

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ (ЦЕОЛІТ) ЯК ЕТАПІВ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОРЕГУВАННЯ СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ ДО ПРИРОДНО СФОРМОВАНОЇ ЯКОСТІ

Заграй Я.М., Ребреньок А.В.

Київський національний університет будівництва та архітектури,
пр-т Повітрофлотський, 31, 03680, м.Київ,
soul-militant@ukr.net

В даній статті розглянутий природний мінерал – цеоліт, з описом їх походження. Зроблений огляд фізико-хімічних властивостей цеоліту, його хімічного і фазового складу, наведена загальна формула алюмосилікатних цеолітів. Розглянуто основні процеси впливу на структуру води в системі “розбавлений водний розчин, питна вода - цеоліт” і зроблений висновок, що цеоліт можна використовувати як стадія для підготовки вод питного призначення завдяки його молекулярно-ситовим і іонообмінним властивостям. *Ключові слова:* питна вода, цеоліти, молекулярно-ситові властивості, іонообмінні властивості.

Использование природных минералов (цеолит) как этапов комплексной технологии корректировки состава водных разбавленных растворов в естественно сложившемся качестве. Заграй Я.М., Ребреньок А.В. В данной статье рассмотрен природный минерал-цеолит, с описанием их происхождения. Сделан обзор физико-химических свойств цеолита, его химического и фазового состава, приведена общая формула алюмосиликатных цеолитов. Рассмотрены основные процессы влияния на структуру воды в системе "разбавленный водный раствор, питьевая вода – цеолит" и сделан вывод, что цеолит можно использовать как стадия для подготовки вод питьевого назначения благодаря его молекулярно-ситовым ионообменным свойствам. *Ключевые слова:* питьевая вода, цеолиты, молекулярно-ситовые свойства, ионообменные свойства.

The use of natural minerals (zeolite) as phases of complex technologies adjustment of water to dilute solutions naturally formed as. Zahray J., Rebrenyuk A. This paper considered a natural mineral-zeolite, with descriptions of their origin. A review of physical and chemical properties of zeolite, its chemical and phase composition, given the general formula aluminosilicate zeolites. The basic processes impact on the structure of water in the "diluted aqueous solution, drinking water -zeolite" and concluded that zeolite can be used as a stage for the preparation of drinking water due to its purpose molecular sieve and ion – exchange properties. *Keywords:* drinking water, zeolite molecular sieve properties, ion-exchange properties.

На сьогодні понад мільярд людей використовують непридатну для пиття воду, що зумовлює необхідність здійснювати корегування води – доводити розбавлений водний розчин, до природно сформованої якос-

ті. Для цієї задачі застосовують природні мінерали, зокрема цеоліти які можуть використовуватися як окремий етап в комплексних багатостадійних поетапно-функціональних технологіях здійснює кондиціону-

вання питної води, яка пройшла водопідготовку на центральній станції водопостачання.

Цеоліти - в перекладі з грецького «киплячі» або «скипаючі» камені. Вони виявлені шведським дослідником Кронштедом майже 250 років тому. Перші випробування властивостей природних цеолітів в Росії проводилися в 1913 р. на дослідному комбінованому фільтрі станції Єйськ Московсько-Курської залізниці, з метою пом'якшення московської водопровідної води і води з артезіанської свердловини. Перше промислове родовище цеолітів було відкрито в 1969 р. на території Туркменії (Бадхизський прояв). Коли почала створюватися сировинна база нового виду корисної копалини – цеолітових туфів. Їх почали використовувати в різних сферах життєдіяльності людини. До 90-х рр.. ХХ ст. було розроблено кілька десятків цеолітових родовищ в Росії та інших країнах [2].

Кваліфіковане використання природних цеолітів дозволяє вирішувати безліч природоохоронних, радіоекологічних та медико-біологічних проблем. Але широке використання природних цеолітів, свідчить лише про перші кроки освоєння цього унікального матеріалу, подарованого людині природою [3].

Формування природних цеолітів

Цеоліти (грец. *zéō* – кипіти, *lithos* – камінь) при сильному та швидкому нагріванні спучуються і утворюють пухірчасте скло - гідротермальні, екзогенні, рідше метаморфічні мінера-

ли. На думку вчених, цеоліти зустрічаються в низькотемпературних гідротермальних жилах, мигдалинах вулканічних порід, у піщаниках, аркозах і граувакках, в тріщинах і порожнинах гнейсів та кристалічних сланців, де утворюються як продукт поствулканічних процесів. Ці родовища незначні за обсягом, але численні і відомі в усьому світі [1,4].

