

# **Научно-исследовательская работа**

## **СЕКЦИЯ ХИМИЯ**

### **Адсорбенты и ионные обменники в процессах очистки природных и сточных вод**

Автор: Рыжичкина Дарья  
Константиновна, учащаяся 10 класса  
МБОУ «СОШ №15» г. Калуга  
Руководитель:  
Маршалко Татьяна Михайловна,  
учитель химии

г. Калуга 2019г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

### ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ВОДНЫХ СРЕД

### ПОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДЕ

### ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ВСЛЕДСТВИЕ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

### ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

### АКТИВНЫЕ УГЛИ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

### НЕУГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

### МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ СОРБЕНТОВ

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### ВВЕДЕНИЕ

Объем потребляемой в мире воды достигает 4 трлн. м<sup>3</sup> в год, а преобразованию со стороны человека подвергается практически вся гидросфера. Так при получении ядерной энергии в США вовлекается в использование почти половина всех водных ресурсов страны. Радиоактивное и тепловое загрязнение может поставить под угрозу их применение в хозяйственно-бытовых и промышленных целях.

Химическая и нефтехимическая отрасли промышленности способствуют проникновению в водную среду веществ, нормально отсутствующих в ней, или превышению естественного уровня их концентрации, ухудшающим качество среды.

Миллиарды тонн полезных ископаемых, отчужденных от живой природы, извлекаются ежегодно на поверхность Земли и как в нативном состоянии, так и после всевозможных превращений рассеиваются в окружающей среде.

За время существования человечества в природную среду было введено около миллиона новых веществ (всего известно свыше 6 млн. химических соединений) . Ежегодно в мире синтезируется около 250 тысяч новых химических соединений, многие из которых получают широкое применение и могут поступать в окружающую среду. В практике используется 500 тысяч химических соединений, из

них по оценке международных экологических организаций, около 40 тысяч обладают вредными для человека свойствами, а 12 тысяч являются токсичными.

Вредные химические элементы и вещества попадают в водоемы, ухудшая их санитарное состояние и вызывая необходимость специальной глубокой очистки воды перед использованием ее для хозяйственно-питьевых и некоторых промышленных целей

Многие примеси не извлекаются из воды механически, не нейтрализуются при биологической очистке, не удаляются такими традиционными методами водоочистки, как отстаивание, коагуляция и флотация. Это обуславливает введение в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки воды.

Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Отсюда перспективной является тенденция развития фильтрующе-сорбирующих устройств, предназначенных для локальной доочистки питьевой воды

## ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ВОДНЫХ СРЕД

Различают природную, сточную и денатурированную воду. Природная вода - это вода, которая качественно и количественно формируется под влиянием естественных процессов при отсутствии антропогенного воздействия и качественные показатели которой находятся на естественном среднемноголетнем уровне. Сточная вода - это вода, бывшая в бытовом, производственном или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшая через какую-либо загрязненную территорию, в том числе населенного пункта. Природная вода, подвергаемая антропогенному загрязнению, например, путем смешения со сточной водой, называется денатурированной или природно-антропогенной.

Так, например, возросшее число тепловых и атомных электростанций, использующих морскую воду для конденсации отработанного в турбинах пара, обуславливают радиоактивное и тепловое загрязнение воды. Это ставит под угрозу использование водных ресурсов для хозяйственных нужд. Кроме того температура морской воды в районах сброса повышается на 6-8 °С, что приводит к повышению чувствительности морских организмов к химическому загрязнению воды.

Радиоактивные изотопы химических элементов могут попадать в окружающую среду, прежде всего в водоемы, с неочищенными и недоочищенными радиоактивными сточными водами, при ненадежном захоронении жидких и твердых отходов атомных электростанций и химических предприятий по переработке ядерного топлива, а также вследствие выпадения радиоактивных частиц из атмосферы на поверхность Земли вместе с дождем и снегом.

