

INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC DEVELOPMENT

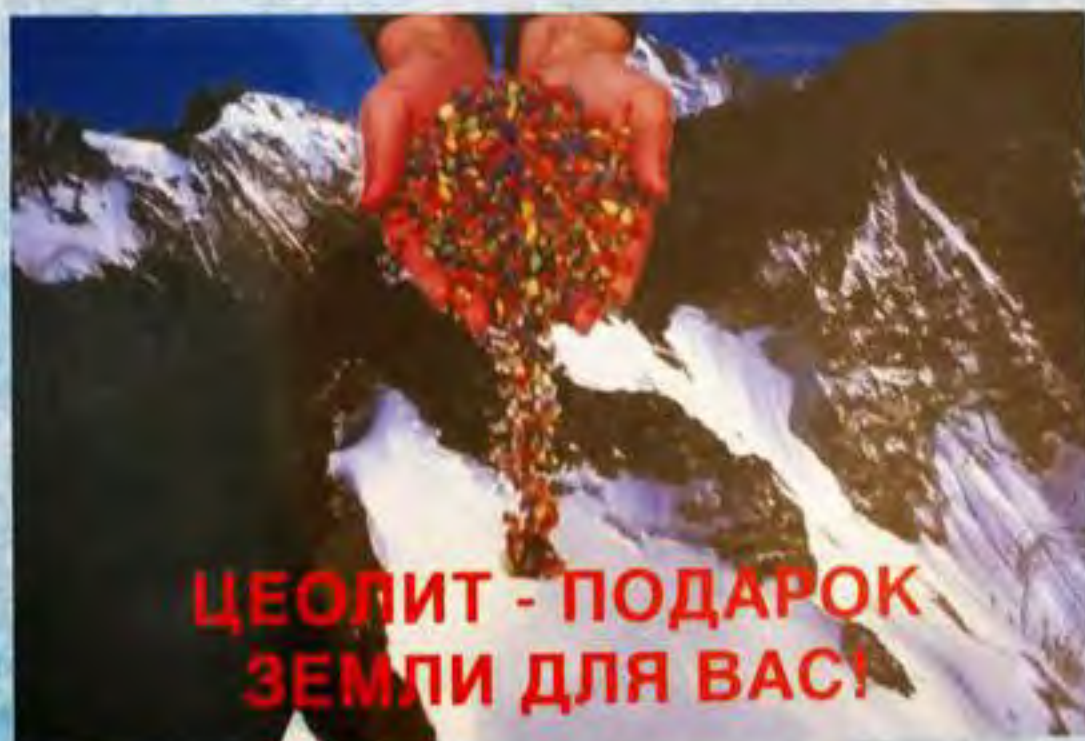
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE

AZERBAIJANI SECTION

EAST-EUROPEAN SECTION

Э.Н.ХАЛИЛОВ, Р.А.БАГИРОВ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ, ИХ СВОЙСТВА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ



**ЦЕОЛИТ - ПОДАРОК
ЗЕМЛИ ДЛЯ ВАС!**

**INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC
DEVELOPMENT
МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ ПО НАУЧНОМУ РАЗВИТИЮ**

**INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE
МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
AZERBAIJAN SECTION EAST-EUROPEAN SECTION
АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ СЕКЦИЯ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКАЯ СЕКЦИЯ**

Э.Н.Халилов, Р.А.Багиров

**ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ,
ИХ СВОЙСТВА, ПРОИЗВОДСТВО
И
ПРИМЕНЕНИЕ**

Баку - Берлин – 2002

Published in accordance with the decision of the United International Scientific Council of Azerbaijan and East-European Sections of International Council for Scientific Development/International Academy of Science

THE BOOK IS PREPARED IN THE NETWORK OF JOINT INTERNATIONAL
PROGRAM OF AZERBAIJAN AND EAST-EUROPEAN SECTIONS OF INTERNATIONAL
ACADEMY OF SCIENCE FOR PROBLEM OF APPLICATION OF NATURAL
ZEOLITE IN ECOLOGY AND MEDICINE

EDITED BY: DOCTOR OF SCIENCE, PROFESSOR, ACADEMICIAN OF THE
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE, HONOURABLE MEMBER OF
MUNICH INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE AND PARIS
INTERNATIONAL ACADEMY OF ASTRONAUTICS, PRESIDENT OF EAST-
EUROPEAN SECTION AND COPRESIDENT OF AZERBAIJAN AND RUSSIAN
SECTIONS OF THE INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE **KARL HECHT**
(GERMANY, BERLIN) AND DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES,
PROFESSOR, ACADEMICIAN OF THE INTERNATIONAL ACADEMY OF
SCIENCE, MEMBER OF THE PRESIDUM OF AZERBAIJAN SECTION OF THE
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE **ODJAGOV HABIB OSMAN**
(AZERBAIJAN, BAKU).

Khalilov E.N., Bagirov R.A.

**NATURAL ZEOLITES, THEIR APPLICATION,
PRODUCTION AND APPLICATION**

In the book is elucidated a wide complex of questions, inclusive geological-mineralogical properties, physical-chemical and other properties of natural zeolites, specificity of production of and producing on their basis the ready production and the problems of their wide application. There are examined the properties of using of natural zeolites in agriculture, cattle breeding, poultry keeping, industry, medicine and in deciding of ecological problems. There is also adduced the information about results of scientific researches of different properties of natural zeolites of Aydag deposit and is written the description of the production produced on their base. There is described the activity and prospects of development of "Azerzeolite" Intersectorial Scientific and Industrial Association.

ISBN 978-9952-451-07-8

® INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC DEVELOPMENT
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE
HEALTH AND ECOLOGY
AZERBAIJAN SECTION, EAST-EUROPEAN SECTION
«YENI TECH» company

BAKU - BERLIN — 2002

Публикуется в соответствии с решением Объединенного Международного Научного Совета Азербайджанской и Восточно-Европейской Секций Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук

КНИГА ПОДГОТОВЛЕНА В РАМКАХ СОВМЕСТНОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРОГРАММЫ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ И ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ СЕКЦИЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ПРОБЛЕМЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ЭКОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ: ДОКТОРА НАУК, ПРОФЕССОРА, АКАДЕМИКА МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПОЧЕТНОГО ЧЛЕНА МЮНХЕНСКОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК И ПАРИЖСКОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ АСТРОНАВТИКИ, ПРЕЗИДЕНТА ВОСТОЧНО - ЕВРОПЕЙСКОЙ СЕКЦИИ И СОПРЕЗИДЕНТА АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ И РОССИЙСКОЙ СЕКЦИЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК КАРЛА ГЕХТА (ГЕРМАНИЯ, БЕРЛИН) И ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОРА, АКАДЕМИКА МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ЧЛЕНА ПРЕЗИДИУМА АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ СЕКЦИИ МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ОДЖАГОВА ГАБИБА ОСМАН ОГЛЫ (АЗЕРБАЙДЖАН, БАКУ).

Халилов Э.Н., Багиров Р.А.

**ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ, ИХ СВОЙСТВА,
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ**

ISBN 978-9952-451-07-8

В книге освещен широкий комплекс вопросов, охватывающий геолого-минералогические особенности, физико-химические и другие свойства природных цеолитов, специфику производства и выпуска на их основе готовой продукции и проблемы их широкого применения. Рассмотрены особенности использования природных цеолитов в сельском хозяйстве, животноводстве, птицеводстве, промышленности, медицине и при решении экологических проблем. Приведена также информация о результатах научных исследований различных свойств природных цеолитов Айдагского месторождения, дано описание производимой на их основе продукции. Описана деятельность и перспективы развития Межотраслевого научно-промышленного объединения «Азерцеолит».

X 1804020200 без объявл.
655(07)—02

**® INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC DEVELOPMENT
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE
HEALTH AND ECOLOGY
AZERBAIJAN SECTION, EAST-EUROPEAN SECTION
«YENI TECH» company**

BAKU - BERLIN — 2002

**INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC
DEVELOPMENT
МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ ПО НАУЧНОМУ РАЗВИТИЮ**

**INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE
МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
AZERBAIJAN SECTION EAST-EUROPEAN SECTION
АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ СЕКЦИЯ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКАЯ СЕКЦИЯ**

E.N.Khalilov, R.A.Bagirov

**NATURAL ZEOLITES,
THEIR PROPERTIES, PRODUCTION
AND
APPLICATION**

Baku – Berlin – 2002

Азербайджанской Секции Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук.

С 2002 года Эльчин Халилов является директором Научно-исследовательского института по прогнозу и изучению землетрясений Международной Академии Наук.

В 2002 году Э.Н. Халилов за научные достижения награжден золотым нагрудным знаком – высшей наградой Международного Совета по научному развитию/Международной Академии Наук и дипломом к нему (Решение Президиума МСНР/МАН, 24.10.02, Сан Паоло, Бразилия), а также дипломом Всемирной Научной Конференции «Создание прочного мира» проходящей в Бразилии (Сан Паоло).

В октябре 2002 г. Эльчин Халилов избран членом Президиума Международного Совета по научному развитию/Международной Академии Наук и Вице-Президентом Восточно-Европейской Секции МСНР/МАН.

Э.Н. Халилов является специалистом в области современных геодинамических процессов, изучения и прогноза землетрясений и извержений вулканов. Автор более 350 публикаций, в том числе более 120 научных статей, ряда брошюр и монографий, десяти изобретений, в том числе имеет патенты на устройство для прогнозирования землетрясений и на детектор землетрясений; автор одного открытия.

С 1993 года Э.Н. Халиловым опубликовано более 20 научных работ в области изучения природных цеолитов и развития цеолитовой индустрии в Азербайджане. Он являлся инициатором и сопредседателем оргкомитета международной конференции «Производство и применение природных цеолитов», проходившей в Баку в сентябре 1999 г.; участвовал в ряде международных конференций по цеолитам, в том числе проходившей в Болгарии в 1995 году. Э.Н. Халилов является научным руководителем ряда крупных тем по исследованиям природных цеолитов Азербайджана, а с 2002 г. - сопредседателем Международной программы по созданию совместного с Германией производства биоактивных добавок к пище человека «Азеомед» и животных «Азеофарм» на основе азербайджанских цеолитов и кремниевого геля, производимого в Германии. В настоящее время Эльчин Халилов является Генеральным директором МНПО «Азерцеолит».



Багиров Рустам Абиьфаз оглы

Родился в 31 декабря 1935 г. Окончив Азербайджанский институт нефти и химии им. М. Азизбекова в 1959 г., защитил кандидатскую диссертацию в 1965 г. по специальности «Химическая технология топлива и газа». В 1989 г. защитил докторскую диссертацию, в 1990 г. получил диплом профессора ВАК СССР по специальности «Процессы и аппараты химической технологии».

В 1995 г. избран Академиком Международной Эко-Энергетической Академии. Лауреат Премии СМ СССР по науке (1986 г.), Почетный работник нефтяной и газовой промышленности СССР (1982 г.), Изобретатель СССР (1978 г.).

Р.А. Багировым разработаны теоретические основы и сформулированы научные принципы инженерных методов расчета и оптимизации принципиально новых адсорбционнохроматографических процессов разделения многокомпонентных смесей газов (C_1-C_4) и паров (C_5-C_8) с применением активных углей и синтетических цеолитов;

- проанализированы и обобщены закономерности сорбции, фронтального вытеснения и десорбции отдельных компонентов и смесей на основе результатов равновесных и кинетических характеристик индивидуальных углеводородов, в результате которых удалось обосновать возможность расчета процессов хроматографического разделения многокомпонентных смесей в аппаратах непрерывного действия;

разработаны новые методы оценки удерживающей и разделяющей способности адсорбентов, позволяющие выбрать оптимальные условия их эксплуатации в процессах осушки, сероочистки и разделения газов в стационарных и движущихся слоях сорбентов;

- создана основа для расчета трехфазных циклических процессов, отдельных стадий изотермической и неизотермической адсорбции и десорбции индивидуальных веществ и их смесей, а также процессов очистки и разделения газов и паров в неподвижных и движущихся слоях гранулированных цеолитов типа А и X, активных углей типа СКТ;

- разработана научная основа получения адсорбентов и катализаторов нового поколения на базе природного сырья, изучены их физико-химические, сорбционные, каталитические и технологические свойства в реальных условиях эксплуатации;

- разработана научная основа процесса выделения гелиевого концентрата из природных и нефтяных газов с помощью полупроницаемых полимерных мембран.

