

## ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТ-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ПОРОД УРАЛА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АММОНИЙНОГО АЗОТА И СОПУТСТВУЮЩИХ КАТИОНОВ

© 2014 Т.В. Германова, И.Р. Валиева

Тюменский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 13.01.2014

Приведены результаты исследований в области очистки и доочистке поверхностных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов с применением природных цеолитов и цеолит-монтмориллонитовых минеральных пород Урала.

*Ключевые слова:* природный сорбент, цеолит, очистка.

Проблема очистки сточных вод промышленных предприятий приобретает всё большее значение [1, 2, 5-14].

Оценка качества воды рек Тюменской области по приоритетным химическим показателям позволяет определить пригодность воды для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Ряд контролируемых показателей в воде для рек юга Тюменской области составляет, мг/л: БПК от 2,7 до 20,0; общая минерализация от 200 до 500; нефтепродукты от 0,1 до 9,18; фенолы от 0,001 до 0,003; азот аммонийный от 1,5 до 9,20 и присутствие других веществ, в том числе токсичных металлов [1, 2].

Повышенные концентрации соединений азота и сопутствующих токсичных металлов в природных и сточных водах – одна из важнейших проблем современного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Обычно очистка поверхностных вод осуществляется коагуляцией, отстаиванием с последующей фильтрацией через песчаный фильтр. Однако фильтрация через песок не обеспечивает предельно допустимых концентраций аммонийного азота, содержание которого не должны превышать 2 мг/л в водах хозяйственно-бытового назначения, а в водах по разведению рыбы не более 0,05 мг/л. Поэтому необходимо использование минеральных ионообменных фильтрующих материалов [3].

Нами для удаления аммонийного азота и сопутствующих катионов из поверхностных вод использованы зернистые фильтры на основе цеолитовых и цеолит-монтмориллонитовых минералов Урала, являющиеся самыми древ-

ними образованиями. Сорбционные и ионообменные свойства этих минералов исследовались в лабораториях ООО «Литос», в Тюменском государственном архитектурно-строительном университете, анализы выполнены в аттестованной химико-аналитической лаборатории ОАО «Тюменская Центральная лаборатория» под руководством В.П. Таншер с использованием полного комплекса аналитических методов.

Из данных оптической микроскопии следует, что ионообменные минералы месторождений Урала представлены клиноптилолитом, морденитом и монтмориллонитом; в небольшом количестве (доли процента) наблюдаются примеси гидроокислы железа, лейкоксен, зерна апатита, плагиоклаза, пумпеллиита, обломки неизменного вулканического стекла.

Применяемые фильтры экологически безопасны (табл. 1).

По данным рентгеноструктурного анализа цеолиты в продуктивных толщах Приполярного Урала представлены клиноптилолитом, количество которого в туфах колеблется от 60 до 96%, в туфобрекчиях от 20 до 60%. В рудах Полярного Урала основную массу (до 95% составляет морденит) [4]. Содержание определяющих окислов цеолитовых пород Урала изменяется незначительно.

Так, средний химический состав туффитов Янгана-Пейского Мысовского месторождений представлен на рис.1 и рис.2.

Средний химический состав цеолитовых пород данного месторождения по ряду компонентов, %:  $TiO_2$  – 0,46;  $SO_3$  – 0,03;  $MnO$  – 0,05;  $Na_2O$  – 0,7 (42 анализа).

