаллизации и высокими значениями модуля. С математической

точки зрения нужно было найти условный экстремизм для функции фазовой чистоты при ограничениях, налагаемых функцией модуля ($Y \geq 4,2$) использовали статистический подход с активным накоплением экспериментальных данных.

Методика эксперимента состояло в следующем. Для всех опытов реакционные массы готовили путем смешения прокаленного бентонита с раствором едкого натра, формовали в гранулы, которые погружали в воду, и подвергали выдержки при температуре 60°C и кристаллизации при температуре 100°C. Откристаллизованный цеолит отмывали от избытка щелочи и высушивали. Качество полученных цеолитов оценивали путем определения адсорбционной емкости по парам бензола при 20°C, теплоты смачивания рентгенофазового характеристики на аппарате типа ДРОН-3.

При изучении процесса кристаллизации рассматривали следующие факторы:

- отношение числа молей в реакционной массе при $X_1 - \frac{nSiO_2}{nAl_2O_3}$; $X_2 - \frac{nNa_2O}{nSiO_2}$; $X_3 - \frac{nH_2O}{nNa_2O}$;

- время выдержки реакционной массы при температуры 60°C, ч - X_4

- время кристаллизации при 100°C, ч - X_5 .

Факторы и их уровни (табл. 4.5) выбирали из полученных большого экспериментального материала.

Таблица 4.5 Выбранные факторы и их уровни

| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Нулевой уровень, х | 8 | 0,4 | 33 | 6 | 16 |
| Интервал варрирования, J_i | 1 | 0,04 | 3 | 3 | 2 |

На первом этапе исследований была использована ортогональная матрица планирования эксперимента типа 2^5 с определяющим контрастом

$$1 = -x_1 * x_2 * x_3 * x_4 * x_5, \text{ где } X_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{J_i}$$

В результате обработки опытных данных с учетом незначимости коэффициентов регрессий были получены следующие два уравнения, адекватно описывающие процесс в выбранной области:

$$X_p = 62,344 - 7,031x_1 + 30,156x_2 - 7,031x_3 + 4,531x_5 + 7,031x_1 * x_2 +$$

$$6,094x_1 * x_3 + 3,906x_2 * x_3 - 3,281x_2 * x_5 + 4,219x_1 * x_5$$

$$Y = 4,06 + 0,128x_1 - 0,322x_2 + 0,0594x_1 * x_2 + 0,0469x_2 * x_3$$

Анализ полученных уравнений показывает, что:

1. процесс кристаллизации цеолита зависит от многочисленных факторов;
2. с уменьшением фактора X_1 и увеличением фактора X_2 (при постоянных значениях факторов X_3, X_4, X_5) фазовая чистота растет, а модуль уменьшается, причем наиболее сильное влияние оказывает фактор X_2 ;
3. незначимость коэффициентов в регрессий при факторах X_4 и X_5 для модуля цеолита согласуются с теоретическими представлениями.

Таблица 4.6 Матрица планирования и результатов опытов

| Номер опыта | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_p | Y |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1. | + | - | - | - | - | - | 55 | 4,4 |
| 2. | + | + | + | - | - | - | 90 | 3,85 |
| 3. | + | + | - | + | + | + | 25 | 4,4 |
| 4. | + | - | + | + | + | + | 90 | 3,55 |
| 5. | + | + | - | + | - | - | 10 | 4,4 |
| 6. | + | - | + | + | - | - | 85 | 3,6 |
| 7. | + | - | - | - | + | + | 50 | 4,35 |
| 8. | + | + | + | - | + | + | 97,5 | 3,9 |
| 9. | + | + | - | - | - | + | 20 | 4,5 |
| 10. | + | - | + | - | - | + | 97,5 | 3,5 |
| 11. | + | - | - | + | + | - | 15 | 4,35 |
| 12. | + | + | + | + | + | - | 92,5 | 3,95 |
| 13. | + | + | - | - | + | - | 17,5 | 4,5 |
| 14. | + | - | + | - | + | - | 97,5 | 3,55 |
| 15. | + | - | - | + | - | + | 35 | 4,15 |
| 16. | + | + | + | + | - | + | 90 | 4,0 |
| 17. | + | +2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 85 | 4,1 |
| 18. | + | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 3,8 |
| 19. | + | 0 | +2 | 0 | 0 | 0 | 100 | 3,6 |
| 20. | + | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 10 | 4,4 |

4.5 Технологическая схема получения цеолитов из бентонитовых глин

На основании лабораторных исследований предлагается следующая технологическая схема получения цеолитов типа U^x из бентонитовых глин

Кынгракского месторождения, приведенная на рисунке 4.4.

Бентонитовая глина, измельченная и просеянная через вибросито (1) поступает в реактор (2), где подвергается обработке 10% серной кислотой при температуре 98 - 100°C в течение 6ч. и промывается дистиллированной водой до полного удаления сульфат ионов. Далее глина подвергается сушке при температуре 500 - 550°C в течение 6 - 8ч (3). Прокаленную и измельченную глину смешивают с 40% NaOH в реакторе (4). Полученную массу формируют в гранулы размером 2,5x4,5 мм в экструдере (5). Гранулы после сушки (6) направляют на кристаллизацию в реактор (7), где их погружают в воду, чтобы объем воды равнялся объему гранул. Кристаллизацию проводят при температуре 90 - 100°C в течение 10 - 12ч. Затем цеолитсодержащую массу отделяют от маточного раствора и в реакторе (8) промывают водой до pH=9,5-10 и подвергают сушке (9) при температуре 75 – 85°C в течение не менее 5ч. Полученный цеолит У отправляется на исследования.

Приведенные в таблице 4.7 адсорбционно-структурные показатели алюмосиликатных образцов показывают достаточно высокую сорбционную ёмкость цеолита У, что позволяет рекомендовать его в качестве сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Таблица 4.7. Адсорбционно-структурные свойства алюмосиликатных образцов.

| Показатели | Бентонит | Цеолит типа А | Цеолит типа У |
|--|-----------|---------------|---------------|
| Соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 3,4 | 3,0 | 4,3 |
| Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г | 60 | 160 | 220 |
| Адсорбционная емкость по парам бензола при 20°C и относит. Давлении, см ³ /г: 0,1/0,5 | 0,12/0,13 | 0,14/0,16 | 0,27/0,28 |
| Плотность, г/см ³ истинная/ кажущая | 2,70/1,62 | 2,70/1,29 | 2,78/1,26 |
| Уд. Теплота смачивания водой, кал/г | 19 | 50 | 65 |
| Прочность гранул на раздавливание, кг/мм ² | 1,6 | 1,2 | 1,2 |
| Общий объем пор, Å | 0,11 | 0,30 | 0,34 |
| Размер пор, Å | 11 | 4,3 | 8 |
| Пористость, %° | 40 | 55 | 64 |

4.6 Выводы из главы

1. Синтезированы цеолиты типа А и У из бентонитовых глин Кынгракского месторождения.
2. Изучена кинетика, предположен механизм и дано математическое