При употреблении загрязненных воды, молока и пищи радиоизотопы легко проникают в клетки организма, накапливаются в нем и, излучая мощные  $\alpha$  -,  $\beta$  - или  $\gamma$  -лучи, поражают организм, вызывают лейкемию, рак, генетические повреждения клеток. Например, радиоактивные уран, торий и радий, излучающие тяжелые  $\alpha$  - частицы, очень легко разрушают молекулы ДНК в ядрах клеток и поэтому считаются наиболее токсичными из всех радиоактивных элементов.

Изотоп  $^{131}\text{I}$  концентрируется в щитовидной железе и, излучая  $\beta$  -лучи, поражает ее. Изотоп  $^{90}\text{Sr}$  и его дочерний радиоактивный продукт  $^{90}\text{Y}$  накапливаются в клетках костного мозга и разрушают их,  $^{137}\text{Cs}$  легко проникает в клетки тела, приводя к довольно равномерному облучению всего организма.

К содержанию радиоизотопов в воде водоемов предъявляются чрезвычайно жесткие требования. Например, для  $^{90}\text{Sr}$  в воде ПДК= $3 \cdot 10^{-11}$  Ки/л, или в пересчете на массовые единицы  $1.5 \cdot 10^{-10}$  мг/л. ПДК других радиоактивных изотопов находятся в пределах  $10^{-8}$  -  $10^{-11}$  Ки/л.

Сброс в водоемы сточных вод, содержащих радиоактивные вещества, совершенно не допустим.

Радиоактивное загрязнение среды обуславливается по сути дела химическим загрязнением, т.е. проникновением в среду продуктов деления атомного ядра. Кроме радиоактивного загрязнения выделяют следующие виды химических загрязнителей воды: 1) биологически нестойкие органические соединения; 2) малотоксичные неорганические соли; 3) нефтепродукты; 4) биогенные соединения; 5) вещества со специфическими токсическими свойствами, в том числе тяжелые металлы, биологически жесткие (неразлагающиеся) органические синтетические соединения.

Очистка воды от этих загрязнителей невозможна без знания их поведения в водной среде.

## ПОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДЕ

### Органические загрязнители

Десятки миллионов тонн органических соединений, в том числе миллионы тонн ПАВ, ежегодно поступают в атмосферу и водоемы из многочисленных и разнообразных источников (испарение, потери и неполное сгорание химического органического топлива, городские и промышленные жидкие, твердые и газообразные отходы и т.д.) . В окружающей среде они подвергаются воздействию различных физико-химических и биологических агентов. Многие из них распадаются за сравнительно короткий срок (10-100 дней) с образованием промежуточных продуктов, в том числе метаболитов - продуктов обмена веществ в живых организмах, вплоть до полной минерализации. В ряде случаев промежуточные продукты разложения органических соединений оказываются более токсичными загрязнителями, чем исходные вещества, и система подвергается вторичному химическому загрязнению.

Особую опасность представляют биологически стойкие трудноокисляемые органические соединения. Они способны накапливаться в окружающей среде и в течении длительного времени оказывать токсическое воздействие на живые организмы (эффект долгосрочного действия) .

### Пестициды

Ежегодно в окружающую среду вводится 2 млн. т пестицидов (хлорорганические и фосфорорганические соединения, производные карбаматов, хлорфенксикислот) . Даже очень малые концентрации пестицидов токсичны и придают воде неприятные привкусы и запахи. Многие из них разрушаются очень медленно (иногда в течении нескольких лет) . Часто продукты распада пестицидов достаточно стойки и также могут оказывать токсическое действие.

Поскольку значительная часть стойких загрязнителей поступает в водоемы с промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми сточными водами, то очистка и повторное использование этих вод имеют большое экологическое значение и осуществляются во многих странах. В связи с малыми концентрациями стойких органических веществ в сточных водах и их преобладающей олеофильностью наибольшее применение находят методы очистки, основанные на сорбции на природных ионитах (глинистые минералы и цеолиты) , синтетических макропористых ионитах и активных углях.

