

Список литературы:

1. Гришин А.М. Математические модели лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. - Новосибирск: Наука, 1992. - 408 с.
2. Патанкар С.В. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. - М.: Энергоатомиздат, 1984.
3. Пасько О.А. Оценка лесных ресурсов: учебное пособие / О.А. Пасько; Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - 128 с.
4. Главное управление МЧС России по Томской области [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://70.mchs.gov.ru/folder/1464314> (дата обращения: 09.09.2018).
5. Perminov V.A., 2018. Mathematical Modelling of Wildland Fires Initiation and Spread Using a Coupled Atmosphere-Forest Fire Setting, Chemical Engineering Transactions, 70, 1747-1752.

МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БИОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

*А.Л. Новикова аспирант, О.Б. Назаренко д.т.н., проф,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 30,
E-mail: furia.08@mail.ru*

Аннотация: В данной статье исследуются существующие методы модификации природных цеолитов, а именно, модификация раствором неорганических солей, модификация с кислотной/основной обработкой и гидротермической обработкой цеолитов. Исследования показали, что для сорбции анионов больше подходит модификация неорганическими солями.

Abstract: This article studies the existing methods of modification of natural zeolites, namely, modification with a solution of inorganic salts, modification with acid/basic treatment and hydrothermic treatment of zeolites. Studies have shown that the modification with inorganic salts is more suitable for the sorption of anions.

Наличие загрязняющих веществ в сточных водах – серьезная экологическая проблема, и их удаление с применением цеолитов на сегодняшний день активно исследуется. Природные цеолиты являются экологически безопасными и экономически выгодными гидратированными алюмосиликатными материалами, которые обладают исключительными ионообменными и сорбционными свойствами. Их эффективность в различных технологических процессах зависит от их физико-химических свойств, которые тесно связаны с их геологическим происхождением. Пористая структура дает природным цеолитам различные возможности применения.

Для увеличения эффективности возможна модификация природных цеолитов. Модификация может осуществляться несколькими методами, такими как кислотная обработка, ионный обмен, и функционализация поверхности сурфактантом. Модифицированные цеолиты показывают высокую адсорбционную активность как для катионов так и для анионов.

В данной работе нами проведен анализ литературы о возможности модификации природных минералов цеолитов для очистки сточных вод от биогенных элементов. Для увеличения эффективности и проведения очистки от анионов необходимо выполнить модификацию, которая может осуществляться несколькими методами.

Модификация растворами неорганических солей.

Химическая модификация неорганическими солями (NaCl, CaCl₂, BaCl₂, NH₄Cl, FeCl₃) или катионными сурфактантами (НДТМА) улучшает свойства цеолита и повышает его эффективность при водоочистке [1-5]. Успешная модификация поверхности цеолита происходит под воздействием высококонцентрированных растворов неорганических солей. В нормальных условиях большие полости и входы к каналам внутри цеолитового каркаса заполнены молекулами воды, образующими гидратационные сферы вокруг сменных катионов. После контакта цеолита с раствором неорганической соли, такой как NaCl, происходит обмен катионов (H⁺ или Na⁺) из раствора на обменные катионы из цеолитового каркаса (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺).

Для удаления анионов из воды поверхность цеолита должна быть модифицирована раствором неорганических солей (например, FeCl₃) адсорбция которых на поверхности цеолита приводит к образованию оксидов-гидроксидов, которые затем образуют устойчивые комплексы с анионами в растворе. Эта модификация может привести, в меньшей или большей степени, к созданию адсорбционного слоя на поверхности цеолита и модификации поверхностного заряда на поверхности цеолита

(от отрицательного к положительному) [6]. Удельная площадь поверхности (ВЕТ) природного и модифицированного цеолита после предварительной обработки неорганическими солями увеличивается. Это подтверждает теоретическое исследование подходящего положения ионов Na^+ в структуре цеолита и возможности обмена цеолита с ионами металлов из растворов. Na-модификация показывает наибольшую селективность для ионов цинка при смешивании ионов Zn^{2+} с ионами Fe^{3+} , которая сильно зависит от кислотности раствора и энтальпии гидратации катиона.

Химическая модификация цеолита растворами FeCl_3 определяется системой параметров: pH раствора, ионная сила раствора, окислительно-восстановительные условия, концентрация и тип солей (хлориды, сульфаты, нитраты, перхлораты и др.).

Соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к сорбции ионов железа и оксидов железа на поверхности и в порах клиноптилолита. Однако независимо от доли различных форм железа, присутствующих в структуре цеолита, общим свойством всех модифицированных железом цеолитов является сильное увеличение сорбционной способности оксианионов мышьяка, присутствующих в водных растворах. По литературным данным, существуют два механизма связывания мышьяка с поверхностью оксигидроксида железа: механизм поверхностного осаждения и механизм комплексообразования на поверхности. Поверхностный механизм комплексообразования может быть монодентатным, доминирующим при низком поверхностном покрытии модифицированного цеолита или бидентатным на более широкий охват поверхности, когда железо образует комплексы с мышьяком [7].

Модификация кислотной / основной обработкой.