Под руководством и при непосредственном участии Р.А. Багирова внедрены в промышленность:

- адсорбционно-хроматографический процесс для разделения четырехкомпонентной газовой смеси в движущем слое угля; внедрен на Азербайджанском ГПЗ;

- адсорбционный процесс для осушки и очистки малосернистого газа; внедрен на месторождении «Сарыташ» (Узбекистан);

- адсорбционно-каталитическая установка для очистки газов, регенерации цеолита при переработке малосернистых газов с получением элементарной серы; внедрена на месторождении «Сарыташ» (Узбекистан), в проекте обустройства месторождения «Гугуртли» (Туркмения);

- установка высокотемпературной ступенчатой адсорбции для выделения из нефтяных и природных газов пропана, бутана и стабильного газового бензина; внедрена на опытном участке Азербайджанском ГПЗ;

- комбинированный процесс для выделения из газового конденсата парафиновых углеводородов нормального строения непрерывной хроматографией с последующей их изомеризацией и установка для получения адсорбента на базе природного цеолита для осушки газов мощностью 1000 т в год и промотированного катализатора на основе окиси алюминия и природного цеолита мощностью 500 т в год; внедрены на ОПБ ВНИПИГаза;

- адсорбент, полученный на этой установке, использован на Чирчикском заводе тугоплавких и жаропрочных металлов (Узбекистан) в процессе осушки водорода; Оренбургском газоперерабатывающем заводе в процессе осушки воздуха КИП и А; на ГПУ «Шуртангаз» в процессе предварительной осушки малосернистого газа; на «Киевтрансгаз» и

Новонефтячинском йодо-бромном заводе в процессе осушки импульсного газа и воздуха;

- промотированный катализатор, полученный на основе природного цеолита и окиси алюминия; внедрен на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ;

- полученный новый катализатор на основе окиси алюминия и двуокиси титана, внедрен в проекте обустройства месторождений «Гугуртли» (Туркмения) и на Мубарекском ГПЗ Узбекской Республики;

- разработан на уровне изобретения и внедрен на ОГПЗ принципиально новый способ регенерации отработанного катализатора с использованием в качестве восстановителя сероводородсодержащего газа, получаемого в процессе аминной сероочистки;

- разработано «Методическое указание на проектирование промышленных установок адсорбционной очистки малосернистых газов цеолитами»; выявлены причины образования H_2S и CO_2 в пласте месторождения «Гюнешли» и выданы рекомендации по предотвращению их образования.

В последние годы Р. Багиров занимается разработкой и внедрением альтернативных методов газоснабжения с использованием в качестве топлива газо-воздушной смеси теплотворной способностью не менее 7000 ккал/м^3 , а также нового химического соединения на базе местного сырья взамен закупаемого по импорту дорогостоящего этилмеркаптана для одоризации газов коммунально-бытового назначения. Результаты проведенных работ опубликованы в 8 книгах и брошюрах, более 220 статьях, а также в материалах всесоюзных и международных конференций, симпозиумов и конгрессов. Новизна проведенных научно-технических разработок подтверждена 22 изобретениями и 4 патентами.

Р.А. Багиров неоднократно был делегатом международных конгрессов, симпозиумов, конференций в Германии, Болгарии, Венгрии, Швейцарии, Москве, Ленинграде, Новосибирске, Киеве и т.д.; являлся членом многих специализированных советов по присуждению ученых степеней и званий, научных советов по адсорбции, хроматографии, катализу АН СССР, по природным цеолитам – Закавказских Республик; является членом ВАК при Президенте АР со дня ее основания по настоящее время. Р.А. Багиров в настоящее время является руководителем лаборатории в институте «АзНИПИГаз» и занимается поиском стратегического сырья – гелия во вновь открываемых глубокозалегающих нефтяных и газовых месторождениях Азербайджанской Республики.

ВВЕДЕНИЕ

Первое сообщение о природном цеолите было опубликовано в 1756 году шведским ученым А. Кронстедом [144]. Выделенные из водных растворов алюмосиликатов кристаллы стильбита вспучивались при нагревании, и Кронстед назвал их цеолитом, что в переводе с греческого означает «кипящий камень».

Свойства адсорбции газов и паров на твердых телах было известно до нашей эры. Так, еще в 1100 году до нашей эры царь Гидеон пытался использовать баранью шерсть для поглощения золота [57], а первые эксперименты по адсорбции газов и паров твердыми телами были выполнены в семидесятых годах XVII века французским ученым А.Ф. Фонтана и шведским ученым К.В. Шееле [68]. Было установлено, что кристаллы цеолитов могут обратимо дегидратироваться без заметного нарушения их кристаллической структуры и морфологии [145].

В дальнейшем исследователями было обнаружено, что цеолиты поглощают из водных растворов различные катионы и при этом изменяются показатели преломления цеолитов [160]. В 1909 году Ф. Гранже [152] заметил, что шабазит адсорбирует аммиак, воздух, водород, сероуглерод, йод, бром, а при повышенных температурах – даже пары ртути.

Д. Мак-Бен при изучении адсорбции различных газов и паров на дегидратированном шабазите обнаружил, что шабазит мгновенно поглощает пары воды, метилового спирта и муравьиной кислоты, но практически не адсорбирует пары ацетона, эфира и бензола. Мак-Бен, основываясь на этих данных, установил, что диаметр пор в кристаллах шабазита должен быть меньше $5\text{\AA}$. Отсюда и появился термин «молекулярное сито» и, следовательно, селективная адсорбция, т.е. процесс адсорбции на цеолите нельзя смешивать с процессом образования твердых растворов, т.к. при адсорбции во внутрикристаллическом пространстве или же в ультрапорах (микропорах) решетки цеолита могут оказаться только те молекулы, размер которых позволяет им проникнуть в глубь кристалла.

Далее, Р.М. Баррер и Д.А. Иббитсон [140] при изучении адсорбции на шабазите и мордените показали, что углеводороды нормального строения, как, например, н.пропан, н.бутан, н.пентан и другие, адсорбируются на этих цеолитах при температуре даже 100°C , а молекулы углеводородов изостроения, например изобутан, изопентан, изогексан и т.д., не адсорбируются морденитом и шабазитом. Виды минералов природного происхождения достаточно подробно описаны в

работах М. Флейшера [149], Д. Мак-Коннела [159] и Д. Брека [142], а в трудах академиков А.Е. Ферсмана [111] и В.М. Вернадского [34] приведены физико-химические и сорбционные свойства некоторых природных цеолитов.

Большой вклад в исследования природных цеолитов внесли известные азербайджанские ученые Х.С. Мамедов, А.Г. Сеидов, А.Н.Кулиев, Г.О. Оджагов, Т.Г. Гаджиев, С.Т. Амиров, Д.И. Мирзаи, М.И. Мамедов, М.Х. Аннагиев, Д.М. Ганбаров, А.М. Алиев, Ч.Ш. Ибрагимов, Х.Р.Самедов, Х.Т.Кахраманова, С.Б. Рустамов, А.А. Гувалов, Д.В. Тагиев, Я.М. Елчиев, Р.А. Багиров, М.И. Рустамов, А.С. Сулейманов и др.

Весомый вклад в исследование природных цеолитов внесли и грузинские ученые Г.В. Гвахария, Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили и др.

Мощные залежи природных цеолитов промышленного значения выявлены в США, Японии, Восточной Африке, Италии, Франции, Югославии, на Кубе, в Чехии и Словакии, Венгрии, Болгарии и других странах. Большие залежи высококремнистых природных цеолитов типа морденит и клиноптилолит найдены также в Азербайджане, Грузии, Армении, Закарпатье, Средней Азии, на Камчатке, Сахалине, в Якутии и других регионах бывшего СССР [14].

Наиболее интенсивное использование природных цеолитов в сельском хозяйстве и в промышленности, а также для получения промышленных продуктов организовано в Японии [125].

Природные цеолиты широко используются в процессах адсорбционного разделения воздуха, осушки и очистки газов, при изготовлении бумаги, в качестве добавки в почву вместе с удобрениями, почвенных кондиционеров, дезодорантов на птицефабриках и животноводческих фермах, для удаления из воды и почвы радиоактивных элементов, в качестве моющего и чистящего вещества, наполнителя резины, пластических масс и др.

За последние годы в Азербайджанской Республике налажено промышленное производство различных модифицированных и катионозамещенных форм цеолита Айдагского месторождения в Таузском районе.

Результаты проведенных исследований за последние годы опубликованы в фундаментальных монографиях, в трудах конференций, международных симпозиумов и конгрессов.

В данной книге обобщены результаты опубликованных за последние годы работ в области добычи, изучения, производства различных модифицированных форм цеолитов на основе цеолитсодержащего туфа Айдагского месторождения Азербайджанской Республики, а также результаты применения их в различных отраслях народного хозяйства.

INTRODUCTION

The first information about natural zeolite was published in 1756 by Swedish scientist A. Kronstedt [144]. Isolated from aqueous solutions of aluminosilicates, crystals of stilbite swelled up during heating, and Kronstedt called them zeolite, what, in translation from Greek, means "boiling stone".

Properties of adsorption of gases and steams in solids were known before our era. So, as far back as in 1100 before our era tsar Gideon tried to use fleece for absorption of gold [57], but firstly, the experiments on adsorption of gases and steams by solids were made in 70-ies of XVII century by French scientist A.F. Fontana and Swedish scientist K.V. Sheele [68].

Was established that crystals of zeolite may reversibly be dehydrated without noticeable infrigement of their crystalline structure and morphology [145]. Later on, investigators discovered that zeolites absorb from aqueous solutions different cations and at that the indices of refraction of zeolites are changed [160]. In 1909 F. Grange [152] noticed that chabazite adsorbs ammonia, oxygen, hydrogen, carbon bisulfide, iodine, bromine, but at high temperatures – even steams of mercury.

D. Mak-Ben while studying the adsorption of different gases and steams in dehydrated chabazite discovered that chabazite instantly absorbs steams of water, methyl alcohol and formic acid, but practically doesn't adsorb steams of acetone, ether and benzol. Basing on these data, Mak-Ben established that diameter of pores in crystals of chabazite must be less than 5 Å. From this appeared the term "molecular sieve", and consequently, selective adsorption, i.e. process of adsorption on zeolite cannot be confused with process of formation of solid solutions, as during adsorption in intracrystalline vacuum, or in ultrapores (micropores) the lattices of zeolite may be only those molecules the shape of which allows them to penetrate in the depth of crystall.

Further, R.M. Barrer and D.A. Ibbitson [140] while studying the adsorption in chabazite and mordenite, showed that hydrocarbon of normal structure as, for example, n. propane, n. butane, n. pentane and others, are adsorbed in these zeolites even at temperature 100⁰, and molecules of hydrocarbons of isomeric structure, for example, isobutane, isopentane, isohexane and so on, aren't adsorbed by mordenite and chabazite. Types of minerals of natural origin are enough in full described in works of M. Flasher [149], D.Mc Konnel [159] and D. Brek [142], but in transactions of academicians A.E. Fersman [115] and V.M. Vernadskiy [34] are adduced physical-chemical and sorption properties of some natural zeolites.

To have contributed heavily into researches of natural zeolites had made the famous azerbaijan scientists Kh.S. Mamedov, A.G. Seidov, A.N. Kuliyeu, G.O. Odjagov, T.G. Gadjiev, S.T. Amirov, D.I. Mirzayi, M.I. Mamedov, M.Kh. Annagiev, D.M. Ganbarov, A.M. Aliyev, Ch.Sh. Ibragimov, Kh.R.

1. КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О МЕЖДУНАРОДНОМ СОВЕТЕ ПО НАУЧНОМУ РАЗВИТИЮ / МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Международный Совет по Научному Развитию/Международная Академия Наук (МАН) основана в 1980 году по инициативе дважды лауреата Нобелевской премии Лайнуса Полинга и других выдающихся ученых современности.

Нобелевская премия по химии за 1954 год присуждена Лайнусу Карлу Полингу за работы по природе химической связи и ее приложению к определению структуры сложных молекул. В 1962 году Лайнус Полинг вторично получил Нобелевскую премию за деятельность по прекращению испытаний ядерного оружия. Лайнус Полинг – родоначальник науки об омоложении, основоположник молекулярной биологии, почетный доктор более 40 крупнейших университетов мира.

В 1973 году он основал собственный институт естественных наук и медицины Лайнуса Полинга.

Главная цель МАН – объединение усилий ученых разных стран для решения глобальных проблем современности, стоящих перед человечеством: экологии, освоения космоса и мирового океана и др. Среди них ведущей является медико-биологическая проблема сохранения здоровья человечества, его нравственных и культурных ценностей.

Международная Академия Наук является международной неправительственной междисциплинарной организацией, зарегистрированной в Париже (Франция) и Мюнхене (Германия). Штаб-квартира и Президиум МСНР/МАН в настоящее время находятся в Австрии. Международная Академия Наук объединяет выдающихся ученых и философов, политических и общественных деятелей мира. Среди них более 120 лауреатов Нобелевской премии, 30 бывших и действующих министров.

В состав МАН вошли члены более 80 национальных академий наук. Свыше 40 крупнейших университетов различных стран и многие научно-исследовательские институты стали коллективными членами Академии. Созданы и активно работают национальные секции Академии: Германская, Российская, Французская, Азербайджанская, Индийская, Японская, Восточно-Европейская и др.

Samedov, Kh.T. Kakhramanova, S.B. Rustamov, A.A. Guvalov, D.V. Tagiyev, Ya.M. Elchiyev, R.A. Bagirov, M.I. Rustamov, A.S. Suleymanov and others.

Heavy contribution to the investigation of natural zeolites made Georgian scientists G.V. Gvakharia, G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili and others.

Vast deposits of natural zeolites of industrial significance are revealed in USA, Japan, East Africa, Italy, France, Yugoslavia, Cuba, Czechia and Slovakia, Hungary, Bulgaria and other countries. Large deposits of high-silicon natural zeolites of mordenite and clinoptilolite types are also found in Azerbaijan, Georgia, Armenia, Transcarpatian Mountains, Central Asia, in Kamchatka, Sakhalin, Yakutiya, and other regions of former USSR [14]. More intensive using of natural zeolites in agriculture and in industry and also for getting industrial products are organized in Japan [125].

Natural zeolites are widely used in the processes of adsorptive division of air, gas dewatering and sweetening, in production of paper, as an additive into the soil together with fertilizer, soil conditioners, deodorants in battery farms and live farming, for extraction from water and soil the radioactive elements, as detergent and cleaner, filler of rubber, plastic and other.

During last years in Azerbaijan Republic are put in order industry of different modified and cation-replaced forms of zeolite of Aydag deposit in Tauz.

The results of carried out researches for last years were published in fundamental monographs, in transactions of conferences, international symposiums and congresses.