### Нефтепродукты

Особую группу химических загрязнителей составляют нефтепродукты. Общая масса нефтепродуктов, попадающих ежегодно в моря и океаны, оценивается по данным американских ученых в 6.1 млн. т, из них 2.1 млн. т составляют потери при транспортировании нефти, 1.9 млн. т выносятся реками, остальное поступает с городскими и промышленными отходами прибрежных районов и из природных источников.

Степень воздействия нефтепродуктов на водную среду определяется прежде всего их составом. В высокомолекулярных фракциях нефти содержится до 5 % серы, 1% азота и кислорода, а также различные комплексообразующие металлы. В водной среде нефтепродукты образуют пленку, которая взаимодействует с естественной поверхностной пленкой, увеличивая ее толщину и образуя квазиравновесную систему. Одна тонна нефти может растекаться и покрыть поверхность воды, равную  $20 \text{ км}^2$ , в течение 6-7 суток. До 25 % от общей массы (легколетучие компоненты) испаряется за несколько дней. Тяжелые фракции оседают на дно водоема, изменяя биологические особенности среды обитания.

### Тяжелые металлы

К стойким химическим загрязнителям кумулятивного действия со специфическими токсическими свойствами относятся и тяжелые металлы. Тройку наиболее экологически опасных тяжелых металлов составляют свинец, ртуть и кадмий. Более 35 видов металлов извлекается в составе руд и химического топлива из недр Земли на ее поверхность.

В процессе переработки руд, сжигания энергоносителей, потребления тяжелых металлов огромные их количества поступают в атмосферу и водоемы в виде отходов.

Например, в Мировой океан из атмосферы ежегодно поступает 200 тыс. т свинца. А антропогенное накопление ртути в биосфере (главным образом в гидросфере) к настоящему времени оценивается в 1 млн. т. Потери кадмия в биосферу составляет 5 тыс. т/год.

Поступая в водную среду, тяжелые металлы вступают во взаимодействие с другими компонентами среды, образуя гидратированные ионы, оксигидраты, ионные пары, комплексные неорганические и органические соединения. Конкретная форма существования металлов зависит от их природы, природы ионов и молекул, конкурирующих за место лиганда, рН, температуры и ионности среды.

Многие тяжелые металлы образуют так называемые синергетические смеси, которые оказывают на водные организмы токсическое воздействие, значительно превышающее сумму действий отдельных компонентов.

Поведение тяжелых металлов в реальных средах сложно и малоисследовано. Вместе с тем их накопление в живой природе вызывает серьезное беспокойство во всем мире. Поэтому поступление тяжелых металлов в атмосферу, водоемы и на сельскохозяйственные поля должно быть приостановлено и взято под строгий контроль. Все источники тяжелых металлов могут быть ликвидированы путем организации на предприятиях систем очистки и повторного использования сточных вод.

#### Биогенные вещества

Особую опасность представляют соединения азота и фосфора, в больших количествах попадающие в водоемы с бытовыми промышленными сточными водами, из атмосферы (оксиды азота), а также вследствие вымывания минеральных и органических удобрений из почвы. В результате смыва удобрений в водоемы мира ежегодно поступает от 3 до 6 млн. т  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Попадая в водоемы, биогенные элементы стимулируют развитие сине-зеленых водорослей. Происходит эвтрофикация (цветение) водоемов. Вследствие массового гниения водорослей в воде появляются сероводород, меркаптаны, фенолы и другие токсичные продукты, исчезает кислород, вода становится мертвой.

#### Неорганические соли

Отдельную группу химических загрязнителей составляют неорганические соли. Несмотря на малую токсичность многих растворимых солей, все возрастающее накопление их в природных пресных водах вызывает ряд серьезных экономических и экологических проблем: увеличение затрат на водоподготовку на электростанциях и промышленных предприятиях, уменьшение запасов пресной воды, пригодной для полива сельскохозяйственных угодий, ухудшение условий нереста рыб, ухудшение качества питьевой воды и т.д. Основными источниками поступления солей в водоемы являются дренажные сельскохозяйственные воды, промышленные сточные воды, в том числе продувочные воды систем водоснабжения, регенерационные

растворы и промывные воды установок водоподготовки электростанций и др. В связи с этим опреснение дренажных вод, обессоливание продувочных, поверхностных, промывных, рудничных и других сточных вод в промышленности, создание бессточных схем водоподготовки и замкнутых водооборотных систем с обессоливанием подпиточной воды являются эффективными решениями данной проблемы, в реализации которых главная роль принадлежит ионному обмену и электродиализу.

## ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ВСЛЕДСТВИЕ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Можно выделить следующие наиболее очевидные тенденции в изменении качества природных вод под влиянием хозяйственной деятельности людей:

1. Снижается рН пресных вод в результате их загрязнения серной и азотной кислотами из атмосферы, увеличивается содержание в них сульфатов и нитратов.
2. Подкисленные дождевые воды, стекая по поверхности суши и просачиваясь в нижние слои почвы, лучше растворяют карбонатные и другие породы, что вызывает увеличение содержания ионов кальция, магния, кремния в подземных и речных водах.
3. Повышается содержание в природных водах фосфатов ( $>0.1$  мг/л), нитратов, нитритов и аммонийного азота.
4. Повышается содержание в природных водах ионов тяжелых металлов, прежде всего свинца, кадмия, ртути, мышьяка и цинка.
5. Повышается содержание солей в поверхностных и подземных водах в результате их поступления со сточными водами, из атмосферы за счет смыва твердых расходов. Например, солесодержание многих рек ежегодно повышается на 30-50 мг/л и более. Из 1000 т городских отходов в грунтовые воды попадает до 8 т растворимых солей.
6. Увеличивается содержание в водах органических соединений, прежде всего биологических стойких, в том числе синтетических ПАВ, гетероорганических соединений (пестицидов и продуктов их распада) и других токсичных, канцерогенных и мутагенных веществ.
7. Катастрофически снижается содержание кислорода в природных водах, прежде всего в результате повышения его расхода на окислительные процессы, связанные с эвтрофикацией водоемов, с минерализацией органических соединений, а также вследствие загрязнения поверхности водоемов гидрофобными веществами и сокращения доступа кислорода из атмосферы. В отсутствии кислорода в воде развиваются восстановительные процессы, в частности сульфаты восстанавливаются до сероводорода.
8. Существует потенциальная опасность загрязнения природных вод радиоактивными изотопами химических элементов.

## ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Из выше изложенного следует, что реальные сточные воды - это не чистые стабильные растворы, а гетерогенная смесь растворенных, коллоидных и

взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера, многие из которых нестабильны, окисляются

Практика работы систем очистки сточных вод показывает, что сорбционная обработка целесообразна как "финишная" операция, после механической и других более дешевых видов очистки от грубодисперсных, коллоидных и части растворенных примесей. Обычная оптимальная последовательность процессов физико-химической очистки: коагуляция - отстаивание (флотация) - фильтрование - сорбция.

Так, например, обессоливание природных и сточных вод целесообразно проводить на ионитах в случае исходного солесодержания до 1 г/л. Если регенерационные растворы перерабатываются в полезную продукцию то ионный обмен успешно может быть использован для глубокого воды с исходным солесодержанием до 2 г/л.

Создание комбинированных схем, включающих предварительную коагуляцию и осветление воды позволяет в несколько раз снизить расход активного угля на локальных станциях водоподготовки, тем самым решить технико-экономическую проблему обеспечения отдельных районов дополнительными водными ресурсами в обозримом будущем.

## АКТИВНЫЕ УГЛИ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

Фильтрование воды через слой гранулированного угля или введение в воду порошкообразного активного угля являются наиболее универсальными методами удаления из воды растворенных органических веществ природного и не природного происхождения.

Поскольку содержание в питьевой воде органических веществ природного происхождения нормировано только косвенно (по цветности, запахам и привкусам воды), а цветность воды обычно достаточно хорошо снижается коагулированием и хлорированием, активный уголь, являющийся дорогим материалом, применяется на коммунальных водопроводах главным образом для удаления веществ, обуславливающих запахи и привкусы воды, а также для удаления из воды органических загрязнений не природного происхождения - различных детергентов, пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ, попадающих в открытые водоемы со сточными водами городов и промышленных предприятий.