описание

цеолитов

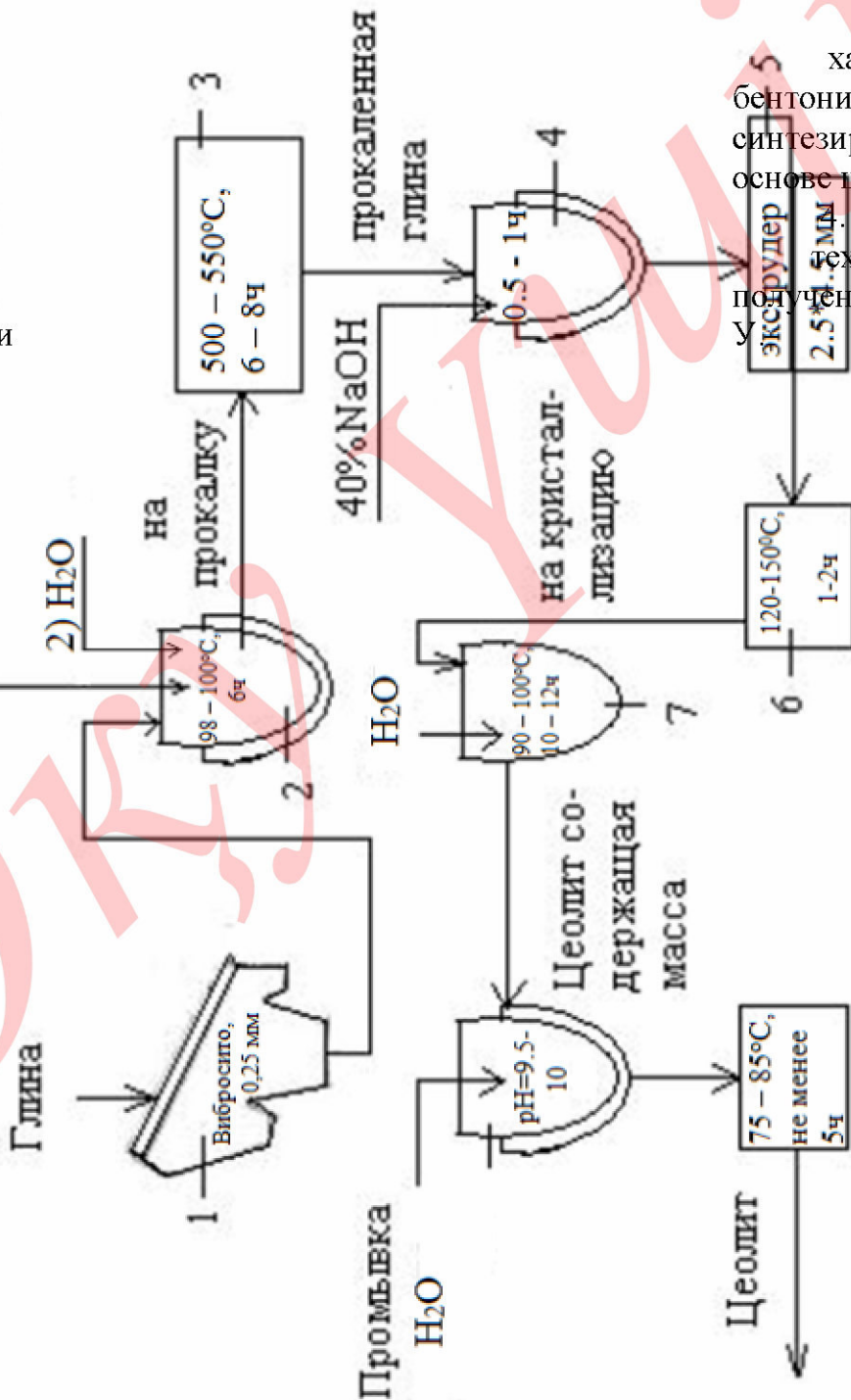
анализ и

и их

схема типа А и

технологическая схема получения цеолита типа У из бентонитовой глины.

Получения цеолита А стадия кислотной обработки глины не проводится. SO_4



процесса кристаллизации из бентонитов.

3. Физико-химическими исследованиями (ИК спектроскопией, рентгеноструктурный др.) изучена адсорбционно-структурная характеристика бентонитовой глины синтезированных на основе цеолитов.

Предложена технологическая схема получения цеолитов

5. СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Сточные воды предприятий цветной металлургии содержат соединения никеля, кобальта, меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, хрома и других металлов. В зависимости от рН среды, типа аниона и других примесей эти металлы существуют в воде в виде ионов, комплексных соединений или гидроксокомплексов [110].

В работах Н.Ф. Челищева и других исследователей отмечается, что глинистые минералы и цеолиты (клиноптилолит и морденит) проявляют достаточно сильное сродство к ионам цинка, меди, свинца, кадмия и др. Эти катионы эффективно извлекаются клиноптилолитом и морденитом из питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий [111].

Имеющиеся опытные данные показывают большую перспективность природных сорбентов в процессах очистки воды от ионно-растворенных веществ. Селективность, дешевизна, наличие эффективных методов регулирования ионообменных характеристик - все эти факторы благоприятствуют применению природных дисперсных материалов для подготовки и очистки воды в различных производствах [110].

6.1 Очистка воды от тяжелых металлов на сорбентах

Для сравнительного анализа сорбционных свойств сорбентов был проведен ряд экспериментов по извлечению ионов цинка и меди из модельных водных растворов с содержанием металлов 0.5; 1.0; 10.0 и 100 мг/л H_2O . Количество сорбента составляло 1, 3, 5, 10 г/ 100 мл H_2O . Использовался статический метод. Время перемешивания составляло 30, 60, 90, 120 минут. Концентрацию ионов металла определяли на инверсионно-вольтамперометрическом анализаторе СТА-1. ПДК согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 для меди составляет 1 мг/л, для цинка - 5 мг/л. рН среда составляла 6-7.

На основании проведенных исследовательских работ автором найдены оптимальные условия проведения экспериментов: количество сорбента 5 г/100 мл H_2O , содержание металлов 10.0 мг/л H_2O . Природные сорбенты, из которых получали алюмосиликатные сорбенты и применяли для очистки вод от ионов цинка и меди представлены на рисунке 5.1, а влияние оптимального количества

сорбента и времени перемешивания на степень очистки воды от цинка и меди представлены в виде графиков на рисунках 5.2, 5.3, 5.4, 5.5.

Из приведенных данных видно, что наибольшую сорбционную активность проявляют цеолиты типа NaY/3/, наименьшую бентонит. Эта зависимость наблюдается на всех рисунках.

На основании опытных результатов сорбенты по удалению ионов цинка и меди из водных растворов можно расположить в ряд:

NaY/3/ > CaY > NaY/2/ > NaY/1/ > ПЦ > бентонит

Необходимо отметить, что очистка воды ионов меди идет несколько лучше, чем от ионов цинка.

Из полученных экспериментальных данных вытекает вывод, что кристаллические алюмосиликаты искусственного происхождения активнее природных алюмосиликатов из-за однородности ионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмоокислородных тетраэдров.



**Бентонитовая
глина
Кынтракского
месторождения**



**Природный
цеолит
Чапкалайского
месторождения**

Рис 5.1 Природные сорбенты, из которых получали алюмосиликатные сорбенты и использовали в сорбционной очистки воды от ионов цинка и меди