In the given book are generalized the results of published for last years in the sphere of extraction, studying, producing of different modified forms of zeolites on basis of zeolite-containing tufa of Aydag deposit of Azerbaijan Republic and also the results of their application in different branches of national economy.

Our book, probably, are not deprived of shortcomings, and authors will sincerely appreciate for kind remarks and critic of readers on our modest monograph.

1. КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О МЕЖДУНАРОДНОМ СОВЕТЕ ПО НАУЧНОМУ РАЗВИТИЮ / МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Международный Совет по Научному Развитию/Международная Академия Наук (МАН) основана в 1980 году по инициативе дважды лауреата Нобелевской премии Лайнуса Полинга и других выдающихся ученых современности.

Нобелевская премия по химии за 1954 год присуждена Лайнусу Карлу Полингу за работы по природе химической связи и ее приложению к определению структуры сложных молекул. В 1962 году Лайнус Полинг вторично получил Нобелевскую премию за деятельность по прекращению испытаний ядерного оружия. Лайнус Полинг – родоначальник науки об омоложении, основоположник молекулярной биологии, почетный доктор более 40 крупнейших университетов мира.

В 1973 году он основал собственный институт естественных наук и медицины Лайнуса Полинга.

Главная цель МАН – объединение усилий ученых разных стран для решения глобальных проблем современности, стоящих перед человечеством: экологии, освоения космоса и мирового океана и др. Среди них ведущей является медико-биологическая проблема сохранения здоровья человечества, его нравственных и культурных ценностей.

Международная Академия Наук является международной неправительственной междисциплинарной организацией, зарегистрированной в Париже (Франция) и Мюнхене (Германия). Штаб-квартира и Президиум МСНР/МАН в настоящее время находятся в Австрии. Международная Академия Наук объединяет выдающихся ученых и философов, политических и общественных деятелей мира. Среди них более 120 лауреатов Нобелевской премии, 30 бывших и действующих министров.

В состав МАН вошли члены более 80 национальных академий наук. Свыше 40 крупнейших университетов различных стран и многие научно-исследовательские институты стали коллективными членами Академии. Созданы и активно работают национальные секции Академии: Германская, Российская, Французская, Азербайджанская, Индийская, Японская, Восточно-Европейская и др.

В 1993 году в Москве была учреждена Российская секция МАН, в состав которой вошли выдающиеся российские ученые.

У истоков создания Российской секции МАН стояли крупнейшие ученые: Басов Н.Г., Моисеев Н.Н., Покровский В.И., Прохоров А.И., Судаков К.В., Лаверов Н.П., Комаров Ф.И. и др.

В ноябре 2001 года в Азербайджане была создана Азербайджанская секция Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук. Почетными президентами АС МАН были избраны с азербайджанской стороны - член Милли Меджлиса, академик НАН Джалал Алиев, а иностранным - бывший Генеральный Секретарь Совета Европы, Почетный президент МСНР/МАН, проф., д-р Джордж Канн-Аккерман.

Сопрезидентом – Председателем Бюро Президиума АС МАН избран д.г.-м.н., проф. Эльчин Халилов. Сопрезидентами АС МАН также избраны президент Национальной Академии Наук Азербайджана, академик НАН, д.ф.-м.н., проф. Махмуд Керимов и зав. кафедрой Национальной Академии Авиации Азербайджана, д.м.н., проф. Ариф Мамедов.

Иностранцами сопрезидентами АС МАН избраны: Президент МСНР/МАН, академик МАН, проф., д-р Вальтер Кофлер (Австрия, г. Инсбрук), сопрезидент Российской секции МАН, академик-секретарь РАМН, академик РАМН и МАН, проф., д.м.н. К.В. Судаков (Россия, г. Москва) и президент Восточно-Европейской секции МАН, академик МАН, проф., д-р Карл Гехт (Германия, г. Берлин). Генеральным Секретарем АС МАН избран академик МАН, проф., д.ф.-м.н., Вагиф Салманов, а иностранными генеральными секретарями - академик МАН, проф., д.м.н. О.С. Глазачев (Россия, г. Москва) и академик МАН Е.Н. Саволей (Германия, г. Берлин).

**ПОЧЕТНЫЕ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ
(АКАДЕМИКИ), ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

Утверждено решением Президиума МСНР/МАН от 04 декабря
2001г.,

Австрия, Инсбрук.

**ПОЧЕТНЫЕ ЧЛЕНЫ МСНР/МАН - ЛАУРЕАТЫ ЗОЛОТОГО
ЗНАКА МСНР/МАН**

**Алиев Гейдар Алирза оглы – Президент
Азербайджанской Республики.**

**ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ (АКАДЕМИКИ) – ЛАУРЕАТЫ
ЗОЛОТОГО ЗНАКА МСНР/МАН**

1. **Алиев Джалал Алирза оглы** – член Милли Меджлиса, член Президиума Национальной Академии Наук, академик НАН. Почетный президент Азербайджанской Секции МАН, доктор биологических наук, профессор;
2. **Керимов Махмуд Керим оглы** - Президент Национальной Академии Наук, академик НАН. Сопрезидент АС МАН, доктор физико-математических наук, профессор;
3. **Аскеров Шахлар Гачай оглы** – Председатель комиссии Милли Меджлиса по науке и образованию, доктор физико-математических наук, профессор.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ (АКАДЕМИКИ) МСНР/МАН

1. **Халилов Эльчин Нусрат оглы** - Сопрезидент – Председатель Бюро Президиума АС МАН, Президент МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС», доктор геолого-минералогических наук, профессор;
2. **Мамедов Ариф Мамед оглы** - зав. кафедрой «Авиационная психофизиология и физическое воспитание» Национальной Академии Авиации, Сопрезидент АС МАН, доктор биологических наук, профессор;
3. **Алиев Тельман Аббас оглы** – директор Института Кибернетики Национальной Академии Наук, академик НАН, вице-президент АС МАН, доктор физико-математических наук, профессор;

4. **Гулиев Эйюб Салах оглы** – доктор физико-математических наук, генеральный директор Шамахинской астрофизической обсерватории, член-корреспондент НАН, **вице-президент АС МАН**, доктор физико-математических наук, профессор;
5. **Салманов Вагиф Мусейб оглы** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика полупроводников» Бакинского государственного университета, **Генеральный Секретарь АС МАН**;
6. **Пашаев Ариф Мир Джалал оглы** – ректор Национальной Академии Авиации, академик НАН, доктор физико-математических наук, профессор;
7. **Мамедов Гавар Амир оглы** – ректор Азербайджанского Технического Университета, доктор технических наук, профессор;
8. **Мехтиева Ариф Шафаят оглы** – вице-президент Национальной Академии Наук, академик НАН, доктор физико-математических наук, профессор;
9. **Магеррамов Абель Магеррамов оглы** – ректор Бакинского государственного университета, член-корреспондент НАН, доктор химических наук, профессор;
10. **Амирасланов Ахлиман Таптыг оглы** – ректор Азербайджанского Медицинского Университета, академик НАН, доктор медицинских наук, профессор;
11. **Аббасов Али Магомед оглы** – ректор Государственного Экономического Университета, член Милли Меджлиса, академик НАН, доктор физико-математических наук, профессор;
12. **Мамедова Гюльчохра Гусейн кызы** – депутат Милли Меджлиса, ректор Азербайджанского Университета Архитектуры и Строительства, доктор архитектуры, профессор;
13. **Гараев Сиявуш Фархад оглы** – ректор Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии, член-корреспондент НАН, доктор химических наук, профессор;
14. **Алиев Джамиль Азиз оглы** – директор Национального онкологического центра Азербайджанской Республики, академик НАН, доктор медицинских наук, профессор;
15. **Мамедов Гариб Самиль оглы** – председатель Госкомитета по земле и картографии, член-корреспондент НАН, доктор биологических наук;
16. **Исаханлы Гамлет Абдулла оглы** – ректор университета «Хазар», доктор физико-математических наук, профессор;
17. **Багиров Михаил Кязим оглы** – председатель Экспертного Совета ВАК при Президенте Азербайджанской Республики, доктор технических наук;

18. **Гейчайлы Шовгу Юсифзия оглы** – доктор географических наук, профессор, зав. кафедрой «Окружающая среда и рациональное использование природных ресурсов» Бакинского государственного университета;
19. **Мустафаев Ровшан Фаик оглы** – директор Института по правам человека НАН, доктор политических наук, профессор;
20. **Оджагов Габиб Осман оглы** – зав. кафедрой университета Архитектуры и Строительства, президент Ассоциации по чрезвычайным ситуациям и охране жизнедеятельности «Фовгал», доктор технических наук, профессор;
21. **Халилов Ровшан Ибрагимхалил оглы** – профессор Бакинского государственного университета, доктор физико-математических наук.

ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТЫ МАН

1. **Гувалов Аббас Абдурахман оглы** – зам. генерального директора МНПО «Азерцеолит», кандидат технических наук, доцент АзСУ, генеральный директор АС МАН;
2. **Бабаев Эльчин Сафарали оглы** – зам. директора Шамахинской астрофизической обсерватории Национальной Академии наук, кандидат физико-математических наук;
3. **Гасанзаде Нариман Алмамед оглы** – зав. Кафедрой «Гуманитарные дисциплины» Национальной Академии авиации, кандидат филологических наук, доцент.

ПРЕЗИДЕНТУ

МНТК «Интергео-Тетис»

Проф. Доктору Халилову Эльчину Нусрат оглы

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ ПО НАУЧНОМУ РАЗВИТИЮ (МСНР)

МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК (МАН)-

ЗДОРОВЬЕ И ЭКОЛОГИЯ

Аминерланд, 17.1.2002 г.

Уважаемые председатели Президиума МСНР/МАН Азербайджанской Секции!

Сначала я хотел бы поблагодарить всех Вас. Я слышал от Профессора Кофлера, что церемония Учреждения Азербайджанской Секции Международного Совета по Научному Развитию - МАН, проведенная в ноябре, имела большой успех. Как один из Почетных Президентов Азербайджанской Секции, я горжусь, что почти все важные научные организации Азербайджана сейчас являются членами нашей Секции, и что средства массовой информации проявляли очень большой интерес к этому значительному событию.

Мне также сказали, что удачная сессия была в январе под председательством другого Почетного Президента - Профессора, Доктора Джалала Алиева.

Пожалуйста, передайте мои наилучшие пожелания Профессору Д. Алиеву. Я был счастлив узнать, что он сам очень активно участвует в деятельности Азербайджанской Секции. На меня произвело впечатление множество научных программ, которые Ассамблея решила реализовать в ближайшем будущем. Пожалуйста, информируйте меня об этом.

Вы просили в письменном виде мою речь на Ассамблее, представленную Проф. Кофлером от моего имени. Я очень сожалею, но я не думал, что это будет необходимо, так как я предполагал, что там будет видеозапись. Простите, что я не понял Вас. Пожалуйста, посмотрите приложенную подписанную копию моей речи.

Георг Канн-Аккерман
Почетный Президент МСНР/МАН

INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC DEVELOPMENT (ICSD)
INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (IAS)-
HEALTH AND ECOLOGY e.V.

Presidium

Honorary Presidents: Y.T. Lee (chemistry) China R.S. Lazarus (psychology) USA N. G. Basov (physics) Russia
President: W. Kofler (medicine) General Secretary: M. Puritscher (education) Austria

General Address "Hopes for the Future Initiative": President Y.T. Lee, Academia Sinica Taipei, Republic of China, Taipei 11529
Direction in Europe: Prof. Dr. Walter Kofler, Institute for Hygiene and Social Medicine - Section Social Medicine - School of Public Health
Sonnenburgstr. 16/1, A-6020 Innsbruck, Austria. Tel. (0512) 507-3580, 3581, FAX (0512) 507-2718, E-Mail: Walter.Kofler@uibk.ac.at

To President
Prof. Dr. KHALILOV Eltschin Nusrat
c/o Intergeo-Tethys
Narimanov Eve. 51/63
Baku 370006
Azerbaijan Republic
email: nkhalilov@yahoo.com
FAX: -00984 12 93 66 65

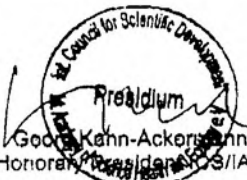
Ammerland, 17.1.2002

Dear Chairmen of the Office of the Presidium of
ICSD/IAS Azerbaijan Section

First I would like to express my congratulations to you all. As I heard from Prof. Kofler the Founding ceremony of the Azerbaijan Section of the International Council of Scientific Development / IAS in November was a great success. As one of the Honorary Presidents of Azerbaijan Section I am proud that almost all relevant scientific organisations of Azerbaijan are now members of our Section and that the mass media paid great interest to this remarkable event.

I have also been informed that a successful session has taken place in January under the chairmanship of the other Honorary President Prof. Dr. Jalal Aliyev. Please give my best regards to Prof. Aliyev. I am happy to know that he personally is so active in the Azerbaijan Section. I am impressed by the complex scientific program the assembly decided to realize in the near future. Please keep me informed.

You were asking for a print version of my speech to the Assembly presented by Prof. Kofler on my behalf. I am so sorry, I did not realize that this would be necessary, as I supposed that there would be a tape recording available. Excuse this misunderstanding. Please find enclosed a signed copy of the speech.


Georg Kahn-Ackermann
Honorary President ICSD/IAS

To the Founding members of the
Azerbaijan Section of International Council of Scientific Development -International
Academy of Science

Dear Founding Committee!

Special greetings to the Initiators of this Section: Prof. Jalal Alyev, to Prof. Makhmud Kerimov,
Prof. Elchin Khalilov and Prof. Arif Mamedov!
Famous participants of the Constituent Assembly!