При удалении из воды веществ, придающих ей запахи и привкусы, их концентрацию нужно снизить до очень малых величин, при которых запах и привкус уже не ощущаются.

Концентрации различных веществ, при которых ощущается их запахи или привкус в воде, неодинаковы. Сероводород ощущается при концентрации его в воде более 0.2-0.3 мг/л, хлор - при концентрации более 0.3 мг/л, хлорфенол - при концентрации более 0.02 мг/л, продукты жизнедеятельности актиномицетов, придающие воде землистый запах, ощущаются при концентрации более  $1 \cdot 10^{-8}$  мг/л.



Естественно, что при столь низких остаточных концентрациях удаляемого вещества степень использования сорбционной емкости активного угля в статических условиях при введении в воду угля в виде порошка будет мала. Так во время контакта порошкообразного угля (ПАУ) с очищаемой водой невелико, сорбируемое вещество обычно не успевает проникнуть в глубь частички угля, поэтому сорбционная способность ПАУ возрастает с увеличением степени его измельчения.

Косвенно сорбционная способность ПАУ характеризуется его фенольным числом - числом миллиграммов активного порошкообразного угля, требуемого для снижения концентрации фенола в 1 л воды с 0.1 до 0.01 мг при перемешивании воды с активным углем в течение 1 ч. Чем выше фенольное число угля, тем меньше его сорбционная способность в отношении фенола, тем хуже, как правило, этот уголь будет сорбировать из воды вещества, обуславливающие привкусы и запахи воды. ПАУ, применяемые на фильтровальных станциях для удаления из воды привкусов и запахов, должны иметь фенольное число не более 30; хорошие образцы активных углей имеют фенольное число менее 15.

Практика обработки воды ПАУ на Тюменском водопроводе показала, что из числа порошкообразных углей наиболее эффективен уголь марки А-щелочной. В каждом конкретном случае марка ПАУ должна подбираться пробной обработкой воды в лабораторных условиях, при этом должны ставиться опыты как с предварительным хлорированием воды, так и без него.

ПАУ, применяемый для удаления из воды веществ, которые придают ей привкусы и запахи, может вводиться как перед отстойниками так и после них, непосредственно перед фильтрами. Однако введение в воду перед фильтрами возможно только в тех случаях, когда его доза не превосходит 5-7 мг/л при длительном применении угля и 10-12 мг/л при кратковременном, эпизодическом. При поступлении на фильтры большого количества активного угля потеря напора в них обычно быстро растет и резко возрастает расход промывной воды. Двухслойные фильтры лучше обычных приспособлены к осветлению воды, содержащей ПАУ. При малых дозах активный уголь целесообразно вводить в воду после отстойников; в этом случае сорбционная способность угля используется более полно, чем при введении его в воду перед отстойниками, в которых уголь быстро оседает, не успев сорбировать содержащиеся в воде органические вещества.

Реализация процесса углевания на требует значительных капитальных затрат, необходимо лишь строительство блока приготовления и дозирования ПАУ и склада ПАУ.

Вследствие сильного пыления и взрывоопасности ПАУ в сухом виде в воду вводят редко. Обычно предварительно готовят суспензию 2-10% ПАУ в воде, которую и направляют в основной поток обрабатываемой воды. Дозу ПАУ выбирают с учетом загрязненности воды и сорбционных свойств угля. В нашей стране (1982 г) как правило,  $D_y = 1-5 \text{ мг/дм}^3$ , в Финляндии  $5-15 \text{ мг/дм}^3$ , в ФРГ (водозаборы на Рейне)  $25-40 \text{ мг/дм}^3$ , во Франции  $5-40 \text{ мг/дм}^3$ , в Англии и США  $5-30 \text{ мг/дм}^3$ . Большие дозы ПАУ свидетельствуют о сильной загрязненности источников зарубежом.

Постоянное использование ПАУ для водоподготовки обычно не выгодно из-за нерентабельности и невозможности его регенерации и потерь при дозировании.