Средний химический состав цеолитовых пород данного месторождения по ряду компонен-

Германова Татьяна Витальевна, кандидат технических наук, доцент. E-mail: ecogtv@mail.ru  
Валиева Ирина Рафитовна, аспирант.  
E-mail: irina.valieva@list.ru

Таблица 1. Уровень содержания элементов в фильтрующем материале (мг/кг)

Показатели	Элементы														
	Hg	Cd	Pb	As	Cu	Zn	Fe	Sb	Ni	Se	Cr	I	Mo	Co	F
Клиноптилолит	0,005	0,01	1,4	0,01	40	150	3300	н/о	1,2	1-3	1,4	13	1,00	2	н/оп
Морденит	0,01	0,01	11	0,01	26	40	1930	н/о	7	1-3	4	н/о	1,00	16	н/оп

Примечание: н/о – не обнаружено; н/оп – не определялся

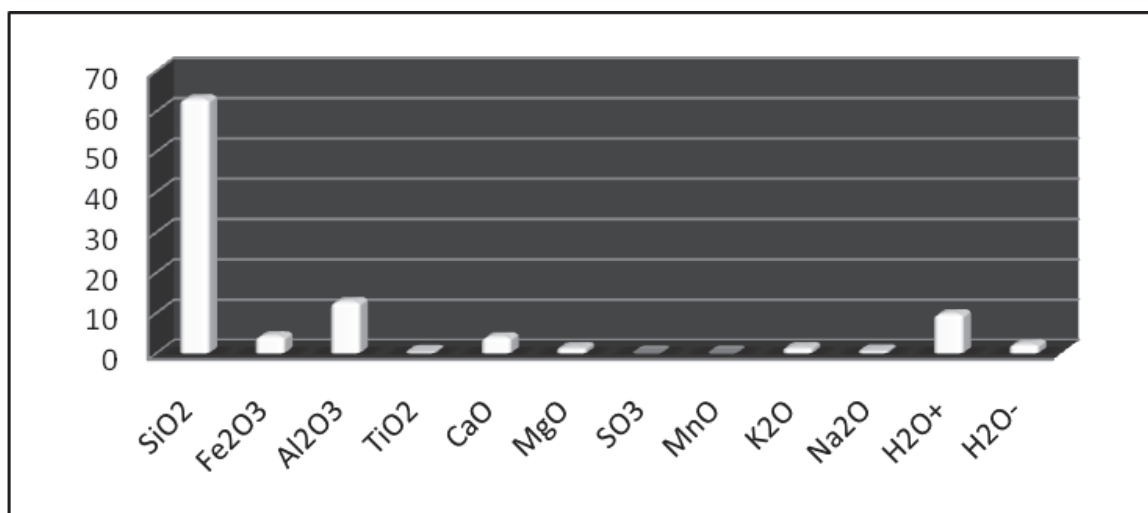


Рис. 1. Средний химический состав (%) цеолитовых пород Янгана-Пейского месторождения