It is a great pleasure and honour for me to send my cordial greetings to the participants of
the Founding Ceremony of the Azerbaijan Section of the International Council of Scientific
Development/International Academy of Science. I am so sorry that I could not follow your
invitation to this commemorable event personally; It is for this reason Prof. Kofler will bring
my greetings to you.

As Honorary President of ICSD/IAS and former General Secretary of The Council of
Europe It is a special pleasure to welcome Azerbaijan into the family of ICSD/IAS; as I am
happy to see that in 2001 the Council of Europe could welcome your country into the
family of the Countries of Europe. Azerbaijan is situated in the extreme Southeast of
Europe and represents an often underestimated but very relevant cultural European
region. We can therefore expect the Azerbaijan Section to bring in new aspects and new
ideas for a better understand of the diversity of needs and values within Europe.

It is a special honour for me to be invited to act (together with the famous scientist Prof.
Jalal Alyev) as Honorary President of the Azerbaijan Section. I accept your offer with
great pleasure and will support your activities for a sustainable future in peace and welfare
for the people of your country, as far as I can do so.

I am sorry that I can not personally congratulate the three famous scientist which are
honoured with the Golden Pawlow Pin of ICSD/IAS today: My special greetings go to Prof.
Jalal Alyev, Honorary President of ICSD/IAS-AS, to Prof. Makhmud Kerimov, President of
the National Academy of Science of Azerbaijan and to Prof. Shakhlar Askerov, Chairman
of the Committee for Science and Education of the Parliament of the Republic of
Azerbaijan.

We know: there are a lot of problems in Europe. But they can be solved if we co-operate
and accept that cultural diversity is a positive value. The fact that so many relevant
scientific organizations of this country are willing to cooperate within Azerbaijan Section
and within ICSD/IAS worldwide gives hope. I wish you the best for the future!



Georgy Kahn-Ackermann
former General Secretary Council of Europe
Honorary President ICSD/IAS

Учредителям
Азербайджанской Секции Международного Совета по Научному
Развитию – Международной Академии Наук

Уважаемые Учредители!
Выдающиеся участники Учредительной Ассамблеи!

Особо приветствую инициаторов этой Секции: Проф., Академика Джалала Алиева, Проф. Эльчина Халилова, Проф., Академика Махмуда Керимова и Проф. Арифа Мамедова!

Для меня большая честь и удовольствие послать мое искреннее приветствие участникам Учредительной церемонии Азербайджанской Секции Международного Совета по Научному Развитию - Международной Академии Наук. Я очень сожалею, что не смог лично принять Ваше приглашение на такое памятное событие. И поэтому, Президент Международной Академии Наук Проф. Вальтер Кофлер лично передает мое приветствие Вам.

Как Почетный Президент МСНР/МАН и бывший Генеральный Секретарь Совета Европы, я с особым интересом приветствую Азербайджан в семье Международного Совета по Научному Развитию – Международной Академии Наук и я рад констатировать, что в 2001 году Совет Европы смог радушно принять Вашу страну в семью Стран Европы. Азербайджан находится на юго-востоке Европы и представляет собой недооцененный, но очень важный культурный Европейский регион. Поэтому, мы предполагаем, что Азербайджанская Секция внесет новые аспекты и новые идеи для лучшего понимания многообразия нужд и ценностей в Европе.

Для меня особая честь быть приглашенным, чтобы действовать в качестве Почетного Президента (вместе с известным ученым - Проф., академиком Джалалом Алиевым) Азербайджанской Секции МАН. Я принимаю Ваше предложение с большим удовольствием и поддерживаю Вашу деятельность для устойчивого будущего в мире и благополучия народа Вашей страны настолько, насколько смогу.

Я сожалею, что не могу лично поздравить трех известных ученых, которые награждены Золотым Знаком Rawlow Pin Международного Совета по Научному Развитию – Международной Академии Наук. Мои особые поздравления Проф. Джалалу Алиеву - Почетному Президенту МСНР/МАН-АС, Проф. Махмуду Керимову - Президенту Национальной Академии Наук Азербайджана и Проф. Шахлару Аскерову - Председателю Комиссии Науки и Образования Парламента Азербайджанской Республики.

Мы знаем, что в Европе много проблем. Но они могут быть решены, если мы будем сотрудничать и принимать, что культурное многообразие – это положительная ценность. Факт того, что очень много значимых научных организаций разных стран хотят сотрудничать с Азербайджанской Секцией и с МСНР/МАН по всему миру, дает надежду. Желаю вам всего хорошего в будущем.

Георг Канн - Аккерман
Экс. Генеральный Секретарь Совета Европы,
Почетный Президент Международного Совета по
Научному Развитию – Международной Академии Наук

INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENTIFIC DEVELOPMENT (ICSD)

INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (IAS)-
HEALTH AND ECOLOGY e.V.

Presidium

Honorary Presidents: Y.T. Lee (chemistry) China R.S. Lazarus (psychology) USA. N. G. Basov (physics) Russia
President: W. Kofler (medicine) *Director:* H. Schröder (biology) *General Secretary:* M. Puritscher (education) Austria
General Advisors: *East Europe:* K. Hecht (medicine) Germany *Russia and GUS:* K. Sudakov (medicine) Russia
India: P.C. Keshavan (biology) *East Asia:* T. Sugahara (biology) Japan *South America:* R. Lobato (journalism) Brazil

General Address "Hopes for the Future Initiative": President Y.T. Lee, Academia Sinica Taipei, Republic of China, Taipei 11529
Direction in Europe: Prof. Dr. Walter Kofler, Institute for Hygiene and Social Medicine – Section Social Medicine – School of Public Health
Sonnenburgstr. 16/4, A-6020 Innsbruck, Austria, Tel. (0512) 507-3580, 3581, FAX (0512) 507-2718, E-Mail: Walter.Kofler@uibk.ac.at

TO THE PRESIDENT OF AZERBAIJAN REPUBLIC
MR. HEYDAR ALIRZA OGLY ALIYEV

YOUR EXCELLENCY!

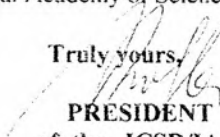
In the process of establishing of Azerbaijan Section of the International Academy of Science of International Council for Scientific Development in November 2000, the development of science and high level of scientific and research works in the National Academy of Science made a great impression on our delegation. As we were informed, Azerbaijan has 34 academical institutes and 46 Universities and institutes of higher education. Showing concern about scientific progress, higher education and preparing of scientific brainpower is the fact that more than 100 000 students study in the Universities and institutes of higher education.

The International Academy of Science of International Council for Scientific Development, established by twice Nobel Prize laureate Lynus Pauling in 1980, honours and esteems the politicians who make outstanding personal contribution in the development of science.

Giving that great attention, which you give to development of science and education in the Republic, to supporting creative initiations in your country, orientated to improvement of future of mankind, to your aspiration for making contribution with the help of international cooperation in stable progress and enhancement of the region, that the Presidium of IAS/ICSD made a resolve to elect you an Honourable Academician of IAS and decorate with the highest reward of IAS/ICSD – Honourable Gold Pin.

We are authorized by the Presidium of IAS/ICSD to present you these rewards during staying in Baku in connection with our participation in the meeting of the Presidium of the International Section of IAS/ICSD that will be held in the building of Presidium of National Academy of Science on May 10-11.

Truly yours,


PRESIDENT
of the ICSD/IAS
Dr., Prof., Academician
Walter Kofler



Austria, Innsbruck, May 05 2002

Президенту Азербайджанской Республики
Господину Гейдару Алирза оглы Алиеву

ВАШЕ ПРЕВОСХОДИТЕЛЬСТВО !

В процессе создания Азербайджанской Секции Международной Академии Наук Международного Совета по Научному Развитию в ноябре 2001 г. на нашу делегацию произвело большое впечатление развитие науки и высокий уровень научно-исследовательских работ в Национальной Академии Наук. Как нам сообщили, Азербайджан располагает 34 академическими институтами, а также 46 Университетами и Высшими учебными заведениями. Выражением заботы о научном прогрессе, высшем образовании и подготовке научных кадров является тот факт, что в Университетах и Вузах страны обучаются свыше 100 000 студентов.

Международная Академия Наук Международного Совета по Научному Развитию, созданная в 1985 году дважды Лауреатом Нобелевской Премии Лайнусом Полингом, почитает политиков, которые вносят выдающийся личный вклад в развитие науки.

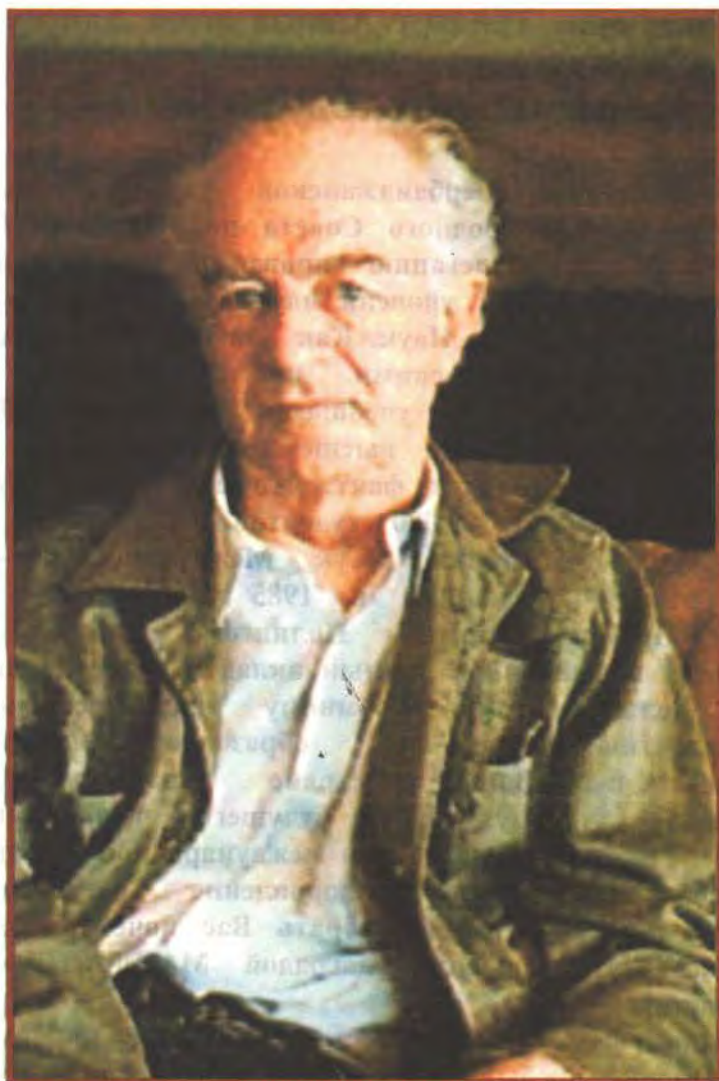
Отдавая должное тому огромному вниманию, которое Вы уделяете развитию науки и образования в Республике, поддержанию в Вашей стране творческих инициатив, ориентированных на улучшение будущего человечества, Вашим устремлениям внести с помощью международного сотрудничества вклад в стабильный прогресс и оздоровление региона, Президиум МАН/МСНР принял решение избрать Вас почетным Академиком МАН и наградить высшей наградой МАН/МСНР – Почетным золотым знаком.

Мы уполномочены Президиумом МАН/МСНР вручить Вам эти награды, во время пребывания в Баку в связи с нашим участием, на заседании Президиума Азербайджанской Секции МАН/МСНР, которое будет проходить в Президиуме Национальной Академии Наук 10-11 мая.

С уважением,
ПРЕЗИДЕНТ
МСНР/МАН

Д-р., Проф., Академик
Вальтер Кофлер

Австрия, г.Инсбрук 05 мая 2002 г.



Лайнус Полинг – Дважды Лауреат Нобелевской премии, основатель и первый президент Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук.

2. ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цеолиты природного происхождения представляют собой новый и уникальный вид минерального сырья. При рациональном практическом использовании в народном хозяйстве они могут дать большой экономический эффект, внести весомый вклад в дело научно-технического прогресса.

В природе известно более 30 разновидностей минералов цеолитовой группы, среди которых наиболее ценными для промышленности считаются высококремнистые и их разновидности - клиноптилолит, морденит, шабазит и др.

Экономическими расчетами установлено, что разработка бедных цеолитовых месторождений с последующим выделением монофракций обходится в 20 раз дешевле производства синтетических цеолитов, а добыча из мономинеральных залежей (подобно азербайджанским) - приблизительно в 100 раз. При этом синтетические цеолиты по своей химической устойчивости и другим полезным свойствам намного уступают природным образцам. Поэтому вовлечение природных цеолитов в сферу промышленного производства является одной из важных народнохозяйственных задач на современном этапе и, несомненно, будет иметь большое экономическое значение.

Месторождения природных цеолитов промышленного типа были открыты в начале 60-х годов в США, Японии и других странах мира.

В начале 70-х годов прошлого столетия выявлен и частично разведан ряд месторождений природного цеолита с большими запасами вулканогенно-осадочных пород клиноптилолитового и морденитового состава, например Айдагское (Азербайджан), Дзегви (Грузия), Ноемберянское (Армения), Сокирница (Закарпатье) и др.

За последнее десятилетие геологическими исследованиями в различных структурно-фациальных зонах Азербайджана выявлены крупные месторождения цеолитов. Промышленные месторождения природных цеолитов впервые были открыты в 1970 г. в северо-восточной части Малого Кавказа в Казахском прогибе (первооткрыватели месторождений Айдаг, Татлы, Юхары Оксюзлю - А.Г. Сеидов, А.И. Кулиев и др.).