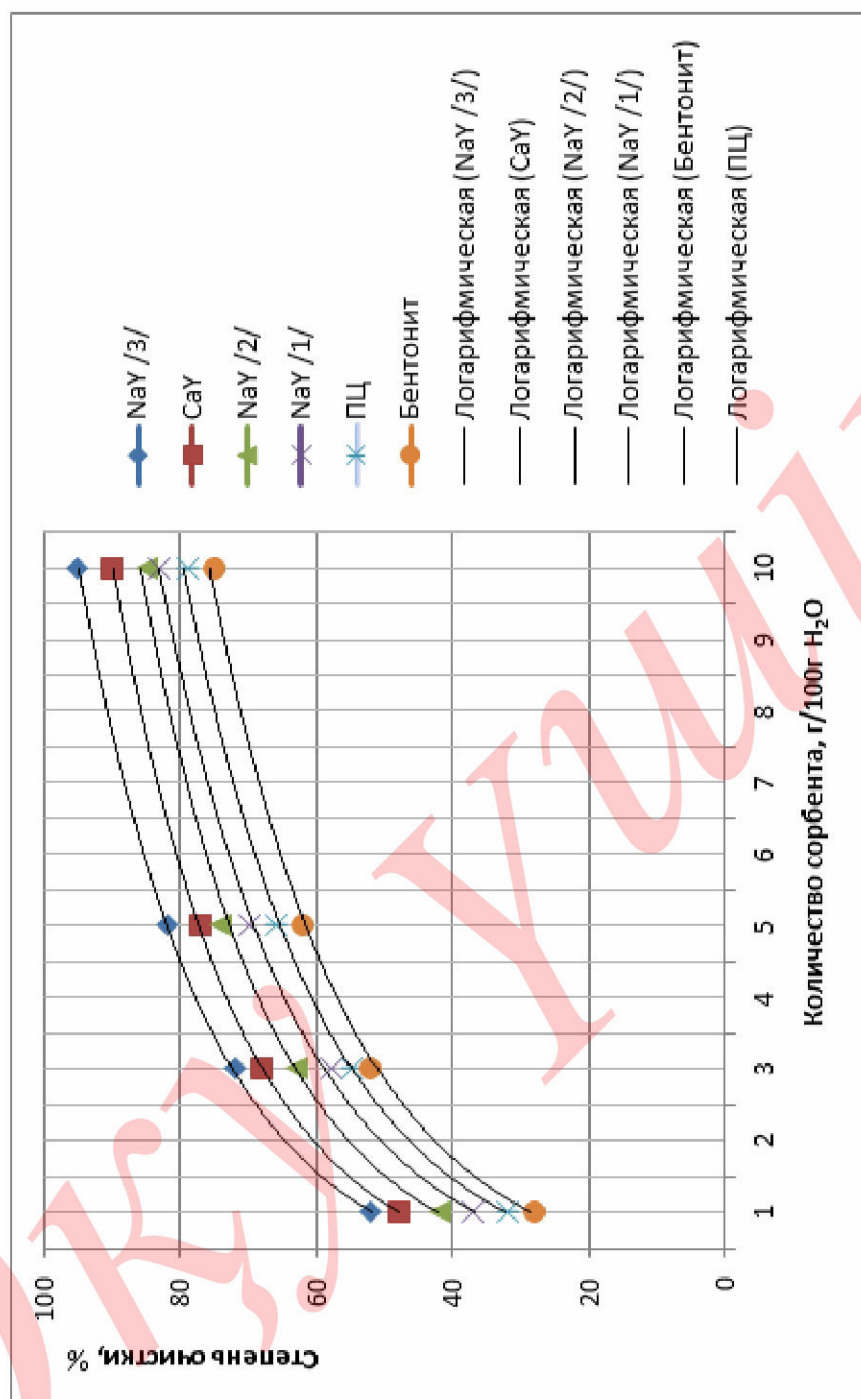


Рис 5.2 Влияние количества сорбента на степень очистки цинка

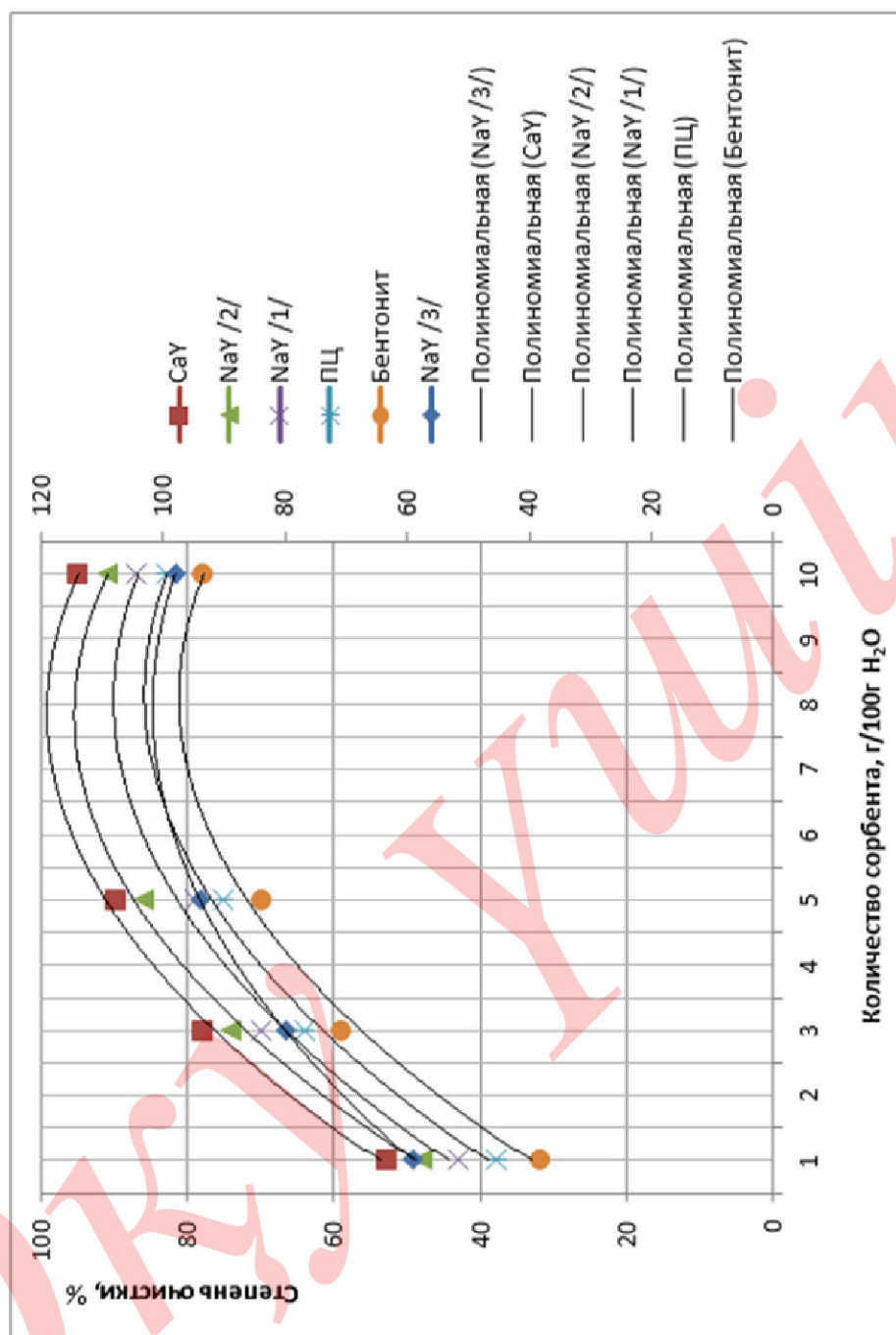


Рис 5.3 Влияние количества сорбента на степень очистки меди

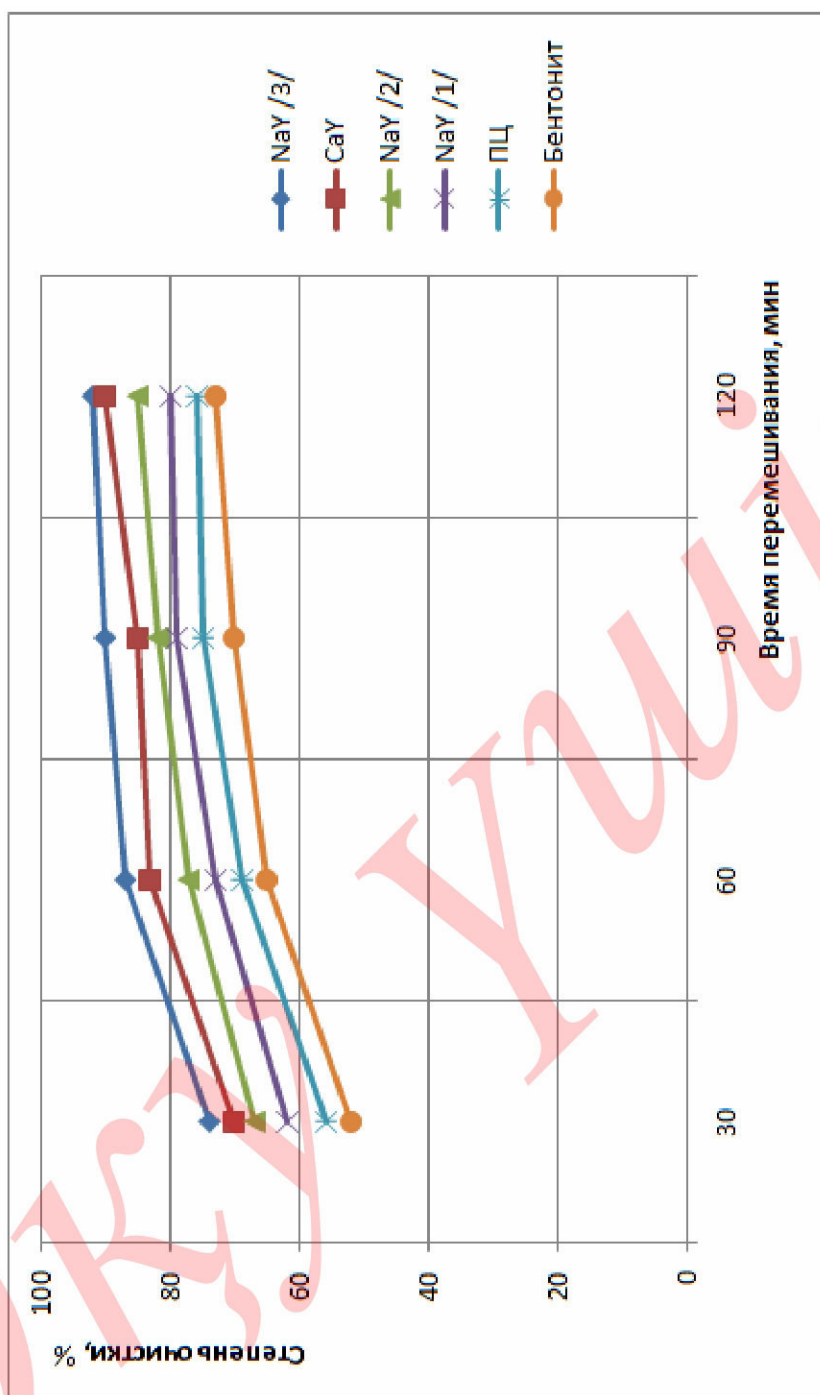


Рис 5.4 Влияние времени перемешивания на степень очистки цинка

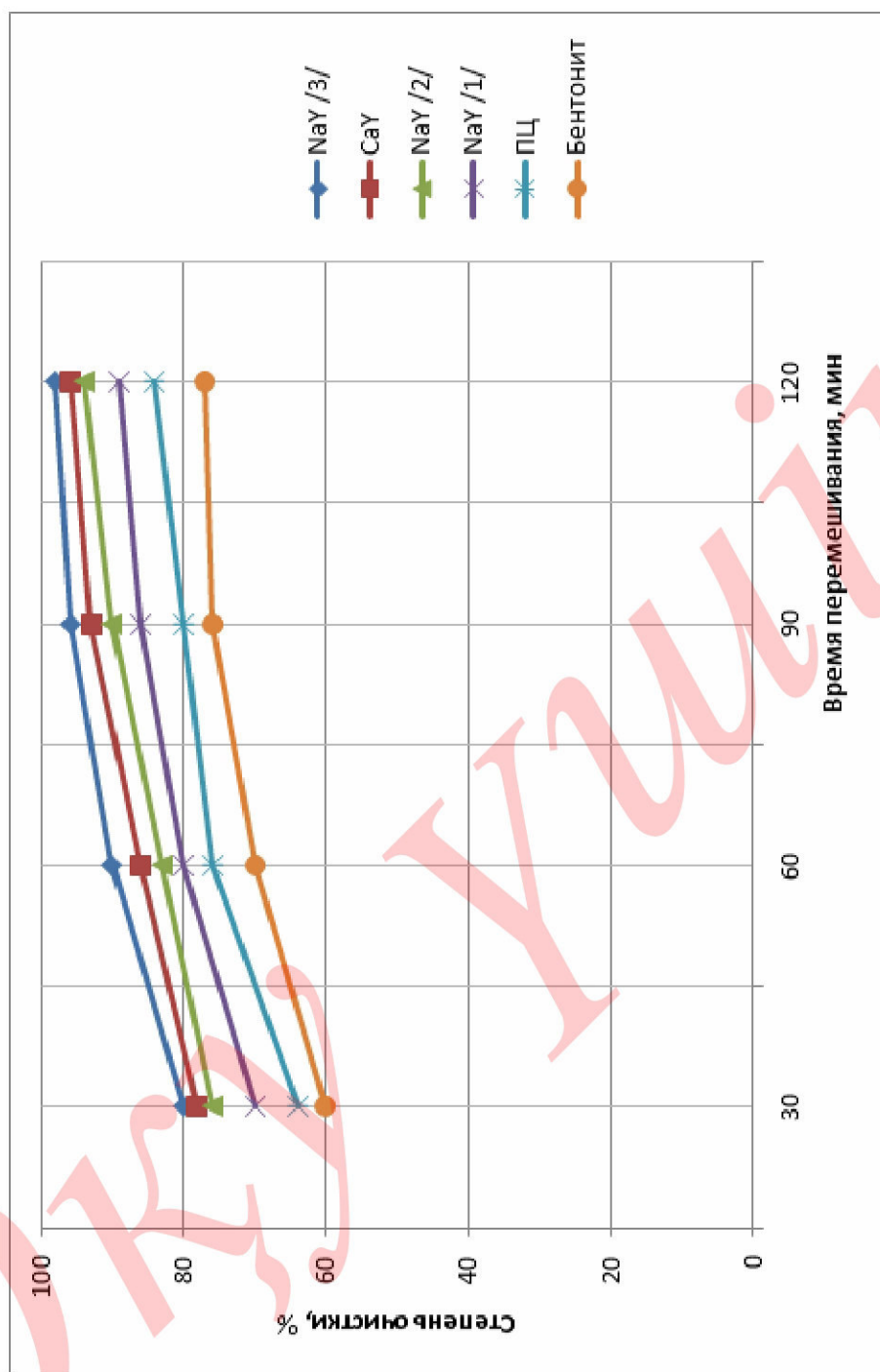


Рис 5.5 Влияние времени перемешивания на степень очистки меди

5.2 Регенерация отработанного алюмосиликатного сорбента

В процессе очистки воды от нежелательных примесей обязательно возникает решение вопроса регенерации отработанного сорбента. В настоящее время существуют следующие основные методы регенерации отработанных сорбентов: биологические, безреагентные и реагентные.

Биологический метод регенерации технологически прост, не требует больших капитальных затрат, но очень длителен. Для восстановления 80% емкости отработанного клиноптилолита требуется 35 суток. С целью сокращения продолжительности регенерации предложен комбинированный реагентно-биологический метод. Заключается он в регенерации отработанного клиноптилолита 0,2-0,5М раствором NaNO_3 , который затем подвергается воздействию нитрифицирующих бактерий.

Регенерация безреагентным методом основана на термическом разрушении адсорбированных веществ при температуре 300-350⁰С в течение 1,0-2,0 ч. в токе воздуха.

Наиболее распространенным способом является реагентная регенерация. Для этого используют растворы хлорида, карбоната, гидроксида натрия. Причем процесс ионного обмена эффективнее проходит в щелочной среде.

Для этой цели отработанный гранулированный сорбент подвергался регенерации 3%-ным раствором NaOH , температурой которой была 35-40⁰С. Статическим методом регенерация проводилась в течение 1 часа перемешивания на установке.