Фізико-хімічні властивості природних цеолітів

Природні цеоліти утворюють, зазвичай, білі, іноді безбарвні та прозорі, рідше червонуваті, коричневаті та зеленкуваті кристали кристалографічних сингоній. Вчені Інституту геології і геофізики бувшого ССРСР за фазовим складом поділяють цеоліти на:

- кліноптілоліт: 60-65%;
- монтморилоніт: 12%;
- калієвий польовий шпат: 3-3,5%.

Мікроскопічно (за габітусом) виділяють:

- волокнисті – натроліт, мезоліт, томсон, сколецїт, ломонтїт, гоннардїт, едїнгтонїт, морденїт, еріон, жісмондїн (абразія) та інші;
- листоваті (або пластинчасті) цеоліти - стільбен, гейландит, Брюстера та інші;
- ізометричні цеоліти - шабазїт, Фїлліпс, гармотом, фоязїт, дакіардїт та інші [7].

Хімічний склад природних цеолітів, на відміну від синтетичних, вважається стабільним. Найвнїсть у їхньому складі шкідливих елементів не перевищує: плюмбуму — 0,003%; цинку — 0,04%; купрумy — 0,0015%; арсену — 0,0001%.



Рис. 1. Природний цеоліт

Таблиця 1. Загальний хімічний склад природних цеолітів, %

SiO	69,0-74,0%	CaO	1,7-3,3%
TiO	0,08-0,16%	MgO	0,4-1,7%
Al ₂ O ₃	11,4-14,0%	K ₂ O	4,0-5,5%
Fe ₂ O ₃	0,60-1,8%	Na ₂ O	0,4-0,9%
MnO	0,02-0,05	H ₂ O	д про 10%

Фізичні характеристики цеолітів: питома вага $\rho_s = 2,38 \text{ кг/дм}^3$; об'ємна вага в щільному стані $\rho_{\text{max}} = 1,41 \text{ кг/дм}^3$; об'ємна вага в рухомому стані $\rho_{\text{min}} = 1,17 \text{ кг/дм}^3$; пи-

тома поверхня $S = 229,1 \text{ м}^2/\text{г}$; сумарна ємність поглинання катіонів $E_{\text{сум}} = 40 \text{ мг-екв}/100\text{г}$; ємність поглинання катіонів тільки зовнішньою поверхнею цеоліту $E_{\text{пов}} = 2,44 \text{ мг-екв}/100\text{г}$. Твердість — 5-5,5 (за мінералогічною шкалою); густина — $1,9-2,8 \text{ г/см}^3$; межа міцності при стисканні — 8-15 МПа; питома теплоємність — $0,83-1 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, теплопровідність — $0,14 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{К})$. Цеоліти нерозчинні у воді, кислотах, лугах та органічних розчинниках, термостійкі в межах температур до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Природні цеоліти є молекулярними ситами, тобто мікропористими з розміром чарунок $2,6-8 \text{ \AA}$ [31]. 9.

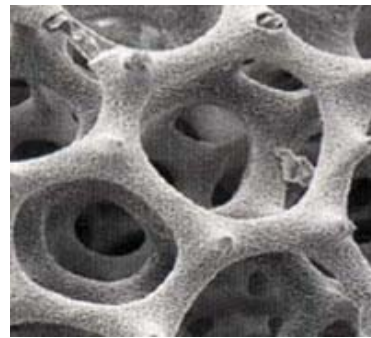
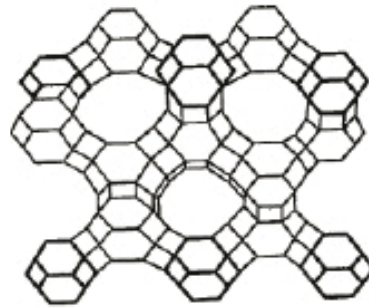


Рисунок 2. Проекція фрагмента пористої кристалічної структури цеоліту

За визначенням Арнаутюк Н.В. кристалічна структура природних цеолітів і штучних в тому числі утворена тетра-

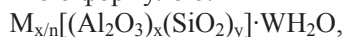
едричними групами $\text{SiO}_{2/4}$ і $\text{AlO}_{2/4}$, об'єднаними загальними вершинами в тривимірний каркас, пронизаний порожнинами та каналами (вікнами) розміром 2-15 ангстрем. Відкрита каркасно-порожнинна структура цеолітів $[\text{AlSi}]_x\text{O}_4$ – має негативний заряд, компенсує протиіонами (катионами металів, амонію, алкіламонія та ін. іонами, уведеними за механізмом іонного обміну) і легко дегідратується молекулами води [5,6].