Цеолитоносность в Азербайджане связана в основном с верхнемеловыми вулканогенно-осадочными отложениями, развитыми в северо-восточной части Малого Кавказа, и эоценовыми отложениями Нахчыванской АР и Талыша.

По количеству промышленных месторождений природных цеолитов и запасам сырья Азербайджан является одним из крупных цеолитовых регионов.

Результаты исследований по выявлению месторождений высококремнистых цеолитов на территории Азербайджана показали, что цеолитообразование связано преимущественно с позднегеосинклинальным и орогенным этапами развития альпийского цикла и крупные месторождения их ассоциируются с вулканогенно-осадочными образованиями, содержащими в основном кислые вулканыты (рис.1).

Цеолитообразование в позднегеосинклинальном этапе связано с позднемеловым и эоценовым вулканизмом.

Позднемеловой вулканизм наиболее интенсивно проявлен в пределах Вандамской зоны Большого Кавказа, в Куринской межгорной впадине, в Сомхито-Карабахской, Севано-Акеринской и Мисхано-Кафанской зонах Малого Кавказа. Как показывает литофациальный анализ, верхнемеловые вулканогенные толщи во всех структурно-фациальных зонах формировались в мелководных и островных условиях, сложены пирокластической, лавовой и субвулканической фациями, сопряжены с терригенными и карбонатными отложениями с образованием вулканогенно-осадочной фации.

Позднемеловой вулканизм в пределах Сомхито-Карабахской зоны наиболее интенсивно проявлен в пределах Мартунинского, Аджикендского и Казахского прогибов.

Промышленные месторождения цеолитов в настоящее время установлены пока только в Таузском районе (Казахский прогиб). Ниже приведены данные, относящиеся к Казахскому прогибу, и результаты комплексных минералогических и физико-химических исследований цеолитизированных туфов и трассов этого региона.

В Казахском прогибе в позднем мелу формировалась непрерывная базальт-андезит-дацит-риолитовая формация и сопряженные с ней терригенно-карбонатные отложения. Как по возрасту, так и по составу вулканогенная формация подразделяется на коньякскую, андезито-базальтовую и сантонскую, дацит-липаритовую субформации.

С первой из них связано формирование поствулканического гидротермального генетического типа цеолитовой минерализации, представленной радиально-лучистыми и пластинчатыми цеолитами (натролит, томсонит, гейландит и др.), имеющими лишь минералогический интерес.

Со второй, дацит-липаритовой, субформацией связано формирование пепловых туфов и трасс, которые подвергались дальнейшему диагенетическому изменению с образованием высококремнистого цеолита-клиноптилолита. Именно с этими генетическими типами в Азербайджане связаны промышленные цеолитовые месторождения, выдвигающие этот регион в число крупных цеолитовых баз бывшего Советского Союза. Самыми крупными месторождениями Казахского прогиба являются Айдагское, Юхары-Оксюзлинское, Татлинское (рис. 2).

Наиболее изученное из них - Айдагское месторождение с ориентировочными запасами цеолитизированных пород порядка 40 млн. тонн с высоким содержанием клиноптилолита. Геолого-поисковые работы на месторождении Айдаг впервые были начаты в 1971 г. старшим геологом Управления геологии Азербайджанской Республики А.И. Кулиевым при научной консультации д.г.-м.н. А.Г. Сеидова и успешно завершились в 1973 г.

Для получения полного представления о вулканогенно-осадочном типе цеолитовой минерализации ниже приводится краткое геологическое описание Айдагского месторождения, расположенного на западной окраине г. Тауз. Рядом с месторождением пролегают железная и шоссейная дороги, соединяющие столицы республик Закавказья.

Площадь месторождения сложена невысокими холмами, являющимися одними из северных окончаний цепи хребтов, протянувшихся от горной системы Малого Кавказа к Куринской депрессии.

Пласты цеолитизированных туфов (нижний пласт, средний пласт и собственно айдагский пласт) залегают согласно с вмещающими их карбонатными отложениями и прослеживаются по вершинам и склонам холмов, имея юго-восточное падение под углом $25-30^{\circ}$ в местах выхода туфов на дневную поверхность (рис. 3).

В северо-восточном и юго-восточном направлениях туфы собственно Айдагского пласта и вмещающие их отложения постепенно погружаются под рыхлые образования предгорной наклонной равнины. Пласт туфов имеет резкие четкие контакты и отделяется от вмещающих отложений в основном горизонтом бентонитизированных разностей туфов незначительной мощности. Местами по кровле белых известняков, согласно налегающих на туфы, отмечается слой красноцветных

известняков, который на основании микрофаунистических определений принимается за границу сантонского яруса с кампанским.

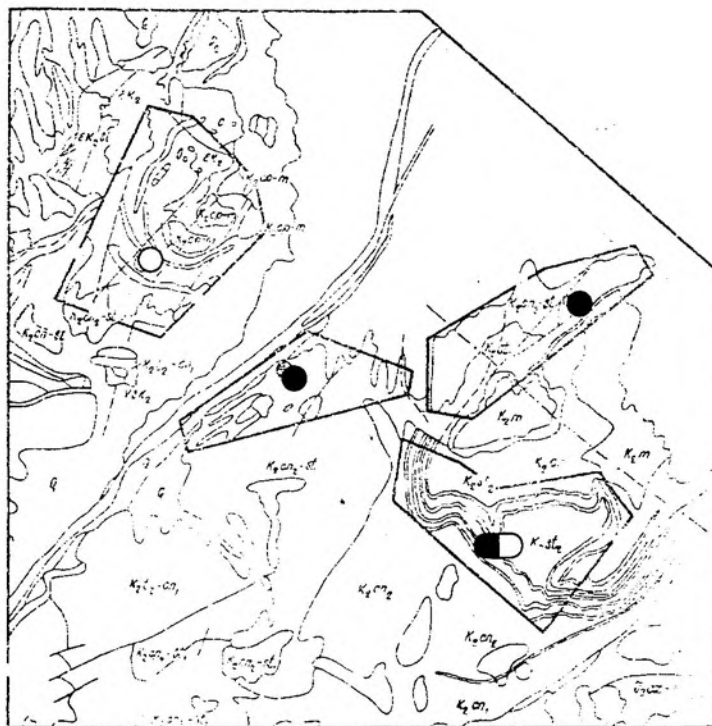


Рис. 2 Условные обозначения:

- Айдагское месторождение
- ◐ Участок Юхары Оксюзлю
- Участок Татлы

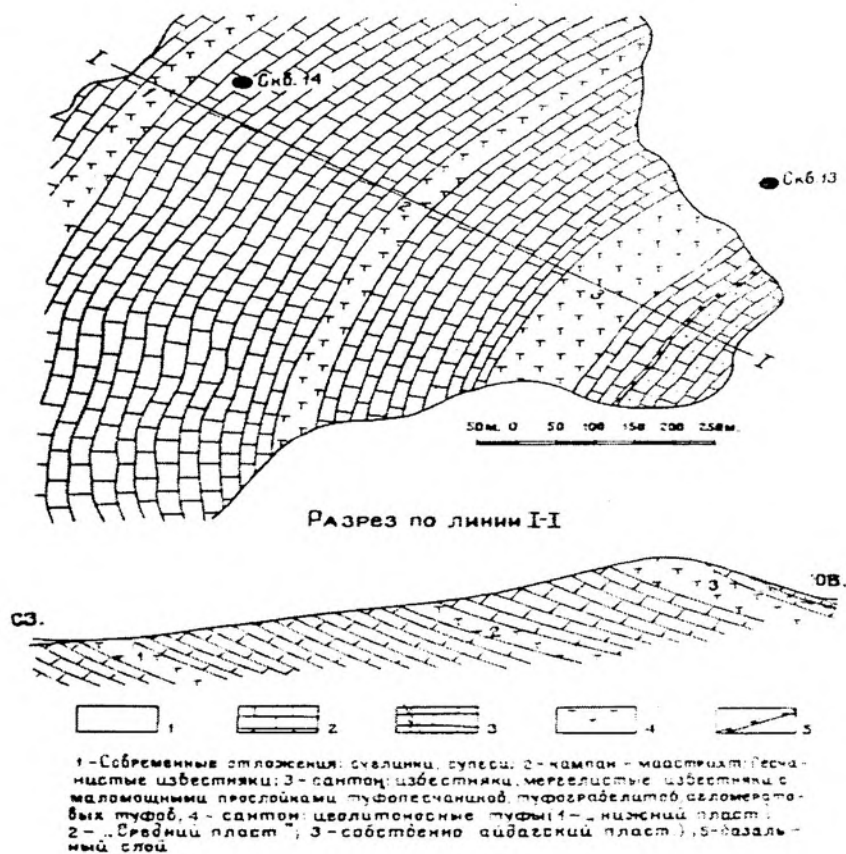


Рис. 3 Схематическая геологическая карта Айдагского месторождения цеолитов

Ниже красноцветных известняков в комплексе отложений, вмещающих пласты цеолитизированных туфов, собрана богатая микрофауна, характерная для сантона.

Западнее месторождения небольшим окном обнажаются туфогенно-обломочные породы верхнего коньяна. Описываемые отложения участвуют в строении синклинальной складки, слагающей ее северо-западное крыло.

Собственно Айдагский пласт цеолитизированных туфов "зажат" между известняками и согласно пластуется с последними.

Пласты цеолитизированных туфов Айдагского месторождения на стадии геолого-поисковых работ изучены поверхностными выработками, частично скважинами и опробованы. По скважинам метровые пробы по разрезу полезной толщи через каждые 5 метров охарактеризованы химически; параллельно разрез сплошь подвергнут рентгено-структурному анализу. Изменение химического состава туфов и содержания клиноптилолита в них на примере собственно Айдагского пласта и нижнего пласта изображено графически (рис. 4). Одновременно каждый опробованный интервал охарактеризован петрографически.

Результаты проведенных исследований позволяют также осветить некоторые аспекты условий образования, а также механизм превращения и формирования пирокластического материала в цеолиты.

Как отмечалось выше, в позднем мелу в пределах Казахского прогиба происходили неоднократные вулканические извержения, сопровождавшиеся выбросом большого количества пирокластического материала, образовавшего трассы (туфолавы), пепловые туфы и др., первоначальный состав которых был представлен вулканическим стеклом. Последнее, как известно, обладает избыточной энергией и является термодинамически неустойчивым. В зависимости от состава магмы, порождающей пирокластический материал, длительности и физико-химических условий среды, оно подвергалось различной степени разложения с минеральными новообразованиями. Интересно отметить переформирование одновозрастного (верхнемелового) пирокластического материала в пределах одной структурно-фациальной зоны (Казахский прогиб) в различные минералы, например, в северо-западной части - в монтмориллонит с образованием известного месторождения бентонитов Дашсалахлы, а в юго-восточной части прогиба - в цеолиты с формированием промышленного месторождения Айдаг.

Как показали результаты наших исследований, клиноптилолит обычно образует псевдоморфозы по вулканическому стеклу. Этот процесс препятствует образованию кристаллов больших размеров и совершенных кристаллических структур. Поэтому клиноптилолит в пределах деформированных реликтовых частичек вулканического стекла обычно находится в тонкодисперсном состоянии и имеет низкое значение двупреломления.

При образовании цеолита клиноптилолитового типа, помимо кислого состава магмы, также важное значение имеет среда преобразования пирокластиков. Залегание цеолитизированных пепловых туфов и трасс среди карбонатных пород, нередкое присутствие клиноптилолита в известняках и мергелях, а также относительно большое

количество окиси кальция в его составе свидетельствуют об образовании клиноптилолита в более сильной щелочной среде, чем монтмориллонит.

Таким образом, образование монтмориллонитов и цеолитов, в первую очередь зависит от состава порождающих их пирокластических материалов. При этом выявлено, что основные и средние (относительно бедные кремнеземом) пирокластические породы в нормальных щелочных условиях, обычно, порождают бентонитовые глины с высоким содержанием монтмориллонита, а средние и кислые породы (богатые кремнеземом) приводят к образованию соответствующих цеолитов; из вулканического стекла трахитового состава обычно возникает анальцит, а из липарито-дацитового - цеолиты клиноптилолитового состава.

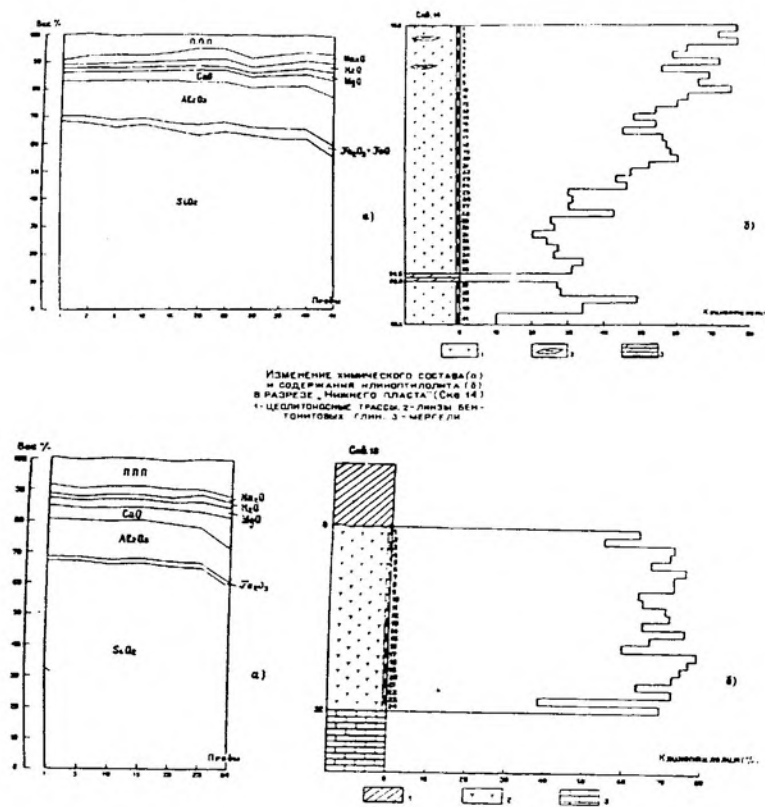


Рис. 4. Изменение химического состава (а) и содержания клиноптилолита (б) в разрезе собственно Айдагского пласта (скв. 14)
 1 - цеолитонесные трассы; 2- линзы бентонитовых глин;
 3- мергели

2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Природные цеолиты составляют самую большую группу алюмосиликатов с каркасными структурами, в кристаллической решетке которых имеются полости-поры, сообщающиеся между собой открытыми каналами-окнами. Поэтому цеолиты называют природными молекулярными ситами.