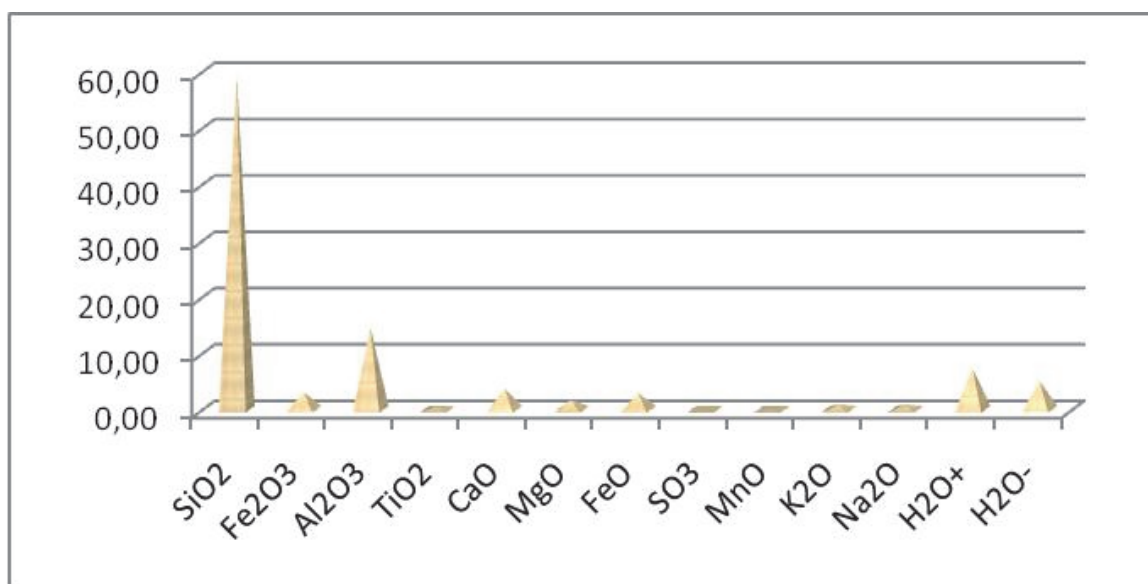


Рис. 2. Средний химический состав Мысовского месторождения

тов, %: TiO<sub>2</sub> – 0,52; SO<sub>3</sub> – 0,03; MnO – 0,14; K<sub>2</sub>O – 0,86; Na<sub>2</sub>O – 0,82 (83 анализа).

В цеолитовом фильтрующем материале реализуются сразу три механизма очистки воды: адгезионной – в межзерновом пространстве, физико-химическая сорбция на поверхности и в порах породы и ионный обмен на кристаллах

цеолитов, благодаря чему он способен эффективно очищать воду от загрязнителей самого разного характера и происхождения.

По результатам наших исследований применение природных цеолитов обеспечивает высокую эффективность кондиционирования вод.

Катионообменная способность цеолитовых и

цеолит-монтмориллонитовых пород Урала составляет в среднем: для клиноптилолит-монтмориллонитовых руд (Мысовское месторождение) 86,0, цеолитовых туффитов (Береговое месторождение) 94,0 и для морденитовых образований (Янганэ-Пейское месторождение и Дзеляюсское рудопроявление) 94,5 мг-экв/100 г.

Основная роль в обмене принадлежит кальцию и калию на их долю приходится – 73,0%, натрию – 3%, магнию – 24%. Не наблюдается зависимость от суммарной катионообменной способности и коррелируемости по калию и натрию, от содержания цеолитов.

В данной статье освещаются результаты исследований по извлечению аммонийного азота и сопутствующих катионов из модельного раствора (табл. 2), состав и содержание катионов в котором гипотетически примерно соответствует возможному нахождению их в сточных водах [5]. По результатам работ лучшие результаты получены при использовании Na-форм клиноптилолита и цеолит-монтмориллонитовых туффитов Берегового и Мысовского месторождений. При использовании зернистых фильтров происходит значительное извлечение как аммонийного азота, так и сопутствующих катионов.

Опыты проводились на зернистых фильтрах с содержанием ионообменных минералов 95-97%, фракции 0,3-0,66 мм при температуре 20°C, скорость протекания фильтруемого раствора 2,6 м/ч.

Использование Na-формы клиноптилолита и клиноптилолит-монтмориллонитовых туффитов в соотношении 1:1 обеспечило 100% извлечение NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 100-120 литров очищенного модельного раствора (примерно 200-240 раз превышающих объём зернистого фильтра). При этом наблюдается практически 100%-ное извлечение крупных катионов Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; сорбция Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> при 90-95% практически

прекращается на 50-100 объеме. Проведенная регенерация 5% раствором NaCl восстанавливало ионообменную способность зернистых фильтров. Следует отметить, что после десорбции увеличилось извлечение из модельного раствора на 10-20% стронция, аммиака, железа, цинка, никеля, кобальта; уменьшилось на 10-30% извлечение меди, кадмия; практически не наблюдалась регенерация при холодной десорбции марганца. Десорбция марганца при горячей (при температуре раствора 50-80°C) регенерации восстанавливался на 50-70%.