Найбільш важливою особливістю цеолітів, на думку Пилев Л. Н. і Кривошеєнко Л. В., яка практично визначає специфічні властивості цих мінералів, є наявність системи порожнин і каналів в їх структурі, зайнятих крупними іонами, і молекул води, які вільно рухаються. Це призводить до іонного обміну та оборотної дегідратації, що сягаю до 50% загального обсягу мінералу і зумовлює цінність цеоліту як сорбента. Вхідні отвори з каналів у порожнині цеолітів утворені кільцями з атомів кисню – найбільш вузькі місця каналів. Їх формою і розмірами визначаються величини іонів і молекул, які можуть проникати в порожнину. На цьому засновано застосування цеолітів молекулярних сит [9]. Пориста структура природних цеолітів містить активні обмінні катіони і зумовлює унікальні адсорбційні, катіонообмінні та каталітичні властивості цих мінералів. Кількість молекул цеолітної води, а також види та кількість інших молекул, які можуть бути адсорбовані, визначаються об'ємом вільного внутрішнього кристалічного простору [8].

При нагріванні цеоліту, вода з нього починає випаровуватися. Позбавлений води цеоліт являє собою мікропористу кристалічну «губку», обсяг пор в якій сягає – 50% обсягу каркаса цеоліту. Та-

ка «губка», що має діаметр вхідних отворів від 0,3 до 1 нанометрів (залежно від виду цеоліту) і є високоактивним адсорбентом. Діаметр вхідних отворів «губки» має чітко визначені розміри. У зв'язку з цим відбувається так званий молекулярно-ситовий відбір. Властивості цеолітів дозволяють розділяти молекулярні суміші навіть у тих випадках, коли різниця в розмірах молекул становить мільярдні частки сантиметра. При охолодженні ж цеоліт знову вбере в себе воду з атмосфери [1,9].

Природні цеоліти нагадують алюмосилікатні каркасні структури, склад яких може бути виражений загальною формулою:



де М — n-валентний катіон металу, здатний до іонного обміну; W — кількість молекул води; x/n — від 1 до 5.

За інформацією Оксфордського університету поведінка цеолітів у процесі іонообміну залежить від дії природи катіона, його заряду і розміру в дегідратованому і гідратованому стані, температури, концентрації катіонів у розчині, природи аніону, що асоціюється з катіоном у розчині, структурних особливостей цеоліту [10].

Система «цеоліт-водний розбавлений розчин»

Цеоліт володіє молекулярно-ситовими та іонообмінними властивостями. Тобто, цей мінерал здатний вбирати різні шкідливі речовини і виділяти при цьому корисні елементи.

Цеоліти сприяють видаленню з води важких металів, вірусів, радіоактивних елементів, фенолу, амонію,

нітратів, нафтопродуктів, органічних забруднювачів, пестицидів. Крім того, цеоліти знижують концентрацію хлорид-іонів, фторид-іонів, видаляють солі жорсткості і пом'якшують воду [11].

Штучно синтезовані цеоліти (пермутіти, одержувані сплавленням силікату алюмінію, соди і піску) також широко застосовуються в водоочисних приладах, як адсорбенти, іонообмінних та молекулярних ситах [12].

За висновком Горна К. (Оксфордський університет) тільки цеоліт не зможе впоратися з усіма забрудненнями, адже порожнечі в структурі цеоліту різні і відповідають абсолютно різним речовин. Тому цеоліти, які видаляють з

води радіоактивний стронцій та інші схожі речовини можуть зовсім не затримуватись. Крім того, фільтрація води з використанням цеолітів і виділенням різних речовин відбувається за різних умов [13].

Експериментальні дослідження в природних умовах

Продовжуються цілорічні дослідження процесів у системі “розбавлений водний розчин, питна вода - граніт” в реальних умовах на основі діючих джерел з етапу корегування та використання питної води, яка безперервно споживається (табл. 2).