Физические и химические свойства дегидратированных цеолитов в очень большой степени зависят от характера свободных полостей и пересекающихся каналов. В цеолитах различают три типа систем каналов: 1) система одномерных непересекающихся каналов (анальцит); 2) двумерная система каналов (натролит, томсонит, мезолит, морденит, гейландит, клиноптилолит и др.); 3) два варианта трехмерных систем пересекающихся каналов: в одном варианте все каналы эквивалентны и свободные диаметры одинаковы (шабазит), во втором - каналы не эквивалентны и их диаметры зависят от кристаллографического направления.

Особенности строения цеолитов определяют их уникальные адсорбционные, катионообменные и каталитические свойства.

При соответствующем изменении технологических параметров сорбированные молекулы могут быть легко удалены, а обменные катионы замещены другими. Иначе говоря, цеолиты регенерируются и могут работать в многоцикловом режиме. Доказано также, что при обработке цеолитов растворами кислот, солей, щелочей можно целенаправленно изменять их свойства применительно к решению поставленной задачи, т.е. модифицировать цеолиты.

Одним из важных физических свойств цеолитов является содержание в них воды.

Состояние воды в гидратированных кристаллах цеолитов изменяется в широких пределах: от близкого к состоянию свободной жидкости до кластеров или отдельных молекул, координированных с катионами и кислородом каркаса. Это в значительной степени зависит от величины удельного объема и размеров полостей.

Внутрикристаллический объем цеолитов, заполняемый водой, может составлять до 50 % объема кристалла. После дегидратации цеолита, если он стабилен, указанный свободный объем может заполняться молекулами других веществ, что определяет одно из важных свойств цеолитов вообще.

Адсорбционная емкость цеолита зависит от удельного объема, определяемого количеством воды, содержащейся в полостях кристаллов.

Клиноптилолит является пластичным цеолитом и характеризуется совершенной спайностью по **010**. Типичная окисная формула для него – $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллохимическая – $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$. Кристаллическая структура природного цеолита - клиноптилолита окончательно не установлена, он по структуре имеет сходство с морденитом и несколько отличается от гейландита.

Термическая устойчивость клиноптилолитовых пород колеблется в пределах **650-700 °C** (азербайджанских клиноптилолитов до **800 °C**). Установлено, что размеры входов в полости клиноптилолита отвечают кинетическим диаметрам молекул – **3,5Å**. От синтетических цеолитов типа **A** и **X** клиноптилолит отличается по объемам и размерам полостей и числу катионов, доступных для непосредственного взаимодействия с адсорбированными молекулами. Так, например, плотность кристаллов клиноптилолита составляет **2,13 г/см³**.

Среди установленных промышленных месторождений цеолитов в Азербайджане в настоящее время свое конкретное практическое применение (для очистки и осушки газов и в качестве фильтрующей загрузки в процессе очистки воды) нашли цеолитизированные туфы Айдагского месторождения.

Цеолитсодержащие пепловые туфы микроскопически белые, светло-серые, однородные, массивно тонкозернистые и уплотненные. Под микроскопом эти туфы имеют различную структуру: пепловую, кристаллокластическую, кристаллонитрокластическую и др.

Порода представлена тонкооскольчатой стекловатой массой, в которую погружены реликтовые (кластогены) минералы. Основная масса – мелкозернистый стекловатый минерал, представленный рагульчатыми и серповидными формами. Процесс цеолитизации в описанных туфах наблюдается по стеклу, часто они образуются в пустотах и по полевым шпатам.

Изученные туфы являются производными андезито-дацитов, в которых реликтовые терригенные минералы представлены полевыми шпатами, в основном плагиоклазами (олигоклаз-андезиновое ряда), кварцем, кальцитом, редко биотитом, рутилом, апатитом, цирконом, роговой обманкой и др. Обломочный материал составляет от **10 до 20 %**. В зависимости от степени аутегенного цеолитообразования в составе изученных туфов Айдагского месторождения содержание цеолитовых минералов (клиноптилолита) колеблется от **50 до 85 %**. Показатель преломления клиноптилолита колеблется от **1,471 до 1,484** при очень малой величине двупреломления. На рисунке **5** представлены характерные

1



2



3



Рис. 5. Микрофотоснимки цеолитсодержащих пород

1. Месторождение Айдаг, обр. 660а , ув. 120;
2. Месторождение Оксюзлу, обр. 661, ув. 100;
3. Месторождение Сотли, обр. 664, ув. 100.

микрофотоснимки цеолитсодержащих пород Айдагского месторождения и других участков.

Ниже приводится сравнительный минералогический состав цеолитизированных пород наиболее характерных месторождений.

Таблица 1

Минералы	М е с т о р о ж д е н и я			
	Айдаг	Дзегви	Новый-Кохб	Бадхыз
Клиноптилолит	76-80	80-90	80-90	70-75
Кварц	14-16	1-2	6-7	18-20
Кальцит	2-2,5	0,5	0,5	1,5-2,5
Биотит и хлорит	2-3	3-4	4-5	2,0-2,5
Прочие минералы	2-2,0	1,5-2,5	0,5-1,5	2,0-2,5

Применение рентгеновской дифрактометрии позволяет определить фазовый (минералогический) состав пород, а также установить количественные взаимоотношения слагающих их компонентов. В исследованных цеолитсодержащих туфах в ассоциации с цеолитом (клиноптилолитом), как правило, встречаются гейландит, кварц, диоктаэдрический монтмориллонит, гидрослюда, полевые шпаты, кальцит и другие примеси. Поэтому для достоверного определения клиноптилолита рентгенографические съемки цеолитсодержащих образцов были проведены как в естественном виде, так и насыщенных глицерином и нагретых до 450, 500 и 700 °С.

Результаты исследования показали, что породообразующим минералом пепловых туфов Айдагского месторождения является высококремнистая разновидность цеолита – клиноптилолит.

Для клиноптилолита соответствуют дифракционные линии с межплоскостными расстояниями (d): 8,89-8,99; 7,87-7,93; 6,75-6,79; 5,81-5,96; 4,61-4,65; 3,94-3,97; 3,90-3,91; 3,42-3,43; 2,95-2,97 Å и др. Среди вышеуказанных дифракционных эффектов рефлексy со значениями dt : 8,89-8,99; 3,94-3,97; 3,90-3,91; 3,42-3,43; 2,96-2,97 Å отличаются большой интенсивностью, что характерно для клиноптилолита.

Для определения термостойкости и стабильности кристаллической структуры клиноптилолита цеолитсодержащие образцы дифрактометрировались после нагрева до 700 °С. Как показали результаты этих исследований, интенсивность рефлексов клиноптилолита при этом сильно уменьшалась до полного исчезновения слабых линий, а остальные линии со значениями d – около 3,99; 3,96; 3,90; 2,95 Å теряли свою резкость и становились сглаженными, что указывает на частичное

сохранение кристаллической структуры клиноптилолита после нагрева до 700°C .

Установлено, что цеолиты типа клиноптилолит и гейландит принадлежат к пространственной группе **C** и имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a - 17,73$; $b - 17,82$; $c - 7,43$; $\beta - 116^{\circ}20'$; $Z - 4$. Кристаллическая структура таких минералов характеризуется наличием достаточно открытых каналов, образованных 10- и 8-членными тетраэдрическими кольцами. Пустоты кристаллической решётки клиноптилолита занимают катионы, компенсирующие отрицательный заряд каркаса и молекул воды. Геометрическая характеристика каркаса в значительной мере определяет некоторые важные свойства клиноптилолита (термостабильность, термостойкость, стойкость в агрессивных средах, высокая механическая прочность, ионообменные, молекулярноситовые свойства и др.).

Применение фазового рентгенографического анализа дало возможность определить содержание клиноптилолита и других минеральных примесей в составе изучаемых цеолитсодержащих пород. Установлено, что содержание клиноптилолита в изучаемых цеолитизированных туфах колеблется от **50** до **80 %**, а количество глинистых и других минералов (гейландит, монтмориллонит, гидрослюда, кварц, полевые шпаты, кальцит, биотит, хлорит и др.) – от **20** до **50 %**. На рисунке 6 приведены характерные дифрактограммы изученных цеолитсодержащих пород.

Важной сорбционной характеристикой цеолитов является количество воды во внутрикристаллических полостях. В связи с этим, а также для диагностики минералогического состава изучаемых цеолитсодержащих туфов были проведены термографические исследования образцов с нагревом от **25** до **1000-1100 $^{\circ}\text{C}$** (рис. 7).

Исследованные образцы туфов дают на термограмме (ТГ) растянутый во времени эндотермический эффект с максимумом от **115** до **135 $^{\circ}\text{C}$** . Он вызван выделением цеолитовой воды и характерен для высококремнистых разновидностей цеолитов - как клиноптилолита, так и морденита. Количество выделившейся воды меняется в образцах по кривой ТГ от **5,6** до **13,0 %** и находится в прямой зависимости от содержания цеолитов в породе. Содержание кальцита в туфах изменяется от **4** до **10 %**.

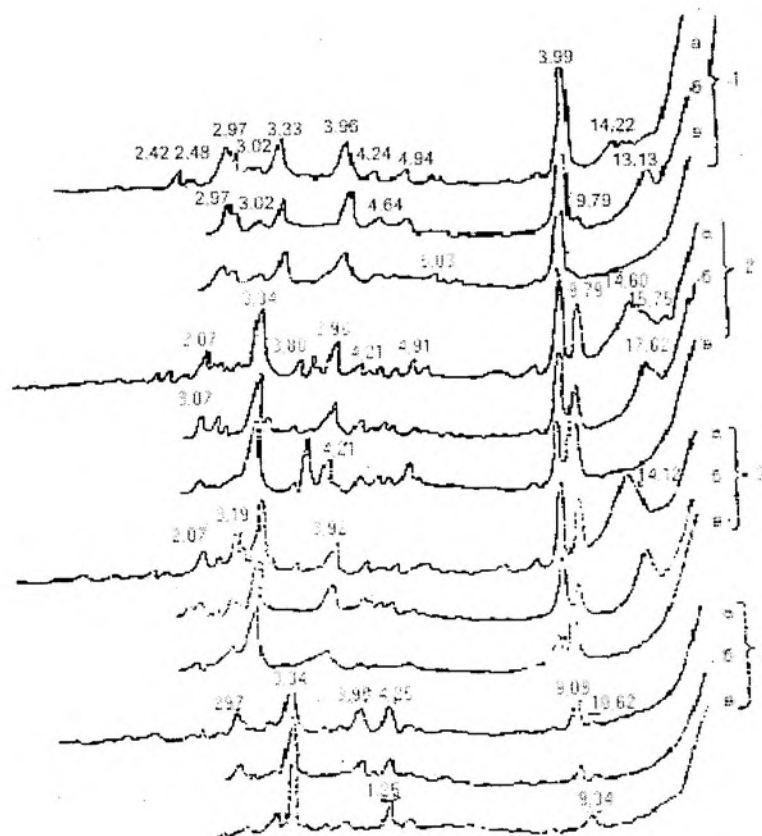


Рис. 6. Дифрактограммы изученных цеолитов

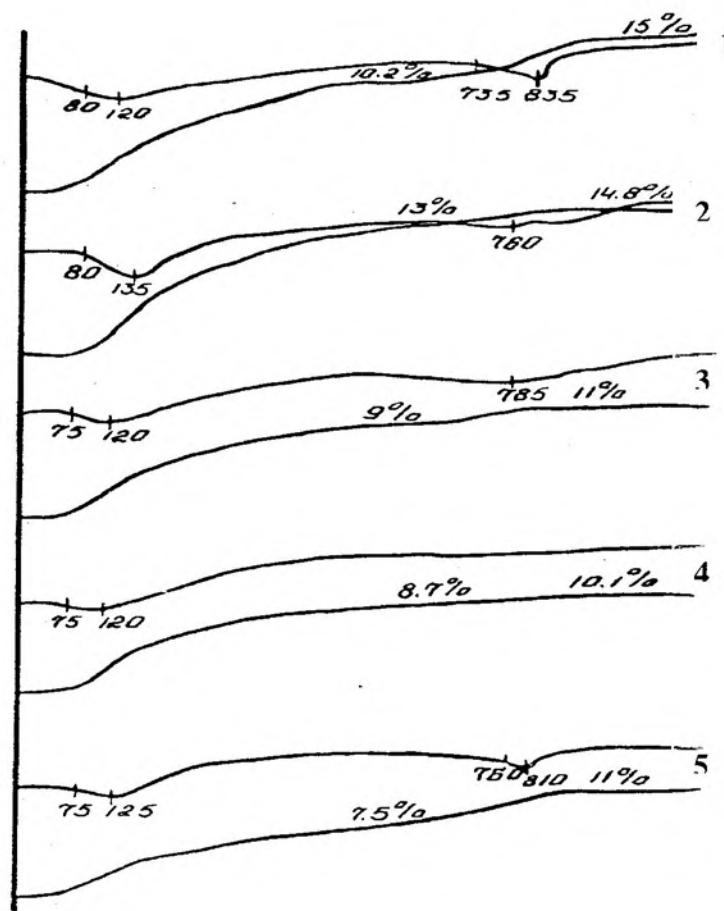


Рис. 7. Термограммы цеолитсодержащих пород

1. Айдаг, обр. 659.
2. То же, обр. 660.
3. Юхары Оксюзлу, обр. 661.
4. То же, обр. 662.
5. Татлы, обр. 664.