Для постоянной сорбционной обработки воды используют гранулированные активные угли (ГАУ), которые можно регенерировать, что снижает стоимость очистки воды, хотя ГАУ и дороже, а их применение требует больших капитальных затрат. Фильтрация через ГАУ дает воду лучшего и более постоянного качества по сравнению с углевaniem (срок службы ГАУ при очистке природных вод - от 2 до 30 мес)

Одно из традиционных направлений использования активных углей в водоподготовке - дехлорирование питьевой воды, реализуемое на угольных фильтрах. Высоту фильтра назначают в зависимости от скорости фильтрации, начальной и конечной концентрации свободного хлора.

Дехлорирующие фильтры регенерируют один раз в месяц горячим раствором соды или едкого натра. До регенерации 1 кг ГАУ дехлорирует 50-100 м<sup>3</sup> воды.

Механизм дехлорирования воды на ГАУ состоит из сорбции и последующего разложения хлорноватистой кислоты. Ион  $\text{OCl}^-$  менее реакционноспособен и хуже сорбируется чем  $\text{HOCl}$ , поэтому сдвиг pH, приводящий к увеличению степени диссоциации  $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$ , снижает дехлорирующий эффект.

## НЕУГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

Для очистки воды все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения (глинистые породы, цеолиты и некоторые другие материалы).

Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью их, избирательностью, катионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью (иногда как местного материала).

Глинистые породы - наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды. Они обладают развитой структурой с микропорами, имеющими различные размеры в зависимости от вида минерала. Большая часть из них обладает слоистой жесткой или расширяющейся структурой.

Механизм сорбции загрязнений на глинистых материалах достаточно сложен и включает Ван-дер-ваальсовы взаимодействия углеводородных цепочек с развитой поверхностью микрокристаллов силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул сорбата с положительно заряженными участками поверхности сорбента, содержащими ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

Наибольшее распространение глинистые материалы получили для обесцвечивания воды, удаления неорганических примесей и особо токсичных хлорорганических соединений и гербицидов, различных ПАВ.

Природные сорбенты добывают в непосредственной близости от места потребления, что постоянно расширяет масштаб их применения для очистки воды.

Цеолиты - разновидности алюмосиликатных каркасных материалов. Эти материалы имеют отрицательный трехмерный алюмосиликатный каркас со строго регулярной тетраэдрической структурой. В промежутках каркаса находятся гидратированные положительные ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, компенсирующих заряд каркаса, и молекулы воды. В адсорбционные полости цеолитов сорбируются лишь молекулы веществ, критический размер которых меньше эффективного размера входного окна, от этого и их второе название - молекулярные сита.

Известно более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80% концентратов) удобные для промышленной переработки. Наиболее распространенные природные цеолиты:

шабазит  $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{O}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с размером окон 0.37-0.50 нм;

морденит  $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})\text{O}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$  с размером окон 0.67-0.70 нм;

клиноптиломит  $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})\text{O}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов из природных цеолитов их, так же, как и глины, нагревают в печах с хлоридом карбонатом натрия при 1000 °С.

Обработка поверхности цеолитов кремнийорганическими соединениями делает ее гидрофобной, что улучшает сорбцию нефти из воды.

Природные цеолиты используются в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от ПАВ, ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнений.

Кроме цеолитов и природных глин перспективными являются неорганические иониты. Среди них можно выделить следующие:

1. Гранулированные методом замораживания труднорастворимые фосфаты металлов (циркония, титана, хрома, железа, тория, сурьмы и др.) , прежде всего, цирконилфосфат  $(\text{ZrO})_m(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$  с различным отношением  $m:n$ , отличающийся высокой емкостью обмена, термической и радиационной устойчивостью и высокой селективностью к ионам цезия, рубидия, калия и аммония, а также таллия. Цирконилфосфат устойчив в концентрированных кислотных и солевых растворах, сохраняя в них высокую ионообменную емкость и избирательность к вышеуказанным катионам.

