

ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА - КЛИНОПТИЛОЛИТА В ЭКОЛОГИИ

Данчо Бенев

Университет им. проф. д-ра Асена Златарова – г. Бургас, Болгария

E-mail: danben@btu.bg

ABSTRACT

The Republic of Bulgaria is one of the richest countries in the zeolite deposits, mostly clinoptilolite. High content monomineral - zeolite clinoptilolite in tuffs - 70-99% is the reason for research to obtain new materials intended to protect the environment, as well as for cleaning the human body from toxins ie for medical purposes. Particularly interesting area of application of natural zeolites for wastewater and drinking water of various contaminants, as well as the structuring of water received from water supply to the population. At the University "Prof. Dr. Assen Zlatarov" - Bourgas has accumulated rich experience in relation isothermal, acid and ion exchange sharing modification and activation of natural clinoptilolite. The samples obtained were characterized using different methods of analysis – X-ray, DTA/TGA, FT - IR spectroscopy, porometric and adsorption. It was established that all the samples heat-stable up to 700°C in air.

Keywords: Natural zeolites-clinoptilolites, wastewater treatment, sorbents and chelators

ВВЕДЕНИЕ

Республика Болгария одна из богатых стран мира по цеолитовых месторождений, в основном клиноптилолитовых [1-3]. Высокое содержание мономинерала – клиноптилолита в цеолитсодержащих туфов – 70-99 % является предпосилькой для проведения широкомащабных исследований с целью получения новых материалов предназначенные для охраны окружающей среды, а также для очистки человеческого организма от токсинов т.е для медицинских целей [4-7] . Особено интересное направление применения природных цеолитов для очистки сточных и питейных вод от различных загрязнений, а также для структурирования воды получаемой с водопроводной сети для населения [8-10] .

В Университете им. проф. д-ра Асена Златарова города Бургаса накоплен богатый опыт по отношению термичного, кислотного и йонообменного обмена модифицирования и активирования природного клиноптилолита. Полученные образцы охарактеризованы с помощью различных методов анализа – рентгенографски, дериватографски, ФТ-ИК спектроскопия, порометрически и адсорбционные.

Установлено, что все полученные образцы термостабильные до 700°C на воздухе [8-17].

Целью настоящего сообщения является представить области применения природных цеолитов для экологических целей разработанных в Университете им. проф. д-ра Асена Златарова города Бургаса - Болгарии.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основном исследован природный цеолит-клиноптилолит месторождения „Бели Пласт” из района грода Кырджали, Восточные Родопы. Его показатели и химический состав даны в табл.1.

Химический состав и показатели природного клиноптилолита месторождения „Бели Пласт” – Болгарии

Таблица № 1

Показатели	Химический состав	
	Компоненты	% mass.
Насыпная масса, [g/cm ³] - 0.8295 – 0.8673	SiO ₂	66.05
	Al ₂ O ₃	11.22
Размер частиц основной фракции –1.0 – 2.5 mm – до 95 %	Fe ₂ O ₃ и FeO	1.17
	CaO	3.69
	MgO	0.17
Ионообменный емкость 95 – 137 mg eqv/100 g	Na ₂ O	0.20
Силикатный модуль n = SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 10,01	K ₂ O	3.48
	TiO ₂	0.13
Содержание цеолита – клиноптилолита, 95 – 98 mass. %	H ₂ O (до 600°C)	12.90

Как видно из табл.1 природный клиноптилолит месторождения „Бели Пласт” района г. Кырджали – Восточные Родопы Республики Болгарии является высококремнистым алюмосиликатом с преобладанием катионов калия и кальция, что делает его очень перспективным для приготовления высоко эффективных сорбентов для экологических целей, а также в качестве ионообменника.

НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Природный цеолит-клиноптилолит исследован в следующие направления:

- Как эффективного адсорбента – сушителя газов, воздуха и органических жидкостей[11, 13-16].
- Как адсорбента для очистки сточных вод от фенолов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, аммиака и др.[8, 10, 18]
- Как адсорбента для осушки и регенерации трансформаторных и моторных масел[19,20].
- Как энтеросорбента для медицинских целей – для экологии человеческого организма [21].
- Как адсорбента для приготовления эффективных сорбентов для быта [22-23].
- Как сорбента для очистки нефтепродуктов от серных соединений [24].

Установлено, что термоактивированный клиноптилолит эффективно сорбирует из загрязненных сточных вод различных по природе ионов – Cu (II) - 7÷8 g/kg (степень очистки – 90-96 %); Fe (II) и Fe (III) - 53÷56 g/kg; Mn (VII) - 43÷g/kg; BO₂- 4÷g/kg; AsO₃³⁻ - 3.1 ÷3.3 g/kg; PO₄³⁻ - 56÷60 g/kg и NH₄⁺ - 40÷42 g/kg.