Как показали результаты исследований, выделение воды из клиноптилолита происходит непрерывно в температурном интервале от 40 до 700-750 °С.

Как известно, термическая устойчивость клиноптилолитовых пород в зависимости от их химического состава колеблется в довольно широких пределах. Натриевые и кальциевые разновидности пород существенно разрушаются только при температуре выше 650-700 °С. Кальциевые разновидности характеризуются температурной устойчивостью до 500-550 °С.

Влагоемкость для клиноптилолитовых пород обычно колеблется в пределах: 0,01 – от 7,0 до 10,5 % (для айдагских туфов 7,9-8,1), а при влажности 1,00 – от 10,19 до 21,5 (для Айдага - 21,6). Влагоемкость зависит не только от содержания цеолитов, минералов, но и от примесных минералов, характера пористости, катионного состава и пр. Электронномикроскопическое исследование туфов позволило уточнить диагностику цеолитов. На приводимой электронной микрофотографии (рис. 8) основную массу образца составляют изометричные полупрозрачные частички клиноптилолита. В незначительной примеси в образцах встречаются удлиненнопластинчатые гидрослюды, монтмориллонит и хлорит.

Таким образом, в исследованных туфах основной является одна разновидность высококремнистых цеолитов – клиноптилолит.

Трассы месторождений Юхары Оксюзлу и Татлы характеризуются относительно высоким содержанием цеолитов. Содержание кальцита на участке Юхары Оксюзлу незначительно, а в Татлы достигает 8 %. Следует отметить, что трассы этих месторождений относительно меньше цеолитизированы, чем туфы Айдагского месторождения.

Электронномикроскопическое изучение трасс этих месторождений показало, что цеолиты в них представлены исключительно клиноптилолитом. В виде примесей встречаются гидрослюда, монтмориллонит и хлорит. На отдельных участках месторождения Юхары Оксюзлу в трассах с такой же ассоциацией минералов встречается и морденит, но со значительно меньшим содержанием клиноптилолита.

Для изучения поверхности клиноптилолитсодержащего туфа месторождения со свежего скола породы были сняты электронные микрофотографии с применением метода реплик. Как и следовало ожидать, излом породы произошел по направлению наименьшей прочности, в данном случае по плоскостям спайности.



Рис. 8. Электронная микрофотография
цеолитсодержащих пород фракции
менее 0,001 мм. Увеличено 22000.

На приводимой электронной микрофотографии (рис.9) видно, что преобладающие в породе частицы клиноптилолита ориентированы в основном в горизонтальной плоскости. Размер их колеблется от **0,1 до 0,4 мкм**. Часто они образуют агрегаты размером до **1,5 мкм**, в которых отмечается беспорядочная ориентация частичек клиноптилолита. Отдельные участки туфа заполнены аморфным веществом и кристалликами кальцита. У последних хорошо наблюдаются грани роста.

Химическими анализами установлено, что содержание кремнезема в цеолитоносных туфах относительно стабильно и меняется в интервале **53-63%**, достигая в отдельных образцах **70%**, а в сильно известняковых туфах, наоборот, количество **SiO** понижается до **45%**. Глинозем (**Al₂O₃**) в целом находится в количестве **7-18%**, наиболее характерная величина его содержания – **11-12%**. Для железа характерно преобладание его окисной формы над закисной. Количество **Fe₂O₃** в целом меняется в интервале **0,84- 3,99%**, однако наиболее часто отмечаемое содержание **1,5-2%**. Соотношение **Fe₂O₃:FeO = 3:5**. Щелочи в изученных туфах: **CaO** меняется в интервалах **3-5%** и **8-10%** и преобладает над **MgO**. Количество относительно высокое (**5,0-6,0%**), а **Na₂O** обычно не превышает **3,9%**.



Рис. 9 Электронная микрофотография реплики с поверхности клиноптилолита цеолитсодержащего туфа месторождения Айдаг. Увеличение 22000.

Таблица 2

Химический состав клиноптилолитовых пород

№№ ПП	Интервал. опробирования цеолитизированного пласта м-я Айдаг	КОМПОНЕНТЫ, %											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	FeO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ППП	
1.	10-14	62,56	10,95	0,97	0,25	0,20	5,54	2,93	2,40	2,08	0,01	12,69	100,57
2.	15-20	62,96	13,63	0,95	0,31	0,18	3,75	1,97	1,46	2,46	0,01	12,42	100,00
3.	20-25	62,44	12,59	1,71	0,39	0,17	4,72	1,23	1,84	2,50	0,01	13,04	100,63
4.	25-27	65,59	12,07	1,78	0,24	0,18	3,75	0,85	1,40	2,48	0,02	12,30	100,66
5.	30-35	63,46	13,10	1,27	0,26	0,19	3,11	3,99	1,38	3,52	0,01	12,62	100,90
6.	45-46,5	62,66	12,34	1,11	0,27	0,10	3,11	1,92	1,38	3,60	0,05	14,16	100,70
7.	46,5-49	64,1	13,19	1,06	0,40	0,11	2,81	1,50	1,34	3,70	0,07	12,37	100,65
8.	50-55	63,48	11,51	1,63	0,40	0,12	3,03	3,73	1,63	2,50	0,02	12,72	100,77
9.	55-60	63,28	13,82	1,34	0,25	0,11	3,91	1,45	1,44	2,74	0,05	13,30	100,69
10.	74-79	64,16	10,74	1,26	0,27	0,15	3,67	2,17	1,38	2,52	0,02	12,98	99,32
11.	84-89	62,88	10,69	0,99	0,46	0,11	5,98	1,72	1,34	2,37	0,02	12,75	99,56
12.	М-е Дзегви Грузия	63,13	11,95	2,14	0,14	н/опр.	4,09	2,32	0,76	4,81	0,01	14,0	99,56
13.	М-е Новый Кохб Армения	65,45	12,92	0,84	0,37	0,17	4,13	0,96	1,96	0,74	0,02	12,52	100,05

Отношение Si/Al для гейландита колеблется в пределах 2,75-3,25, а для клиноптилолита обычно 5,0-5,50. По содержанию SiO_2 и SiO_2/Al_2O_3 клиноптилолитовые породы разделяются на высококремнистые и низкокремнистые группы. Отношение SiO_2/Al_2O_3 для цеолитизированных туфов Айдага обычно колеблется от 9,0 до 12, и они относятся к высококремнистым, т.е. качественным разновидностям цеолитовых пород.

По катионному составу клиноптилолитовые породы являются многокомпонентными со значительным преобладанием катионов натрия и кальция при подчиненном количестве магния и калия.

Результаты химических анализов показывают, что клиноптилолитовые туфы Айдагского месторождения по своему составу не уступают аналогичным цеолитам месторождений Армении и Грузии (табл.2). Для выявления потенциальной металлоносности и редкометальности цеолитизированных туфов были проведены калориметрические, пламенно-фотометрические и спектральные анализы на ряд химических элементов, на основании которых установлено:

Изученные туфы почти "стерильны" в отношении ряда элементов: содержание ртути меньше п. 10^{-6} %; бора меньше п. 10^{-4} %; хрома, ванадия, никеля, кобальта меньше п. 10^{-3} %.

Количество радиоактивных элементов не превышает тысячных долей процента, количество рубидия доходит до сотых долей процента.

Результаты проведенных геологических, минералогических и физико-химических исследований позволили научно обосновать и рекомендовать цеолитсодержащие породы Айдагского месторождения для использования в процессе очистки и осушки газов, в качестве фильтрующей загрузки в процессе очистки высокоомутных вод, в сельском хозяйстве, а также в других отраслях народного хозяйства.

Некоторые физико-химические характеристики цеолитсодержащих туфов показаны в таблице 3.

Таблица 3

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ**

Название группы, состав	Отно- шение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Тер- мо- стой- кость $^{\circ}\text{C}$	Кис- лото- стой- кость	Диа- метр вход- ного окна $\text{\AA}$	Сво- бод- ный объ- ем $\text{см}^3/\text{г}$	Пло- тно- сть $\text{г}/\text{см}^3$	Твер- дость $\frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$
Анальцим $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]$ $16\text{H}_2\text{O}$	3,6 - 5,6	700	мало- устой- чив	2,6	0,08	2,25	5,5
Гейландит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]$ $24\text{H}_2\text{O}$	5,0 - 7,4	прев- ра- щен при 215°	устой- чив	$4 \pm 0,5$	0,18	2,20	3-4
Клиноптилолит $\text{Na}_2\text{K}_210\text{Al}_2\text{O}_310\text{SiO}_2$ $8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_8[(\text{Al}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$ $24\text{H}_2\text{O}$	8,5 - 10,5	устой- чив до 700°	устой- чив	$4 \pm 0,5$	0,16 0,35	2,11 2,16	4
Морденит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_8[(\text{Al}_2)_8$ $(\text{SiO}_2)_{40}]24\text{H}_2\text{O}$	9,0 - 10,0	вы- ше 700°	высо- ко- устой- чив	$4, \pm 0,5$	0,13 0,28	2,08 2,15	3-4

2.3. СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Высокая поглотительная способность природных цеолитов при низких концентрациях адсорбируемого вещества и избирательность по отношению к определенным компонентам дают возможность эффективно использовать их для промышленного разделения, очистки и осушки газовых смесей [122, 15, 16, 18].

Во многих случаях используется адсорбционная избирательность молекулярных сит по отношению к полярным и ненасыщенным соединениям. Такие полярные соединения, как вода, двуокись углерода, сероводород, сернистый ангидрид и меркаптаны хорошо адсорбируются природными цеолитами и легко могут быть выделены из смесей с неполярными соединениями, которыми являются углеводородные газы.

Для исследования сорбционной способности природных цеолитов по различным веществам была использована модельная установка. Методика эксперимента описана в работе [50]. В качестве адсорбента применялись природные цеолиты различных месторождений Азербайджанской и Грузинской республик, а также синтетические цеолиты и силикагели.

Нагрев адсорбера производится в электрической трубчатой печи, причем перед каждым опытом осуществлялась регенерация адсорбента при температуре $330-350^{\circ}\text{C}$ в течение 3,5 часов под вакуумом. Опыты по осушке газа проводились при различных температурах в зоне сорбции. Влагосодержание сырьевого газа определялось с помощью прибора КИВГ-ДИ (шкала от 10 до 10000 ppm), а осушенного газа – КИВГ-Л “Сибирь” (шкала от 0,02 до 1000 ppm).

Изучалась зависимость равновесной адсорбционной емкости различных адсорбентов от относительной влажности газа. Результаты экспериментов приведены на рисунке 10.

Как видно из рисунка, равновесная адсорбционная емкость при относительной влажности 30 % природных цеолитов Айдага и Дзегви составляет 11,0 – 12,5 % масс, и по своим осушающим свойствам они практически не уступают дорогостоящим синтетическим цеолитам NaA и силикагелю марки КСМ. Большой интерес представляло изучение адсорбционной способности природных цеолитов по влаге в широком температурном интервале и при различных скоростях газа. Для сравнения была изучена также адсорбционная способность синтетического цеолита NaA по влаге. Температура в зоне сорбции

менялась от 30 до 100 °С. Динамическая активность цеолита по влаге определялась уравнением:

$$Ag = \frac{G - G_0}{G} \times 100$$

где Ag – динамическая активность цеолита по влаге при температуре опыта, г/100 г; G_0 , G – масса цеолита до и после насыщения, г.

Результаты исследований приведены на рисунке 11, из которого видно, что с увеличением температуры для всех адсорбентов значение сорбционной способности по влаге падает. Так, до температуры 50 °С адсорбционная способность цеолита NaA падает до 12 г/100 г, а для цеолитов Айдага и Дзегви соответственно до 6,9 и 6,7 г/100 г.