Цирконилфосфат может быть использован для извлечения из сильноокислых и сильноминерализованных радиоактивных растворов долгоживущего изотопа  $^{137}\text{Cs}$ ; для разделения продуктов радиоактивного распада урана в атомных реакторах:  $^{89}\text{Sr}$ -

$^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ - $^{144}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{U}$ ; для отделения  $^{95}\text{Nb}$  и  $^{95}\text{Zr}$  от  $^{106}\text{Ru}$ ; для извлечения ионов таллия из растворов в производстве и при использовании солей таллия.

1. Синтетические титано- и цирканосиликаты, обладающие молекулярноситовыми свойствами цеолитового уровня, высокой обменной емкостью и селективностью к ряду катионов.
2. Труднорастворимый кристаллический оксалат циркония, селективный по отношению к катионам свинца и калия.
3. Труднорастворимые соли поли- и гетерополикислот: фосфомолибдаты, фосфорвольфраматы, вольфраматы, фосфорарсенаты, производные фосфорносурьмяной кислоты, кремнесурьмяной кислот и другие обладающие селективностью к редким щелочным, щелочноземельным и тяжелым металлам.
4. Ферроцианиды щелочных и тяжелых металлов (железа, меди, цинка, молибдена, никеля, титана, олова, ванадия, урана, вольфрама и т.п.) , способные к избирательной сорбции ионов  $\text{Pb}^{+}$ , используются для поглощения  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  из растворов и  $\text{Tl}^{+}$  из водных растворов. Например, с помощью ферроцианида щелочного металла и никеля эффективно извлекается рубидий из отработанного раствора при переработке карналлитовых руд.
5. Нерастворимые сульфиды и гидроксиды металлов. Например, известно о возможности успешной очистки никелевых электролитов от примесей ионов меди, свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы, олова, висмута с помощью нерастворимого сульфида никеля, от примесей железа (II) и кобальта (II) с помощью гидроксидов никеля в сочетании с органическим сильноосновным анионитом АВ-17 на конечной стадии очистки.

Многие катиониты в том числе цеолиты (за исключением клиноптилолита, эрионита и морденита) и глинистые минералы, могут работать только в солевых формах (натриевой, кальциевой и т.д.) . Они не могут быть переведены в водородную форму, так как при этом разрушается их структура, и, следовательно, не могут применяться в технологии обессоливания и опреснения сточных и природных вод. Кроме того, обессоливание воды невозможно без одновременного использования анионитов, которые среди неорганических минералов и соединений встречаются весьма редко.

Эти обстоятельства в немалой степени способствовали бурному развитию синтеза органических катионитов и анионитов на основе синтетических органических соединений, получивших широкое применение в технологии обессоливания воды, в гидрометаллургии драгоценных и цветных металлов, в технологии очистки сточных вод и в других отраслях.

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

Большинство органических ионитов получают путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) . Эти сополимеры являются надежной базой для создания целого спектра гелевых и макропористых ионитов с самыми разнообразными свойствами. Кроме того, исходные мономеры доступны и относительно дешевы. Все шире становится и ассортимент ионитов,

получаемых методами сополимеризации и сополиконденсации органических мономеров ионогенного типа. Успешно развивается синтез важных в практическом отношении ионитов на базе винильных производных пиридина, прежде всего промышленно доступного 2,5-метилвинилпиридина, на основе алифатических соединений ионогенного характера, таких как метилакрилат, акрилонитрил, полиэтиленполиамины, эпихлоргидрин.

Большинство органических ионитов имеют гелевую структуру. В них отсутствуют реальные поры. Доступность всего объема их зерен для обменивающихся ионов обеспечиваются благодаря их способности к набуханию в водных растворах.

Макропористые иониты получают путем введения в реакционную массу в процессе сополимеризации и поликонденсации порообразователя (изооктан, декан, бензины БР-1, БЛХ, спирты нормального и изомерного строения), после удаления, которого ионит сохраняет реальные поры и приобретает свойства адсорбентов типа активных углей: большую удельную поверхность и объем пор. Макропористые иониты имеют большую механическую прочность, но меньшую объемную емкость, чем гелевые и изопористые. Они обладают высокой осмотической стабильностью, улучшенной кинетикой обмена, проявляют ситовый эффект.