В начале было изучено влияние концентрации гидроксида натрия на активную способность отрегенированного сорбента, где концентрация щелочи варьировалась в пределах 0.1-0.5% масс. Полученные данные сведены в таблицу 5.1. Из полученных результатов прослеживается прямая зависимость влияния концентрации щелочи на степень удаления ионов металла при очистке сточных вод на отрегенированном сорбенте. Повышение концентрации NaOH более 3% не приводит к заметному увеличению удаления ионов цинка. Поэтому оптимальной концентрацией регенерирующего раствора NaOH считаем 3%.

Таблица 5.1 Влияние концентрации NaOH на активность однократно отрегенированного сорбента

| № | Показатель | Концентрация NaOH , 3% | | | | |
|---|--------------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| | | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | 5.0 |
| 1 | pH | 10.2 | 12.8 | 13.2 | 13.6 | 14.0 |
| 2 | Степень удаления иона цинка, % | 68.2 | 73.8 | 81.6 | 89.7 | 90.3 |

Таким образом, алюмосиликатный сорбент можно подвергать регенерации, после которой механическая прочность гранул изменяется незначительно, а адсорбционная активность сорбента хотя и понижается, но она достаточна по остаточному содержанию ионов цинка в очищенной воде. Оптимальной концентрацией для регенерации бентонитсодержащего сорбента считаем 3% раствор NaOH, температура которой была 35-40⁰C.

После однократной регенерации сорбент подвергался сушке и прокалке при температуре 350-375⁰C в течение 2 часов и далее сорбент испытывался при очистке воды от ионов металлов по выше приведенной технологии. По полученным экспериментальным данным регенерированный сорбент цеолит NaY/3/ показал степень удаления ионов цинка примерно 90%, что свидетельствует о возможности отработанных сорбентов подвергать регенерации.