Химически модифицированный цеолит-клиноптилолит эффективно очищает сточных вод от нефтепродуктов. Установлено что при содержании органических соединений около 2 жбв – степь очистки выше 99.5 %. В сочетании с активным углем марки „Карборил Г” (производство – Болгария) клиноптилолит очищает под предельно допустимы норм концентрации (для водоприемников 2-рой категории) сточные воды от фенолов и железа.

Установлена оптимальная адсорбционная емкость по фенолу – 9.9 g/kg и 3.6 g/kg по отношению железа.

Полученные результаты позволили коллективу Университета „Проф. д-ра Асена Златарова” – г. Бургаса спроектировать установку и внедрить термоактивированного клиноптилолита в сочетании с активным углем для очистки сточных вод от фенолов завода для импрегнирования древесины г. Белово, Пловдивской области.

Термоактивированный клиноптилолит внедрен также в Энергоснабжении города Бургаса для регенерации трансформаторных масел. Для этой цели спроектирована мобильная установка смонтированная на транспортном автомобиле предприятия, которая регенерирует трансформаторных масел непосредственно в самих трансформаторах при том очень эффективно повышая их диэлектрическая прочность на пробивное напряжения!

Термоактивированный и модифицированный со серебрянными йонами клиноптилолит успешно прошел клинические испытани во Военно Медицинской Академии Болгарии на кафедре „Токсикологии и лечения при бедствия и аварии” и доказал свою эффективность для лечения 25 болных в продолжении 3-5 месяцев. Данные этого исследования являются предметом доклада, который будет представлен в секцию „Клинически испытания” Международной Конференции Стара Загора 2011.

Термоактивированны клиноптилолит успешно прошел испытания и по его использования для быта в качестве дезодорирующей адсорбционной подстилки для домашних любимцев и в качестве обезмирисителя для холодильников. Представленный на Мировой Выставке Достижения молодых ученых и иноваций проходившей в 1991 году в г. Пловдиве ЕХРО’91 ПОЛУЧИЛ Золотую медал., а приготовленный на его основе адсорбент – сушитель получил ПАТЕНТ „Стеглосорб – адсорбент –сушитель для стеклопакетов” [22,23].

Приготовленный нами адсорбент для очистки сточных вод от тяжелых металлов, аммиака и нефтепродуктов эффективно применяется для очистки сточных вод Завода „Ремотех” г. Раднево Старозагорско и сточных вод после вторичного утаителя Лукойл Нефтехим Бургаса.

Термоактивированный клиноптилолит успешно внедрен в качестве адсорбента - сушителя водорода и воздуха на установке „ЭТИЛЕН 2500” и для осушки воздуха на установке АКЦ Лукойл Нефтехим города Бургаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты применения клиноптилолота в самых различных направлениях практики показали, что не напрасно ученые со всего мира называет природный клиноптилолит чудо-минерал, минерал 20-го и 21-го века! Он доказал многократно свою эффективность и как адсорбента – сушителя, и как адсорбента для очистки сточных и питейных вод, а также и как ионнообменника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д., Природные цеолиты, М. : Химия, 1985.
2. Алексиев Б., Джурова Е. Годишник Софийского Университета, 1977, кн. I.
3. Бенев Д.К., Известия Ан Гр. ССР, серия Химия, 1987, т.13, №2, 135.
4. N. Izmirova, and B. Aleksiev, (1999), Patent No 63679/1999, BG.
5. N. Izmirova (2000), Patent No 63681/2000, BG
6. N. Izmirova, E. Djourova, B. Aleksiev, B. Baeva, P. Blagoeva, P. Uzunov, I. Tomova, A. Boyanova, and Tz. Mircheva, (2007), Utilization of natural clinoptilolite for reducing the risk of gall stones, and renal calculus, Second International Symposium, Advanced micro- and mesoporous materials, Varna, Bulgaria, 6-9 September 2007, 2nd Humboldt Conference, Book of Abstracts, p. 186.