Возможности синтеза органических ионитов поистине безграничны, а синтезируемые иониты можно наделять разнообразнейшими ценнейшими свойствами, имеющими порой уникальное практическое значение.

## МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ СОРБЕНТОВ

Методы регенерации условно можно разделить на три вида:

1. Химический
2. Низкотемпературный термический
3. Термический

### Химическая регенерация

Под химической регенерацией понимают обработку сорбента жидким или газообразным органическими или неорганическими реагентами при температуре, как правило не выше  $100^{\circ}\text{C}$ . Химически регенируют как углеродные, так и неуглеродные сорбенты. В результате этой обработки сорбат либо десорбируется без изменений, либо десорбируются продукты его взаимодействия с регенерирующим агентом. Химическая регенерация часто протекает непосредственно в адсорбционном аппарате. Большинство методов химической регенерации узкоспециальны для сорбатов определенного типа. Рассмотрим некоторые примеры химической регенерации активных углей.

Самый простой метод регенерации сорбента - нагревание его в некотором объеме воды. Это приводит к росту степени диссоциации и растворимости сорбата и, в итоге, к десорбции части сорбата. Так при регенерации активного угля нагревают

воду и фильтруют ее через активный уголь. Эффект такой регенерации не выше - 20-40 %.

Из всех методов химической регенерации угля наибольшее распространение, особенно в водоподготовке, получила обработка активных углей растворами гидроокиси и карбоната натрия.

Регенерация 2.5% NaOH позволяет в 8 раз использовать уголь КАД-иодный для дезодорации воды (после 4-кратной регенерации снижение сорбционной емкости составляет 40-50%. Наличие плохоомыляемых примесей снижает со временем емкость угля.

Десорбция органического сорбата с активного угля растворами кислот используется сравнительно редко. (2.5 % раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  десорбирует некоторые пестициды) . Чаще кислоты служат окислителем сорбата на угле. Окислителем органического сорбата может быть и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В последнее время изучаются методы регенерации с использованием  $\gamma$ -излучения, под воздействием которого происходит деструкция сорбата. В малых дозах это излучение инициирует окисление кислородом на активном угле органических соединений, присутствующих в воде  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Доза облучения  $3\text{Ч} \cdot 10^4$  рад/ч обеспечивает окисление азацией кислородом в воде таких соединений как лигнин, лигнинсульфат, бескислородная деструкция их требует дозы  $1.1\text{Ч} \cdot 10^6$  рад/час.

#### Низкотемпературная термическая регенерация

Низкотемпературная термическая регенерация - это обработка сорбента паром или газом при 100-400 °С. Процедура эта достаточно проста и во многих случаях ее ведут непосредственно в адсорберах.

Водяной пар вследствие высокой высокой энтальпии чаще других используют для низкотемпературной термической регенерации. Он безопасен и доступен в производстве.

Для пропарки адсорбера необходимы лишь парогенератор и холодильник-конденсатор. Отработанный конденсат направляется либо на сжигание, либо на выделение ценного сорбата.

#### Термическая регенерация.

Химическая регенерация и низкотемпературная термическая регенерация не обеспечивает полного восстановления адсорбционных углей.

Термическая регенерация процесс весьма сложный, многостадийный, затрагивающий не только сорбат, но и сам сорбент. Термическая регенерация приближена к технологии получения активных углей.

При карбонизации сорбатов различного типа на угле большая часть примесей разлагается при 200-350 °С, а при 400 °С обычно разрушается около половины всего адсорбата. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> - основные продукты разложения органического сорбата выделяются при нагревании до 350-600 °С.

В теории стоимость такой регенерации составляет 50 % стоимости нового активного угля.

Это говорит о необходимости продолжения поиска и разработки новых высокоэффективных методов регенерации сорбентов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка. 1983.240 с.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982.168 с.
3. Клячков В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат. 1971.579 с.
4. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия. 1980.195 с.
5. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983.295 с.