5.3 Разработка технологии очистки воды от тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами

На основании полученных результатов лабораторных исследований сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами (бентонитовые глины, природные и синтетические цеолиты типа У), автором диссертации предлагается технологическая схема, состоящая из следующих стадий:

1. подготовка сорбента и его активация;
2. подготовка водных растворов, содержащие ионы тяжелых металлов;
3. процесс адсорбции тяжелых металлов;
4. регенерация отработанного сорбента;
5. утилизация отработанного сорбента.

Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки металл содержащих водных растворов на рисунке 5.6.

В диссертационной работе рассмотрены все стадии технологии применения алюмосиликатных сорбентов, кроме не менее важной стадии для экологии как утилизация отработанного сорбента, которая будет проведена в дальнейших исследованиях.

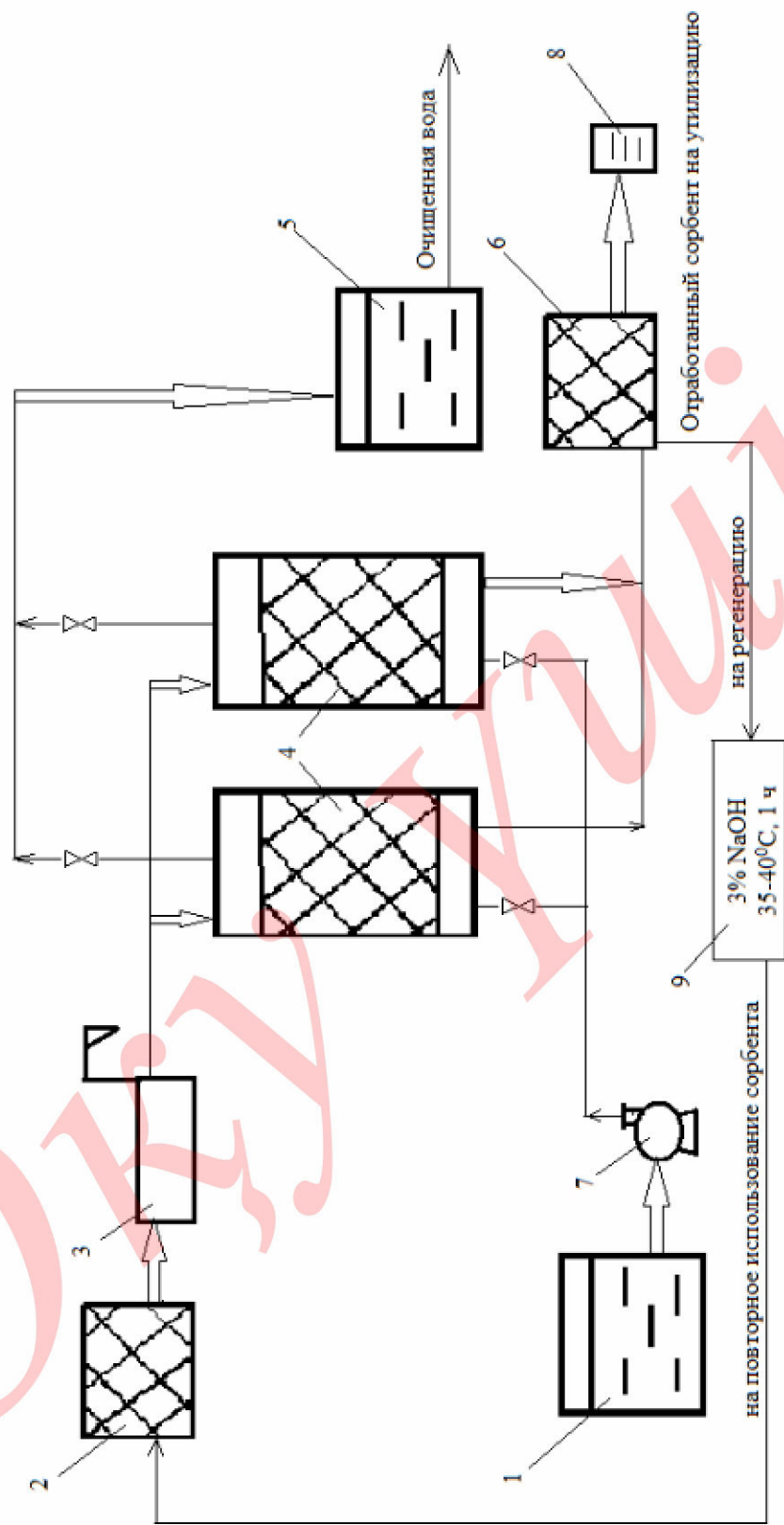


Рисунок 5.6 Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки воды от ионов металлов
 *Обозначения: 1, 5 - емкости для воды; 2, 6 - емкости для исходного и огработанного сорбента; 3 -технические весы; 4 - реактор, 7 - насос; 8 - емкости для огработанного сорбента, 9 - емкость для регенерации сорбента

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время Казахстан относится к категории стран с большим дефицитом водных ресурсов. Поэтому, очистка загрязняющих водных сред от продуктов антропогенной деятельности является актуальной задачей. Проведенная диссертационная работа посвящена решению этой проблемы: исследованию процесса очистки вод алюмосиликатными сорбентами от тяжелых металлов.

На основании проведенных экспериментов надо отметить, что поставленные цели научной работы достигнуты, и сделаны следующие выводы:

1. Изучены состав, адсорбционно-структурная характеристика и физико-химические свойства алюмосиликатных систем, в частности бентонитовых глин Кынгракского месторождения, природного цеолита Чанканайского месторождения и синтетических цеолитов типа NaY, CaY.

2. Проведен синтез цеолита типа А, У из бентонитовой глины, предложена технологическая схема получения цеолита типа У и дано математическое описание кристаллизации цеолита.

3. При исследовании сорбционной способности сорбентов в процессе очистки модельных водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, были найдены оптимальные условия проведения экспериментов: количество сорбента 5 г/100 мл H₂O, содержание металлов 10.0 мг/л H₂O, время перемешивания - 60 минут.

4. При количестве сорбента 10г/100 мл H₂O, содержание металлов 10.0 мг/л H₂O, время перемешивания 60 минут наибольшую сорбционную активность проявил цеолит типа NaY/3/: при очистке модельного водного раствора от иона цинка - 95.1%, от иона меди – 98.2%; наименьшую проявил бентонит: при очистке модельного водного раствора от иона цинка – 74.9%, от иона меди – 78.1%.

4. Получен ряд активности сорбентов по удалению ионов цинка и меди из водных растворов:

NaY/3/ > CaY > NaY/2/ > NaY/1/ > ПЦ > Бентонит

5. Регенерированный цеолит NaY/3/ 3% - ным раствором NaOH показал степень удаления ионов цинка - 89.7%, при удалении ионов меди 91.2%. У бентонита степень удаления ионов цинка составляет 70.2%, от ионов меди – 72.3%, что свидетельствует о возможности отработанных сорбентов подвергать регенерации. Процесс очистки проводился при найденных оптимальных условиях.