Судя по результатам анализов максимальное количество ионов снималось с фильтров (60-70% в первых 5-7 колоночных объемах раствора десорбции). Десорбция практически прекращается после пропускания по сорбции на Ca-формах клиноптилолита и цеолит-монтмориллонитовых туффитов показали относительно низкие результаты. Можно предположить, что низкое извлечение обусловлено кинетическими факторами, так как скорость обмена одно-двухвалентных катионов приблизительно на порядок меньше, чем скорость одновалентных, разделение аммония и стронция на Ca-форме сорбента сравнима с Na-формой.

Проверено изучение влияния ионов K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, обычно присутствующих в природных водах, на извлечение аммония из модельных растворов (табл. 3).

Полученные данные показали, что сопутствующие ионы не влияют на сорбцию NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (сорбция 95-97%). Наблюдается почти 100% поглощение крупных катионов Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, однако ионы меньших размеров извлекаются меньше, чем в модельном растворе, не содержащим конкурирующих ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Увеличение размера зерен фильтра до 1-2 мм и скорость течения раствора до 4 м/ч оказывает небольшое уменьше-

Таблица 2. Состав модельного раствора на дистиллированной воде

Катион	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Содержание (мг/л)	20,0	2,8	20,0	2,1	2,5	2,5	2,5	3,9	2,0	0,4

Таблица 3. Катионный состав модельного раствора

Вид раствора	Содержание катионов, мг/л				
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Модельный раствор	21,2	14,9	49,0	52,2	3,1

Вид раствора	Содержание катионов, мг/л					
	Sr <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Модельный раствор	3,1	1,9	3,6	3,6	0,9	2,4

ние (на 10-20%) извлечения  $\text{NH}_4^+$  из воды. При этих опытах объем модельного раствора, пропущенной через фильтр до проскока в фильтрат  $\text{NH}_4^+$ , в 120-150 раз превышал объем сорбента. Объемная емкость цеолитовых и цеолит-монтмориллонитовых пород при расчете на 100%-ное удаление  $\text{NH}_4^+$  из сточных вод составляет 0,4 мг-экв/г (5,6 мг на 1 г фильтра).

Регенерация фильтров проводилась 5,0-ным раствором NaCl, при этом как и в опытах с модельным раствором обменная емкость по  $\text{NH}_4^+$  восстанавливалась полностью. Увеличение содержания в десорбирующем растворе NaCl с 5 до 10,0% не влияет на сорбционные свойства фильтра. Время регенерации составляло 6,5-7,0 часов при скорости течения раствора 2,4-4,0 м/ч. Основное количество аммония десорбировалось в течении первого часа. В регенерационном растворе в первый час регенерации концентрация  $\text{NH}_4^+$  составила 270-470 мг/л. Данный раствор может быть после восстановления использован повторно. Раствор, пропущенный в течение последующих часов, пригоден на начальных стадиях последующих регенераций. Можно рекомендовать вести регенерацию в течение 3-3,5 часов с последующим восстановлением отработанного раствора используя воздушную отдувку аммиака.