7. N. Izmirova, E. Djourova, B. Aleksiev, B. Baeva, P. Blagoeva, P. Uzunov, I. Tomova, A. Boyanova, and Tz. Mircheva, (2007), Utilization of natural clinoptilolite for reducing the risk of tumor formation, 1st Conference, Nanostructures multifunctional materials, Sinaia, Romania, October 18-20, 2007, Book of Abstracts, p. 3-0.3.
8. Ганев В., М. Михайлова, Д. Бенев, Д.Димитров, О. Богданова, А. Бончев, Използване модифицированного клиноптилолита для доочистки сточных вод СК „Нефтехим” – г. Бургаса, НРБ, ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ, БАН, София, 263 - 268, 1986.
9. Zvezdov A., D. Benev, On the Possibilities of Using Natural Clinoptilolite for Purification of Drinking Waters in Both House-living and Open-air Conditions, ECOLOGY'93, (Трудове на Международен симпозиум „ЕКОЛОГИЯ'93” – 9-11.09, Бургас), т. II, докл.275 А (обем 6 стр.), 1993.
10. Benev D., V. Peneva, Treatment of Phenol-containing Wastewater, ECOLOGY'96, (Трудове на Международен симпозиум „ЕКОЛОГИЯ'96” – 04-06.09, Бургас), т. V, 45-49, 1996.
11. Палов Р., Д. Бенев, Д. Димитров, О. Богданова, Вл. Пенчев, Адсорбционните свойства модифицированного природного клиноптилолита и его применения для глубокой осушки технического водорода, **ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ**, БАН, София, 269 - 273, **1986**.
12. Бенев Д., Изследване влиянието на природата на модифицираща обменен катион върху каталитичната активност на природните цеолити – морденит и клиноптилолит, ГОДИШНИК НА ВХТИ – БУРГАС, т. XXII, кн.2, 71-77, 1987.
13. Пенчев Вл., Д. Бенев, Д. Димитров, О. Богданова, Р. Палов, Сушене на въздух и кислород с природен клиноптилолит, ХИМИЯ И ИНДУСТРИЯ, №6, 248-250, 1987.
14. Пенчев Вл., Д. Бенев, О. Богданова, А. Бончев, Д. Димитров, Р. Палов, Н. Николов, Глубока осушка технического водорода при помощи природного клиноптилолита в промышленных условиях на К. „Нефтехим” – г. Бургаса, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ, № 11, 28-29, 1987.
15. Пенчев Вл., Д. Бенев, Изследване на българските природни цеолити и тяхното приложение, ГОДИШНИК НА ВХТИ – БУРГАС, т. XXIII кн.2, 133-135, 1988.
16. Бенев Д., О. Богданова, А. Бончев, Вл. Пенчев, Осушка въздуха българским природным клиноптилолитом месторождения „Бели баир”, ИЗВЕСТИЯ АН ГРССР, сер. Хим. № 2, 119-124, 1989
17. Pilchowski K., V. Solotuschuein, C. Averkiou, P. Grabner, W. Swieger, D. Benev, Adsorption von vinylchlorid an verschiedenen adsorbentien, СЕМ ТЕХН, 44, Jf. Heft, 1, 17-18, 1992.
18. Бенев Д., В. Пенева, Адсорбционно пречистване на отпадни води от нефтопродукти, метали, фосфатни и амониени йони с активен въглен и термично активиран природен клиноптилолит. (Сборник от доклади на Международната научна конференция „Ст.Загора'2002” – 6-7 юни 2002 г.) т. I, 332-335, 2002.
19. Зулфугаров З., Д. Бенев, М. Аннагиев, Н. Нисанов, Осушка и очистка трансформаторного масла природным цеолитом, ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ, 8, 48-49, 1981.
20. Бенев Д., Д. Минков, П. Христанов, Регенерация и газоочистване на трансформаторни масла с термоактивиран природен клиноптилолит, ЕНЕРГЕТИКА, № 5-6, 36 – 38, 1992.
21. Никола Бояджиев, Милена Ковачева, Данчо Бенев, Николай Бояджиев, Владимир Бояджиев, ПРИЛОЖЕНИЕ НА МОДИФИЦИРАНИЯ СЪС СРЕБРО КЛИНОПТИЛОЛИТ ОТ МЕСТОНАХОДИЩЕ „Бели пласт” ЗА МЕДИЦИНСКИ ЦЕЛИ, Сборник от доклади на Международната научна конференция „Ст.Загора'2011” – 2-3 юни 2011 г.).
22. Д. Бенев, Вл. Георгиев, И. Христов, СЪСТАВ ЗА АДСОРБЕНТ-СУШИТЕЛ ЗА СЪБКЛОПАКЕТ, Патент за полезен модел № 390/05-06.2000.

23. Бенев Д. и колектив – експонат „Насипна дезодорираща постелка за домашни любимци – котки, рибки и птички” – Международно изложение за иновации и постижения на млади учени ЕХРО’91 май - юни 1981 год., гр. Пловдив – РАЗРАБОТКАТА Е НАГРАДЕНА СЪС ЗЛАТЕН МЕДАЛ И ДИПЛОМ от WIPO (Световна Организация за интелектуална собственост – Женева, Швейцария) в раздела „Разработки за бита”.

24. А. Палчев, Д. Бенев, Кр. Янева, Методи за очистване на среднодистелатни петролни фракции от сяросъдържащи съединения, 20-та Международна научна конференция Стара Загора – 2010, 3-4 юни 2010, том 7, 6-11