6. Разработана технология очистки воды от ионов тяжелых металлов и представлена принципиальная схема сорбционной очистки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Материалы презентации фирмы ИОР «Шуртангаз», г.Карши РУз, Сентябрь, 1993. - С.7-10
2. Кельцев Н.В. Основа адсорбционной техники. М., Химия 1984. - С. 93.
3. Патент 4513090, США МКИ В. 0129/28 от 23.04.85.
4. Жубанов К.А., Бабусенко Р.М., Тимофеева В.Ф., Солохина Н.Н. Исследование фазового и химического состава природных цеолитов и катализаторов на их основе //Изв. МОН и НАН РК. Сер. хим.-2000.-№5.- С.158-162.
5. Ландау М.В. и др. Химия и технология топлив и масел. 1986, №4 – С.10.
6. Брек Л.. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1986. - 781с.
7. Белицкий И.А. и др. Минерало-физико-химические свойства и биологическая активность цеолитсодержащих пород. // В сб.: Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов. - Новосибирск. - 1990. - С.5-13
8. Engelhard G. Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry // IPAC. Trends Anal. Chem.-1989.-Vol.8, №9 - P.343-347.
9. Tsitsishvili G.V. Perspectives of natural zeolite applications. // Occurrence, Prop. And Unit. Natur. Zeolites: 2 nd Int. Conf. - Budapest, 1988. - P. 367-393.
10. Русанов А.И. Механохимические явления в микропористых телах // Журн. общ. химии. - 2006. - Т.76, вып. 1. - С.7-12.
11. Жубанов К.А., Бабусенко Р.М., Тимофеева В.Ф., Солохина Н.Н. Состав и термоустойчивость цеолитсодержащего туфа Шанханайского месторождения // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим.-2004.-№3. - С.75-78.
12. Курбангалиева Г.В., Кудерева Л.А. Конусбаев С.Р. Влияние кислотной активации на физико-химические свойства природных цеолитов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим.-2004.-№2 (34). - С.52-56.
13. Адолашвили М.Г., Гиголашвили Н.Г. Катионное модифицирование клиноптолита // Синтез цеолитов с разнозарядными катионами.: сб. науч.тр.-Тбилиси, 1986. - С.80-82.
14. Алчеев И.С., Симченко И.П. Получение модифицированных высококремнистых цеолитов и их кислотные характеристики // Укр. хим. журн.-1990.-Т.56, №12. - С.15-20.
15. Баних О.С., Вох А.В., Голос И.А. и др. Зависимость хроматографических свойств цеолитов от степени ионного обмена и гидратации поверхности // Тезисы докл. шк. семинара по химии поверхности дисперсн. тв. тел.-Славско, 1989. - С9.
16. Zaiku X., Qingling C., Chengfang Z. Influence of citric zocid treatment on the Surface acid properties of zeolite beta //J. Phys. Chem.-2000.-Vol.104 B, №13.- P.2853-2859.

17. Ding R., Yan Z., Liu X., Qian L., Wang H. Modification of ultradispersion zeolites of the non-buffer system, containing a lemon acid // *Shiyou huagong-Petrochem. Technol.*-1998.-Vol.27, №6. - P.403-406.
18. Ding R., Qian L., Ean Z., Wang H. Modification of the ultrastable E zeolite with citric acid in the unbuffered system // *J. Mol. Catal.*-1997.-Vol.11, №3. - P.63-164.
19. Пат. 4876228 США. Zeolite modifications // Clarence D., Chang C.; опублик. 24.10.1989.-2с: ил
20. Онищенко А.Д., Турутина Н.В., Ильин В.Г. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства модернитовых пород Закарпатья // *Укр. хим. журн.*-1988.-Т.54, №4. - С.361-364.
21. Ruthven D. M. Zeolites as selektive adsorbents // *Chem. Eng. Progr.* - 1988. - Vol.84, №2. - P.42-50.
22. Кроквенко В.И., Знак З.О., Мацык Л.В., Флейчук Р.Н. Изучение кинетики декатионирования Сокирницкого цеолита при его модификации. //Респ. науч.-практ. конф. «Использование прир. цеолитов Сокирниц. месорожд. в народном хозяйстве». Сообщение.- Черкассы, 1991. - С.27-28.
23. Li M., Ge R., Xin M. A study of acidic modification of natural clinoptylolite // *Petro chem. Technol.*-1996.-Vol.25, №5. - P.330-335.
24. Кустовская А.Д. Влияние кислотного модифицирования на химический состав цеолитных компонентов модернит-клиноптолитовых пород. //Матер. VI Всеросс. симп. «Акт. пробл. адсорб. процессов». - М, 1998. - С98.
25. Jonson J.F., Oroskar A.R. Zeolite Cutal, Sorbents and Detergent Build. // *Appl. And Innov.-Proc. Int. Symp.* - Wurzburg, Amsterdam etc, 1998. - P.451-467.
26. Li Z., Bowman R.S. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clau minerals // *Hazardous Waste and Hazardous Mater* - 1998. - Vol.15, №3.-P.237-245.
27. Сабурин Е.Б., Бегун Л.Б., Ковальская А.Г. и др. Адсорбция диметиллового эфира и хлористого метила на микропористых адсорбентах // *Журн. физ. химии*-1986.-Т.60, №12 - С.3034-3037.
28. Howard J., Kader Z.A. The adsorption of H₂S on transition metal exchanged zeolites an infrared study // *Spectrochim acta* - 1985 - A 41, №6 - P.825-831.
29. Татомыр Я.Т., Ощеповский В.В., Преварский А.П. Влияние преадсорбированной воды в цеолите NaX на совместную сорбцию уксусной кислоты и толуола из их Раствора // *Журн. физ. химии* -1986 -Т .60, №1 - С. 143-146.
30. Конюхова Т.П., Кикило Д.А., Михайлова Л.А. и др. Организация промышленного производства модифицированных цеолитов для целей осушки и сероочистки // *Интенсиф. хим. процессов перераб. нефт. компонентов: сб. науч. тр. хим. техн. ин-та.* - Казань, 1990. - С.60-65.
31. Тарасевич Ю.И. Ионнообменные и адсорбционные свойства природных цеолитов // *Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем.* Киев.-1989.- №20. - С .1-10.

32. Закоксование, старение и регенерация цеолитов. VII. Локализация кокса, образованного в процессе крекинга n-гептана. Механизм дезактивации. N/ MOZ; S.N. Nishiyama Appl. Catal. 1991. 74. №1- P. 37-52.
33. А.С. СССР 161859. Способ реактивации цеолитов. В.Р. Грунвальд, Н.А. Черномырдина, В.Е. Щербина и др. Заявл. 15.08.88. №4474168/23-26. Оpubл. 07.12.90 МКИ⁵ СО¹ 13 33/34.
34. Кинетика термической регенерации цеолита ZSM-5. S. Horvth и др. Silikaty-1989 - 33, №3 - С. 215-223.
35. Промышленная технология окислительной регенерации цеолитов 5А в стационарном слое. Кондратьева Г.А., Яхьева Н.Ю., Грозненский нефтяной НИИ г. Грозный 1990г. - С.10.
36. А.С. СССР. Способ регенерации адсорбента и устройство для его осуществления. Н.А. Воротинцев. МКИ В.О1 Д 53/00, заявл. 23.11.83. Оpubл. 07.04.86.
37. А.С. СССР. Способ регенерации цеолитов. Борисова Л.В. и др., 145618 МКИ В 01 129/39 заявл. 30.06.87. Оpubл. 07.02.89.
38. Патент 157163, Польша. Способ регенерации адсорбента для очистки инертных газов. МКИ⁵ ВО1 J 20/30 Muniax, Wactaw и др., №272449. Заявл. 12.5.88. Оpubл. 25.5.92.
39. Регенерация цеолитных молекулярных сит с помощью адсорбции оксидов серы на слое натриевой извести. Патент США 5145815. А.С./Zachy МКИ⁵ ВО¹ J 20/34, ИИИОР - №746837. Заявл. 19.08.91., опубл. 8.09.92.
40. Регенерация цеолитных и оксидных катализаторов с использованием закиси азота. J. Chem. Soc., Faragay Trans Pt II 1989, 85, №3 - С. 633-644.
41. Мамедов И.А., Мурадова Н.М. Исследование сорбции ионов ртути на модифицированных формах клиноптилолита // Журн. прикл. химии.-1991 .- Т.64, вып.2. - С.428-430.
42. Solach-Rios M., Garcia J., Martinez-Miranda V., Bosch P., Bulbulian S. Ethylenediamine effect on Co²⁺ urfacke by zeolite Y // J. Radional and Nucl. Chem. Art.-1995.-Vol. 191, №1. - P.89-98.
43. Nikashina M.M., Novikova V.A., Cradev V.A., Stefanova C.D., Abramova Y.D. Comparative Study of ionexchange properties in natural clinoptilolites of the USSR and Bulgaria with the aim of purifying liguid sewage from atomic power stations. II. Kinetics of strontium sorption by clinoptilolites of different cutions forms // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. - 1989. - №2. - P.293-298.
44. Третьяков С.Я. Изучение сорбции радионуклидов ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs на природных сорбентах в модельных экосистемах // Радиохимия. - 2002. - Т.44, №1 - С.89-91.
45. Кравченко В.И., Лонкунова А.Я. Наумова О.П. Сорбция стронция из технологических вод обогатительных фабрик // Химия и технология воды.- 1985. - Т.2, №2. - С.80-81.