Таблиця 2. Результати другого етапу досліджень

Показник води	Одиниця вимірювання	21.07.13		26.08.13		21.09.13	
		Колодязь	Джерело	Колодязь	Джерело	Колодязь	Джерело
Каламутність	Мг/дм ³	прозора	прозора	прозора	прозора	прозора	прозора
Колірність	Градус	-	-	-	-	-	7
РН		6.77	6.66	6.98	6.68	7.17	6.77
Лужність	Мг/дм ³	155.55	375.3	143.35	384.3	155.55	384.3
	Мгекв/дм ³	2.55	6.15	2.35	6.3	2.55	6.3
Сульфати	Мг/дм ³	68	84.1	59.2	92.8	53.6	72.1
	Мгекв/дм ³	1.42	1.75	1.23	1.93	1.12	1.50
Хлориди	Мг/дм ³	12.43	48.3	9.76	93.2	10.65	86.98
	Мгекв/дм ³	0.35	1.36	0.27	2.63	0.3	2.45
Жорсткість	Мгекв/дм ³	4.1	7.3	3.5	8.6	4.1	8.6
Магній	Мг/дм ³	10.94	14.6	1.4	7.2	13.38	24.32
	Мгекв/дм ³	0.9	1.2	0.12	0.59	1.1	2
Кальцій	Мг/дм ³	64.12	122.24	58.12	140.28	60.12	132.46
	Мгекв/дм ³	3.1	6.1	2.9	7	3	6.61
Залізо	Мг/дм ³ Мгекв/дм ³	-	-	-	-	-	-
Нітрати	Мг/дм ³	42.1	16	34.8	21	40.8	18.4
	Мгекв/дм ³	0.68	0.26	0.56	0.34	0.66	0.3
Нітрити	Мг/дм ³	0.02	0.15	0.015	0.2	0.02	0.09
	Мгекв/дм ³	0.0004	0.003	0.0003	0.004	0.0004	0.002
Азот амонійний	Мг/дм ³ Мгекв/дм ³	-	-	-	-	-	-
Окиснювач	мгО/дм ³	3.6	2.48	3.28	2.64	3.2	2.4
Мінераліз.	Мг/дм ³	298.69	525.45	274.34	628.34	269.23	571.25
Натрій+Калій	Мг/дм ³	23.1	52.67	21.16	59.8	12.2	44.5
	Мгекв/дм ³	1	2.29	0.92	2.6	0.53	1.93

Висновки

Основною особливістю природних цеолітів є наявність системи пустот і каналів в їх структурі, які можуть сягати 50% загального обсягу мінералу, що зумовлює цінність цеоліту як сорбента. Цеоліт володіє молекулярно-ситовими та іонообмінними властивостями, що надає йому можливість видаляти різні шкідливі речовини (важкі метали, фенол, нітрати, нафтопродукти тощо) і виділяти при цьому корисні.

Аналіз інформаційних джерел засвідчив, що одним із засобів для кон-

диціонування питних вод можуть бути природні мінерали, кондиціонери, коректори складу води і її структури, завдяки процесам сорбції, іонообміну та фільтрації. До таких мінералів належать і природні цеоліти, які можуть наближувати якість питної води до природно сформованої, при використанні їх як окремого етапу в комплексних багатостадійних поетапно-функціональних технологіях з корегування питної води і для кондиціонування питної води, яка пройшла водопідготовку на центральній станції водопостачання.

Література

1. «Гигиеническая оценка и изучение барьерной роли природных цеолитов Холинского месторождения по отношению к ряду химических и биологических загрязнителей при использовании их в качестве фильтрующей загрузки для очистки питьевой воды» / Научный отчет. - Новокузнецк: Академия медицинских наук СССР, 1990. – 82 ст.
2. Савченко М.Ф., Ткачев П.Г. Цеолиты России (Мед.-биол., гигиен., экол. и экон. аспекты).- Иркутск: Иркутский университет, 1998. – 253 с.
3. Цеолиты - минерал XXI века. // Сантехника, отопление, кондиционирование, 2004. - №4.-С. 50-52.
4. «Zeolite-water close cycle solar refrigeration; numerical optimisation and field-testing», Jean-Baptiste Monnier; Dupont, M. Proc. Annu. Meet. — Am. Sect. Int. Sol. Energy Soc.; American Solar Energy Society meeting; 1 June 1983; Minneapolis, MN, USA – 181-185pp.
5. Zeolites in Sedimentary Rocks. Ch. in United States Mineral Resources, Professional Paper, 1973. – 820 p.
6. Арнаутов Н.В., Академия наук СССР, СО. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. Новосибирск.– Институт геологии и геофизики АН СССР.– 1990. – 143 с.
7. Николаев. В.Н. Об использовании природных цеолитов для профилактики радиационных поражений и самолечения в районе ЧАЭС. Институт геологии и геофизики СО АН СССР и Институт физиологии СО АМН СССР». Новосибирск: 1986 г.
8. Брек Д. В., Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Недра.– 1983 г. - 647 с.
9. Пылев Л. Н., Кривошеенко Л. В. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов.– Новосибирск: 1990 г. -46 с.
10. Mampion F. A. Mineralogy and Geology of Natural zeolites. Ed., Oxford, 1977 -198 p.
11. Николаев В. Н. Природные цеолиты в социальной сфере и охране окружающей среды. Новосибирск: 1990.– С. 4-14.
12. Снигирева Т. В., Величковский Б. Т., Новые подходы к обоснованию гигиенических регламентов пыли природных и синтетических цеолитов, Российский Государственный медицинский университет, Москва: Природные цеолиты России, Том II, Новосибирск: Институт минералогии и петрографии СО РАН, 1992 г.– 103 с.
13. K. Torn, Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use. Oxford, New York, Pergamon Press. 1978, - 441-450 pp.