Структуру цеолита и его химические и физические свойства можно модифицировать с тем неорганическим основанием (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) или кислотным раствором (HCl , HNO_3). Кислотная обработка – один из наиболее распространенных и простых методов модификации цеолитов. Эффективность кислотной обработки зависит от химического состава, структуры, чистоты минерала и рабочих условий. Растворение некоторых аморфных материалов, которые блокируют поры природных цеолитов, еще одно последствие кислотной модификации. Согласно теории Бренстеда и Льюиса растворение природных цеолитов в кислом растворе происходит в результате кислотного/основного поведения структуры алюмосиликата в присутствии ионов H^+ или OH^- в растворе. Кислотные/основные вещества, присутствующие в рамках цеолита, также ответственны за их химическое поведение в водных растворах. Взаимодействие природных высококремнеземистых цеолитов (например, клиноптилолита, гейландита, морденита, эрионита и ферриерита) в кислотных и щелочных водных средах, как правило, возникает при низкой скорости растворения [8]. В процессе dealюминации ионы Al^{3+} могут быть извлечены из структуры алюмосиликата. Таким реакциям способствуют более низкие значения pH и сформированные комплексы AlOH^{2+} отделяются из-за их высокой степени протонирования поверхности. Декатионирование (обмен катионов цеолита с ионами H^+) минимально в растворах с высокой концентрацией катионов, но также существенно зависит от кислотности раствора и энтальпии гидратации катионов [1,4]. Обработка раствором соляной кислоты приводит к декатионированию (получению так называемой “водородной формы” цеолита), dealюминизации и иногда к разрушению кристаллической решетки. Эффект соляной кислоты на различных цеолитах различен. Например, кислотная модификация HCl природных материалов морденита и эрионита, проводившаяся в аналогичных условиях привела к слабому декатионированию и почти не привела к dealюминизации морденита, в то время как степень поглощения щелочных и щелочноземельных металлов, а также алюминия из эрионита составила более 90% [9]. Изменения химического состава и структуры цеолитов в результате декатионирования и dealюминизации приводят к изменениям свойств минералов. Природа минерала и обменное содержание катионов, а также примесей, имеют значительно влияние на кислотную модификацию структурно идентичных природных цеолитов.

Время контакта цеолита с раствором, нагревание перед и после модификации, предварительная обработка водой или другими растворами, такими как NH_4Cl , также влияют на эффективность модификации. Низкокремнеземистые цеолиты неустойчивы в кислотах и их декатионирование ведется другими методами. Ионный обмен с более растворимыми солями аммония (обычно с хлористым аммонием NH_4Cl) – это начальная стадия, с последующим нагревом образцов богатых ионами аммония, необходимая для того чтобы удалить аммиак и водород. Этот метод декатионирования также применяется к высококремнеземистым цеолитам. Влияние концентрации вещества и время реакции также принимаются в расчет.

Гидротермическая обработка природного цеолита.

Термическая обработка при высокой температуре, в зависимости от твердого образца и температуры использования может увеличить поры путем извлечения молекул воды и органических веществ из каналов пор. Присутствие воды в клетках и каналах цеолитового каркаса составляет 10-25% от общей массы цеолита. Для обеспечения эффективного использования цеолитов в водоочистке важно знать свойства обезвоживания и структурную стабильность конкретного цеолитового материала. Для получения информации об изменении потерь массы и адсорбции или кристаллизации используется метод термического анализа: термогравиметрический/дифференциальный термогравиметрический анализ (TG/DTG) и дифференциальный термический анализ (DTA). Стабильная структура цеолита, такая как клиноптилолит, приводит к постоянной, но обратимой потере воды. Цеолитная вода может быть удалена путем нагревания до примерно 400 °С. Гидратация модифицированного железом цеолита была на 17% выше, чем у модифицированного Na-цеолита и природного цеолита.

На основании обработанной информации можно сделать вывод, что для очистки сточных вод от биогенных элементов для модификации необходимо использовать неорганические соли. Но стоит отметить, что каждый вид цеолитов имеет свои физико-химические свойства, поэтому стоит попробовать все описанные выше методы модификации.

Список литературы:

1. Oliveira CR, Rubio J (2007) New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Mineral. Engin.* 20:6:552-558.
2. Ortega EA, Cheeseman Ch, Knight J, Loizidou M (2000) Properties of alkali-activated clinoptilolite. *Cement.Concrete.Res.* 30:10:1641-1646.
3. Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP, Mattusch J, Morgenstern P, Pérez-Cruz MA, Reyes-Ortega Y, Wennrich R, Yee-Madeira H (2008) In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *J.Colloid.Interf. Sci.* 322:2:527-536.
4. Šiljeg M, Cerjan Stefanović Š, Mazaj M, Novak Tušar N, Arčon I, Kovač J, Margeta K, Kaučič V, Zabužek Logar N (2009) Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs, *Micropor. Mesopor.Mater.* 118:1-3:408-415.
5. Breck DW (1974) *Zeolite molekular sieves*, John.Wiley&Sons, New York
6. Moussavia G, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – V. 171. – № 10. – P.1159–1169.
7. Rožić M., Miljanic S (2011) Sorption of HDTMA cations on Croatian natural mordenite tuff. *J.Hazard.Mater.* 185:1:423-429.
8. Grossal PR, Eick MJ, Sparks DL, Goldberg S, Ainsworth CC (1997) *Environ.Sci.Techol.*31:321-326.[43] Fenforf S, Eick
9. Inglezakis VJ, Doula MK, Aggelatou V, Zorpas AA . Removal of iron and manganese from underground water by use of natural minerals in batch mode treatment. *Desalin. // Water Treatment.* – 2013. – V. 18. – № 3. – P.341–346.

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ И ЗАВОДОВ
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ**

П.С. Белошицкий, студент,

Научный руководитель: Мальчик А.Г., к.т.н., доцент кафедры БЖДЭиФВ

Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского

Томского политехнического университета

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

тел. (38451)-7-77-64, E-mail: paukofob26@inbox.ru

Аннотация: Статья посвящена вопросам комплексной оценки нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Автор раскрывает способы оценки нефтеперерабатывающих заводов с помощью таких значений, как глубина переработки нефти и выход светлых нефтепродуктов, производит примерный расчёт затрат на строительство нефтеперерабатывающих установок с учётом их сложности и произ-