46. Onodera Y., Iwasaki T., Hayashi H., Torh K. Selective adsorption of rubidium and caesium from geothermal waters with the application of modernite // J.Mining and Met. Inst. Jap. - 1988. - Vol.104, №1203. - P.277-282.
47. Goto I., Otsuka N. Adsorption of phosphate anion by cationexchanged. // New Develop, Zeolite Sci. and Technol 7th 2nd Zeolite conf - Tokyo, 1986. - P.357-358.
48. Разработать технические решения по повышению эффективности процессов очистки газа и переработки конденсата на установках ГПУ «Шуртангаз». Отчет ВНИИГаз по договору №122.08.16.
49. Долаберидзе Н.М., Цицишвили Г.В., Крупенникова А.Ю. Использование цеолитов для извлечения ионов аммония из водных растворов // Изв АН Груз. ССР, Сер.хим. - 1986.- Т.12, №3. - С.180-182.
50. Александрова В.С., Зыкова О.П., Марков Э.Я. Ионообменные свойства и ИК-спектры природного клиноптилолита, модифицированного гидрофосфатами титана // Журн. прикл. химии, - 2004. - Т.77, вып.1 - С.32-35.
51. Semmens M.J., Martin W.P. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity clinoptilolite for metal ions //Water Res. - 1988. - Vol.22, №5. - P.537-542.
52. Александров И.В., Канделали Г.И., Куликова И.П. Цеолит-гуминовые сорбенты для очистки сточных вод // Химия твердого топлива. - 1994. - №4 -5. - С.136-141.
53. Asstnov A., Vassilev C., Kostova M. Beseitigung von Bleiionen aus Abwassern mit natuerlichen zeolite // Chem. Techn. DDR-1985. - Vol.37, №8. -P.334-336.
54. Евтюхов С.А. Изучение сорбционных свойств природных алюмосилика-тов (глина, суглинок, супесь, цеолит) //Журн. прикл. химии. - 2003. - Т.76, С.1455-1457.
55. Gradev G., Avramova A., Stefanova J. Silver (I) sorption on clinoptilolite and vermiculite and their modifications. // Occurrence, prop, and Util. Natur. Zeolites: 2nd Int. Conf. - Budapest, 1988,- P.463-470, P.521-528.
56. Howard J., Kader Z.A. The adsorption of H₂S on transition metal exchanged zeolites an infrared study // Spectrochim acta. - 1985. -A 41, №6. - P.825-831.
57. Панасюгин А.С., Голикова Н.Б., Ильиных Н.П., Струкова О.В. Использование селективных сорбентов на основе цеолита NaX и Cu₂[FeCN₆] для концентрирования радионуклидов // Журн. прикл. химии. - 2002. - Т.75, вып.6 - С.1047-1048.
58. Кротов В.В., Нестеров Ю.В., Абдулманов И.Г. и др. Модифицированные природные цеолиты и цеолитсодержащие композиты - эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ // Экол. и пром-сть. России. - 1997. - №10. - С.4-6.
59. Корнилович Б.Ю., Защита водного бассейна от радиоактивных загрязнений // Химия и технология воды. - 1998, - Т.20, №1. - С.70-75.

60. Сенявин М.М., Никашина В.А., Тюрина В.А., Антонова О.А., Христианова Л.А. Ионообменные и фильтрующие свойства природного клиноптилолита на опытно-технологической установке //Химия и технология воды. - 1986. - Т.8, №6. - С.49-51.
61. Буцко З.Л., Бобонич Ф.И., Ершов Б.М. Адсорбционные свойства морденитовой породы, модифицированной кислотной обработкой. // Ун-т. Ужгород. - Ужгород, 1984. - С.8.-Рукопись деп. В Ужг. НИИНТИ, 1985, №635.
62. Mentzen B.F., Di Renko F. Mise en evidence de la formation de quelques complexes adsorbant/adsorbat mettant en jeu un materian zeolithique fajasite hautement desalumine (DAY, Si/AL=100) par diffraction des rayons X sur poudres, cas du complexe DAY/benzene a saturation // C.R. Acad. Sci. ser, 2. Fasc.B. - 1995. - Vol.321, №8 - P.343-349.
63. Wardenski W., Staszewski R. Sorption properties of some modified molecular silvers 13X tavadrs thiophene and benzene // J. Chromatogr - 1985 -Vol.329, №1. - P. 128-131.
64. Benashvili E.M., Uchaneishvili T.G., Charkviani T.N. Adsorbitive removal of sulphur organic compounds of oil by natural and modified clinoptilolites. // Occurrence, Prop and Util. Natur. Zeolites: 2nd Int. Conf. - Budapest, 1988. -P.589-597.
65. Батгалова Ш.Б., Курбангалиева Г.В., Оспанова М.К., Сакиева З.Ж. и Влияние модифицирующего обменного катиона на адсорбционную активность клиноптилолита в демеркаптонизации // Изв. МОН и НАН РК. Сер. хим. - 2001. - №2, - С. 52-55.
66. А.А. Высоцкий и др. Исследование цеолитных катализаторов для процессов гидрообессеривания «Кинетика и Катализ», 1997, №3 - С. 1345.
67. Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. Analytical and Bioanalytical Chemistry 399, P.251-275.
68. Aksu, Z., Tunc, O. (2005). Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. Process Biochemistry 40, 831-847.
69. Alonso, E., Santos, A., Solis, G.J., Riesco, P., (2002). On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment. Desalination 141, P.39-51.
70. Chaudhary, D.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Moon, H., Shim, W.G., Kim, S.H., (2002). Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models. Water Science and Technology 47, P.113-120.
71. Drewes, J.E., (2007). Removal of pharmaceutical residues during wastewater treatment. Comprehensive Analytical Chemistry 50, Petrović, M., Barceló, D., Eds., Chapter 4.1, P.427-449.
72. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent

- overview and trends. *Catalysis Today* 147, P.1-59.
73. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* 409 (2011), P.4141–4166.
74. Sentana, I., De La Rubia, M.A., Rodriguez, M., Sentana, E., Prats, D., (2009). Removal of natural organic matter by cationic and anionic polyacrylonitrile membranes. The effect of pressure, ionic strength and pH. *Separation and Purification Technology* 68, P.305–311.
75. Edzwald, J. K. (2010). *Water Quality and Treatment. A handbook on drinking water.* McGraw-Hill, New York, P.1696.
76. . Environmental Protection Agency website www.epa.gov
77. Elder, D. (2010). Overview of water treatment processes. In: Edzwald, J.K. (Ed.), *Water Quality and Treatment. A handbook on drinking water,* McGraw-Hill, New York, P.5-11.
78. Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I. K., Koukoulakis, P. H., Vasquez, M. I. (2011). The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Science of The Total Environment* 409 (19), P.3555-3563.
79. World Health Organisation (2012). *Pharmaceuticals in drinking water.* WA 30.5, P.1-52.
80. Baker, D.R., Kasprzyk-Hordern, B. (2011). Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218, P.1620-1631.
81. Fatta, D., Nikolaou, A., Achilleos, A., Meric, S., (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(6). - P. 515- 533.
82. Fatta-Kassinos, D., Hapeshi, E., Achilleos, A., Meric, S., Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D. (2011). Existence of Pharmaceutical Compounds in Tertiary Treated Urban Wastewater that is Utilized for Reuse Applications. *Water Resources Management* 25(4). - P.1183-1193.
83. Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38. - P.2918-2926.
84. Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39, P.4797-4807.
85. Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdell, C.S., (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental Science and Technology* 46 -

P.1536-1545.

86. Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., Katsoyiannis, A., (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials* - P.239-240, 2012, P.1-18
87. Kalavrouziotis, I. K., Kokkinos, P., Oron, G., Fatone, F., Bolzonella, D., Vatyliotou, M., Fatta-Kassinos, D., Koukoulakis, P. H., Varnavas, S. P., (2013). Current status in wastewater treatment, reuse and research in some mediterranean countries. *Desalination and Water Treatment*, P.1-16.
88. Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M., Michael, I., Fatta-Kassinos, D., (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Science of the Total Environment* 447, P.345-360.
89. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Snyder, S. A., (2013). Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36:4, P.327-374.
90. Meyer B. C. & L. Lundy (Eds). 2014. *Integrated Water Cycle Management in Kazakhstan*. Al-Farabi Kazakh National University, Publishing House, Almaty, 320p.
91. Наурызбаев Е.М. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов. ШЫМКЕНТ, 2008. - 76с.
92. Sanitary Guidelines, January 18, 2012, № 104., “Sanitary and Epidemiological Requirements for Water Sources, Water Intake Places for Household and Drinking Purposes, Household and Drinking Water Installations and Places of Cultural and Domestic Water Use and Safety of Water Bodies”. Decree of the Government of the Republic of Kazakhstan.
93. Утепбергенова Л.М. (2006). Использование шахтного водоотлива для хозяйственно-питьевого водоснабжения г.Кентау // *International Scientific-Practical Conference*. - Vitebsk. - С.42-43.
94. Яковлев С.В., Воронов У.В. (2006). Водоотведение и очистка сточных вод.- М, MGRS. - С.704.
95. Жылысбаева А.Н., Есжанова Г., Баешов А.Б. (2008). Разработка электрохимических методов очистки отработанных растворов и сточных вод от тяжелых металлов // *Вестник МКТУ*, № 3, Туркестан. - С.110-114.
96. Жылысбаева А.Н., Баудаулет Л.О., Досыбаева Г.Н. (2012). Қорғасын және қоршаған орта // *Монография*, ШЫМКЕНТ. - С.180.
97. Информационный бюллетень «О состоянии окружающей среды РК». 2013г. Выпуск №1(21). Департамент экологического мониторинга «Казгидромет» Министерство охраны окружающей среду).
98. Отчет, 2004, о НИР по теме «Проведение производственного мониторинга за качеством подземных (шахтных) вод в процессе затопления рудников Миргалимсайского месторождения выше 13 горизонта» Институт гидрогеологии и геофизики МО и Н РК, Алматы).

99. Zhylysbayeva, A.N., Nurdillayeva, R.N., Bayeshov, A.B., (2012). Elaboration of Electrochemical Method of Treatment of Wastewater from Heavy Metals // European Science and Technology. Materials of the II International Scientific and Practice Conference, Vol. II, Wiesbaden, Germany. - P. 88-91.
100. Нурдиллаева Р.Н., Турлыбаева Г.А., Жылкайдарова Ж.Б., (2014). : Очистка сточных вод от ионов свинца (II) электрохимическим способом // Наука и мир. Международный научный журнал. №5(9), (2014), Vol.III. – Volgograd, Russia. - С.115-117.
101. Нурдиллаева Р.Н., Жылысбаева А.Н., Баетшов А.Б. (2010). Разработка электрохимического метода очистки сточных вод // Научно-технический журнал. «Геология, География и Глобальная энергия» №2(37). - Astrakhan, Russia. - С75-78.
102. Жылысбаева А.Н., Баетшов А.Б., Баетшова А.К., Кобырбаев А.Е., (2002). Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Материалы Межд. научно-техн. конф. “Наука и образование, производство в решении экологических проблем” Ecology. Ufa. - С.270-272 .
103. Из официального сайта Комитета геологии и недропользования Министерства по инвестициям и развитию РК <http://geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstan/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D1%87%D0%B0%D0%BD%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B9>
104. Баталова Ш. Б. и др. Карта геолого-экономической оценки ресурсов природных минеральных сорбентов СССР. Ленинград, 1987.
105. Баталова Ш. Б. - В кн.: Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Изд. Наука. КазССР, Алма-Ата, 1986. - 166с.
106. Из официального сайта Комитета геологии и недропользования Министерства по инвестициям и развитию РК <http://geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstan/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D0%BA%D1%8B%D0%BD%D0%B3%D0%B0%D1%80%D0%BA%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5-2>
107. Методика измерений массовых концентраций кадмия, свинца, цинка и меди методом инверсионной вольтамперметрии. Томск,: - ЮМХ, 70 с.
108. Грушичева Е.А. Неорганические сорбенты: сорбционные свойства природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып. 6. - С. 922-927.
109. Н.Д. Бетенеков, А.С. Кутергин, И.Н. Кутергина. Проблема гранулирования в технологии получения неорганических сорбентов на основе природных алюмосиликатов. // Сб. материалов Уральской конференции по радиохимии. Екатеринбург: 2001. - С. 64.
110. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процесс очистки воды. - Киев,

Наука, 1981, - С.172

111. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. - М: Наука, 1973.-204с.

ОКГУ ЮНИИИ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Нурдиллаева Р.Н., Турлыбаева Г.А., Жылкайдарова Ж.Б.. Очистка сточных вод от ионов свинца (II) электрохимическим способом// International scientific journal «SCIENCE AND WORLD». - 2014, № 5 (9), Vol. III..
2. Жылкайдарова Ж.Б, Нурдиллаева Р.Н, Мирзаев А.А. Очистка сточных вод от ионов свинца (II) бентонитовой глиной. Восьмая международная конференция молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». - Алматы, 2014
3. Жылкайдарова Ж.Б, Нурдиллаева Р.Н, Мирзаев А.А. Очистка воды от ионов свинца (II) и фосфора цеолитами» в VII Международную студенческую электронную научную конференцию «Студенческий научный форум 2015». - Москва.
4. Жылкайдарова Ж.Б, Бекжигитова К.А., Мирзаев А.А. Синтез кристаллического алюмосиликата из бентонитовых глин кынгракского месторождения//VI Международная научно-практическая конференция "Наука: прошлое, настоящее, будущее". - Уфа, 2015
5. Жылкайдарова Ж.Б, Нурдиллаева Р.Н, Мирзаев А.А. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов// Научный журнал «Научные труды ЮКГУ им. М.Ауезова». - Шымкент, 2015

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Копия диплома



РОССИЙСКАЯ
АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

ДИПЛОМ

Нурдиллаева Р.Н. , Мирзаев А.А. , Жылкайдарова Ж.Б.

Международный казахско-турецкий университет, факультет
Естествознания, 2 курс

НАГРАЖДАЕТСЯ

ЗА ЛУЧШУЮ СТУДЕНЧЕСКУЮ НАУЧНУЮ РАБОТУ

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ СВИНЦА (II) И ФОСФОРА ЦЕОЛИТАМИ

ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА
VII Международную студенческую электронную
научную конференцию
«Студенческий научный форум 2015»

<http://www.scienceforum.ru/2015/>

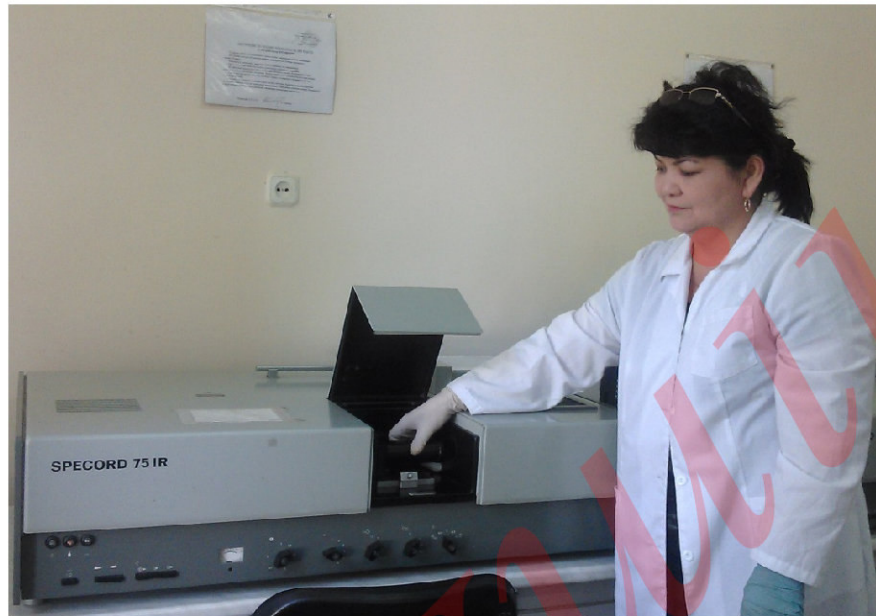


ПРЕЗИДЕНТ РАЕ



ПРИЛОЖЕНИЕ В

ИК-спектрометр Specord 75-IR



Рентгеновский аппарат ДРОН-3