Таким образом, исследованные палеозойские цеолитовые и цеолит-монтмориллонитовые породы (с содержанием ионообменных минералов 95-97%) перспективны для применения по очистке сточных и поверхностных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов. В этом процессе очистки вод они не уступают синтетическим и более молодым природным цеолитам, а по эффективности удаления Sr, Cu, Zn, Fe намного превосходят последние.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Германова Т.В., Валиева И.Р.* Качество питьевой воды и влияние ее на здоровье населения в Тюменской области // Стратегические проекты освоения водных ресурсов Сибири и Арктики в XXI веке: концептуальное мышление и идентификация личности: сборник докладов медународ. науч.-практич. конф. Том 1. Тюмень: РИО ФГБОУ ВПО «ТюмГАСУ», 2012. – С.159-163.
2. *Германова Т.В., Рублева Е.А.* Анализ ограничений поступления загрязняющих веществ со сточными водами в реки Тюменской области // Стратегические проекты освоения водных ресурсов Сибири и Арктики в XXI веке: концептуальное мышление и идентификация личности: сборник докладов медународ. науч.-практич. конф. Том 1. – Тюмень: РИО ФГБОУ ВПО «ТюмГАСУ», 2012. С.46-50.
3. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М: Наука, 1988. 129 с.
4. *Валиева И.Р., Нефедов В.А.* Вещественный состав и свойства ионообменных минералов (цеолитов) Урала и их применение. // «Вопросы науки и техники»: материалы международной заочной научно-практической конференции. Часть II – Новосибирск: Изд. «ЭКОР-книга», 2012. С. 98-104.
5. *Серпокрылов Н.С.,* и др. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. С. 20-21.
6. *Васильев А.В.* Обеспечение экологической безопасности в условиях городского округа Тольятти: учебное пособие. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2012. 201 с.
7. *Анциферов А.В., Филанков В.М., Каплан А.Л., Васильев А.В.* Реконструкция промышленных очистных сооружений с использованием биореактора // Безопасность в техносфере. 2009. № 3. С. 42-45.
8. *Бондарева Т.Е., Максимов И.М., Заболотских В.В., Васильев А.В.* Перспективы очистки Куйбышевского водохранилища и альтернативного использования биомассы водорослей в качестве биоплива // В сборнике: ELPIT-2013. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов: сборник трудов IV Международного экологического конгресса (VI Международной научно-технической конференции). Научный редактор: А.В. Васильев. 2013. Т. 2. С. 15-22.
9. *Васильев А.В., Заболотских В.В., Терещенко Ю.П.* Разработка и использование различных биосорбентов на основе растительных и минеральных отходов и отработанного активного ила // В сборнике: Стратегическое планирование развития городов России. Памяти первого ректора ТГУ С.Ф. Жилкина. Сборник материалов III Международной заочной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Д.В. Антипов. 2013. С. 36-46.
10. *Васильев А.В., Заболотских В.В., Терещенко Ю.П.* Особенности и новые подходы к использованию биосорбентов. В сборнике: ELPIT-2013. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов. Сборник трудов IV международного экологического конгресса (VI Международной научно-технической конференции). Научный редактор: А.В. Васильев. 2013. С. 82-90.
11. *Васильев А.В., Гусарова Д.В.* Биотестирование степени токсичности смазочно-охлаждающих жидкостей и анализ основных методов снижения их негативного воздействия // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 3-1. С. 542-545.
12. *Васильев А.В., Перешивайлов Л.А.* Глобальный экологический кризис и стратегии его предотвращения. Учебное пособие. Тольятти, 2003.
13. *Гусарова Д.В., Васильев А.В.* Повышение эффективности очистки сточных вод машиностроительных предприятий от смазочно-охлаждающих жидкостей // В сборнике: ELPIT-2013. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов сборник трудов IV Международного эко-

логического конгресса (VI Международной научно-технической конференции). Научный редактор А.В. Васильев. 2013. С. 144-148.

14. *Vasilyev A.V., Khamidullova L.R., Podurueva V.V.,*

*Solovyov S.G.* Investigation of toxicity of waste water of "AVTOVAZ" company by using biological testing methods // Safety of Technogenic Environment. 2012. № 2. С. 72-75.

**APPLICATION OF ZEOLITES AND ZEOLITE-MONTMORILLONIT OF BREEDS OF URAL MOUNTAINS FOR EFFECTIVE SEWAGE TREATMENT FROM AMMONI NITROGEN AND ACCOMPANYING KATIONS**

© 2014 T.V. Germanova, I.R. Valieva

Tyumen State University Architecture and Civil Engineering

Results of researches on clearing and additional cleaning of a surface water from ammoni nitrogen and accompanying cations with application natural zeolitic and zeolite-montmorillonit of minerals of Ural Mountains are yielded.

*Key words:* natural sorbent, zeolite, cleaning.