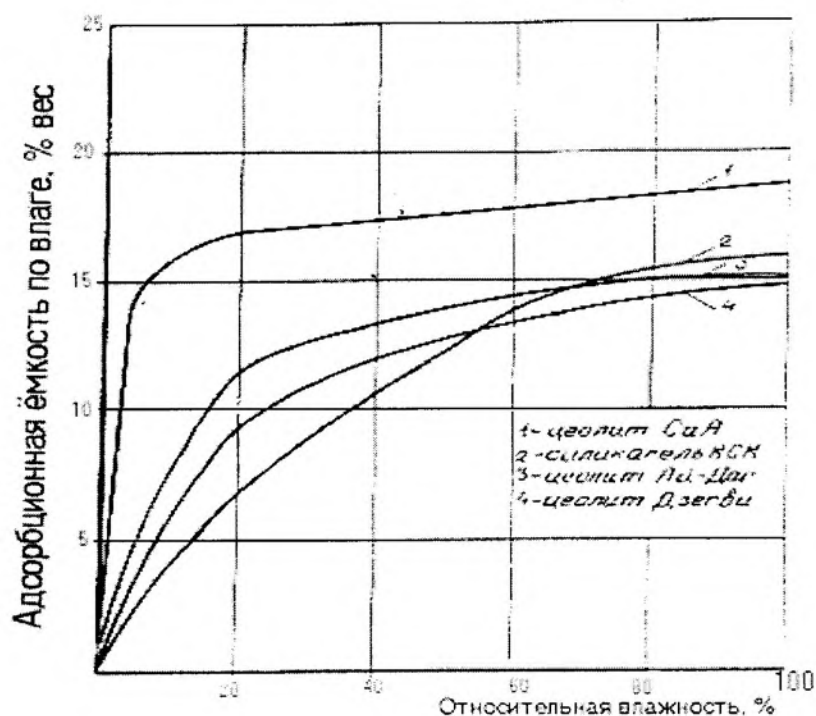


Рис. 10. Зависимость равновесной адсорбционной емкости некоторых адсорбентов от относительной влажности газа.

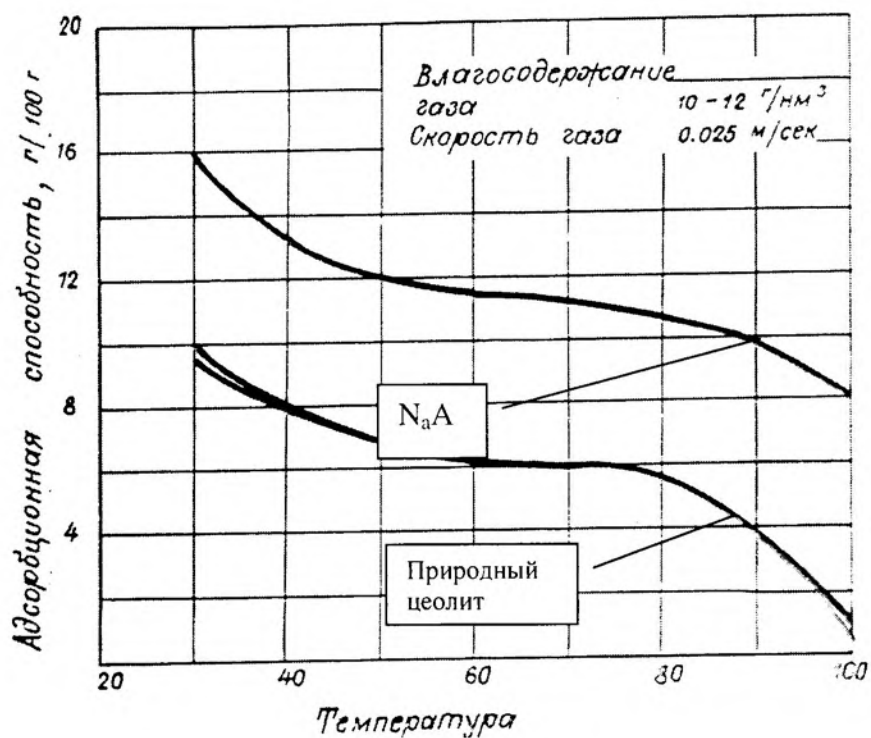


Рис. 11. Зависимость адсорбционной способности от температуры.

В дальнейшем до температуры 75-80 °С падение активности стабилизируется, а с увеличением температуры до 100 °С опять наблюдается резкое снижение адсорбционной способности цеолита NaA.

Идентичность характера кривых для природных цеолитов и цеолита марки NaA объясняется их молекулярноситовым действием.

На основании полученных данных по известной формуле был рассчитан коэффициент массопередачи для исследуемых адсорбентов:

$$\beta = \frac{G}{V(\Delta C_{cp})t}$$

где β - коэффициент массопередачи; G – количество поглощенной влаги до проскока, г; V - вес адсорбента, г; t - время проскока влаги, сек.; ΔC_{cp} – средняя движущая сила процесса, г/г.

$$\Delta C_{cp} = \frac{Ag}{2,3lg \frac{A_{cm}}{A_{cm} - Ag}}$$

где A_g , $A_{ст}$ – динамическая и статистическая адсорбционная способность цеолита при температуре опыта, г/г.

В таблице 4 приведены значения средней движущей силы процесса и коэффициента массопередачи для исследуемых адсорбентов. Как видно из таблицы, с увеличением температуры значение средней движущей силы адсорбции уменьшается.

Таблица 4

**ЗНАЧЕНИЕ СРЕДНЕЙ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ АДсорбЦИИ И
КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕДАЧИ ДЛЯ ЦЕОЛИТОВ NaA,
АЙДАГА И ДЗЕГВИ**

Ад- сор- бент	30°C		40°C		60°C		80°C		100°C	
	ΔC_{cp}	β	ΔC_{cp}	β	ΔC_{cp}	β	ΔC_{cp}	β	ΔC_{cp}	β
NaA	0,154	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,139	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,128	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,124	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,093	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ай- даг	0,056	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,045	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,034	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,029	$8,3 \cdot 10^{-5}$	0,017	$10,4 \cdot 10^{-5}$
Дзег- ви	0,055	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,045	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,032	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,028	$8,4 \cdot 10^{-5}$	0,015	$11,2 \cdot 10^{-5}$

На рис. 12 представлена зависимость между активностью адсорбентов по влаге и коэффициентом массопередачи. Эта зависимость для всех адсорбентов имеет линейный характер.

В адсорбционных процессах скорость потока имеет существенное влияние на поглотительную способность сорбента по тем или иным

компонентам. На рис. 13 показано изменение адсорбционной способности по влаге цеолитов NaA, Айдага и Дзегви в зависимости от скорости газового потока. Кривые показывают, что с увеличением скорости газа поглотительная способность адсорбента уменьшается. Так, например, если температура 20°C и скорость $0,05$ м/сек., то адсорбционная способность цеолита NaA составляет $17-18$ г/100 г, цеолита Айдага $\sim 9,5-9,8$ г/100 г, цеолита Дзегви $- 9,4-9,6$ г/100 г; с ростом скорости до $0,3$ м/сек. активность снижается соответственно до $14-15$ г/100 г, 8 г/100 г и $8,1$ г/100 г. Как показывают исследования, увеличение скорости также влияет на глубину осушки природного газа. Так, если при скорости $0,05$ м/сек. температура точки росы газа, осушенного цеолитами, составила $-(60-65^{\circ}\text{C})$, то при увеличении скорости температура точки росы повышается до $-(52-55^{\circ}\text{C})$ (рис. 14). Это объясняется тем, что с ростом скорости газового потока уменьшается время контакта адсорбента с адсорбатом, что дает возможность проскока части паров влаги за слой поглотителя, в результате чего снижается как адсорбционная способность адсорбента, так и глубина осушки газа.

В бывшем Советском Союзе было открыто большое число газовых месторождений, основная часть которых является малосернистой. Концентрация двуокиси углерода в газе в 25 , а иногда в 100 раз превышает концентрацию сероводорода.

Для очистки малосернистых газов при больших концентрациях двуокиси углерода зарубежом большое распространение получили адсорбционные процессы с применением различных синтетических и модифицированных форм природных цеолитов.

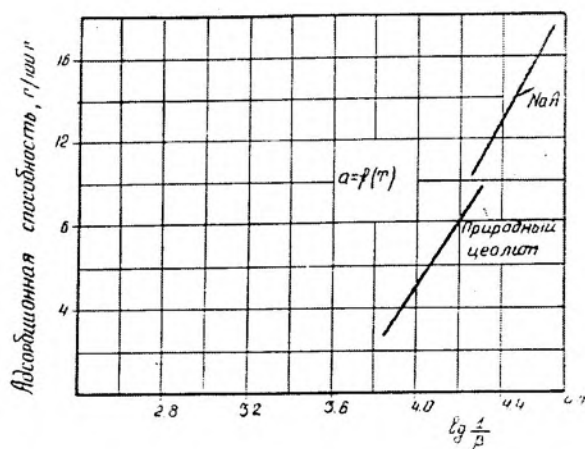


Рис.12. Зависимость между адсорбционной способностью и коэффициентом массопередачи.

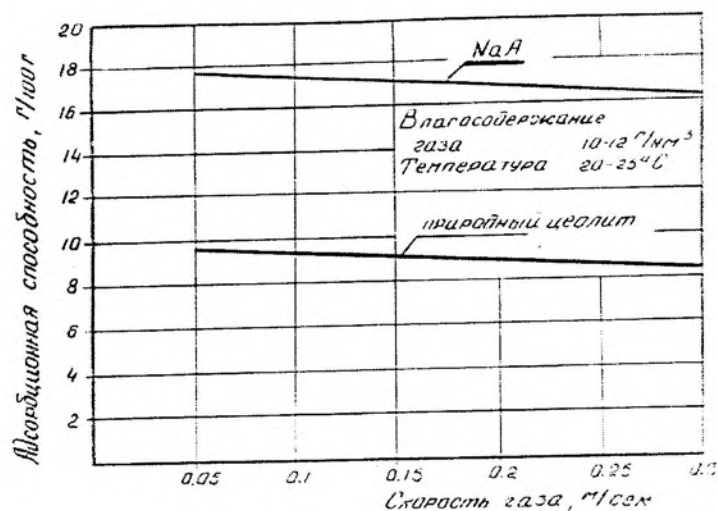


Рис. 13. Изменение адсорбционной способности цеолитов от скорости газа.

Кроме того, во многих процессах (например, получение серы по методу Клауса в металлургической промышленности) при сжигании газов образуется сернистый ангидрид, который во многих случаях выбрасывается в атмосферу. Для предотвращения загрязнения воздушного бассейна сероводородом, сернистым ангидридом и другими кислыми компонентами определенный интерес представляет разработка новых адсорбционных методов очистки газов от кислых компонентов с использованием природных цеолитсодержащих пород. Для изучения сорбционных свойств природных цеолитов по сернистым соединениям была собрана опытная установка, схема которой представлена на рис. 15. Природный газ, проходя через расходомер, смешивается в определенном количестве с сероводородом, углекислотой и сернистым ангидридом и далее через осушитель поступает в адсорбер, заполненный цеолитом (Айдаг, Дзегви, обработанный природный цеолит). На входе и выходе адсорбера для отбора проб предусмотрены пробоотборники. Анализ газа проводился хроматографическим методом. В качестве твердого носителя был использован кирпич ИНЗ, обработанный н-гексадеканом. Длина колонки составляла 6 м, диаметр 4 мм, газоносителем являлся гелий.

Регенерация адсорбента проводилась под вакуумом в трубчатой печи, температура которой регулировалась с помощью регулирующего милливольтметра МР-02-64.

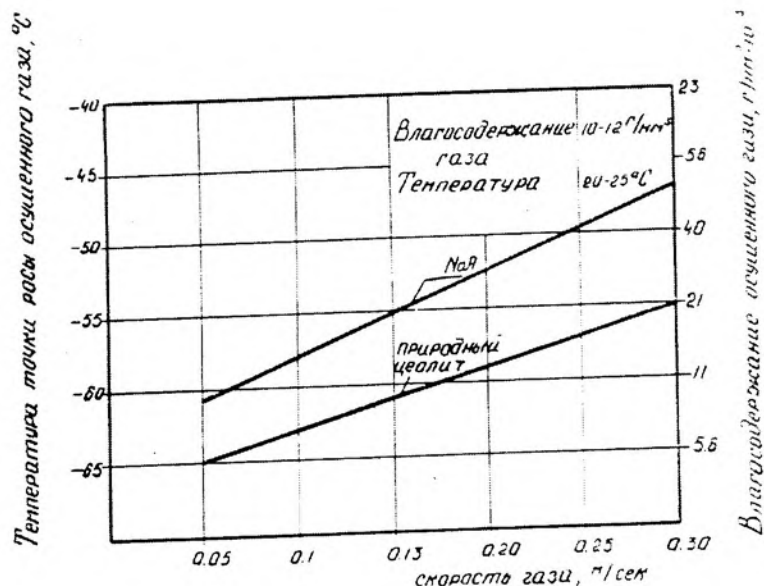


Рис.14. Изменение температуры точки росы и влагосодержание газа.

На рис. 16 показаны изотермы адсорбции кислых компонентов на указанных адсорбентах. Проведенные исследования показывают, что адсорбционная способность природных цеолитов по сернистому ангидриду и углекислому газу довольно высока. Так, при содержаниях этих компонентов в газе 1,5 % объемная активность цеолита Айдага по сернистому ангидриду и двуокиси углерода соответственно равна 8,5-8,8 и 5,2-5,5 г/100 г.

Несколько иная картина наблюдается при очистке газа от сероводорода. При концентрации сероводорода в газе 1,5 % объемная адсорбционная способность цеолита Айдага достигает лишь 0,4-0,5 г/100 г. При тех же условиях адсорбционная способность природной цеолитсодержащей породы, обработанной гидротермальным способом, составляет 4,8-5,0 г/100 г. Это явление можно объяснить, очевидно, наличием дипольного момента сероводорода, который составляет 0,89.

Для изучения влияния температуры на адсорбционную способность цеолитов были сняты изобары адсорбции кислых компонентов (рис. 17).

Исследования проводились в температурном интервале 20-120 °С. Выявлено, что изменение температуры не вызывает заметного изменения адсорбционной способности цеолитов по сернистому ангидриду. Если при температуре 20 °С активность цеолита Айдага равна 8,5-8,8 г/100 г, то с увеличением температуры до 120 °С активность падает всего на 30 % и составляет 5,95-6,2 г/100 г.

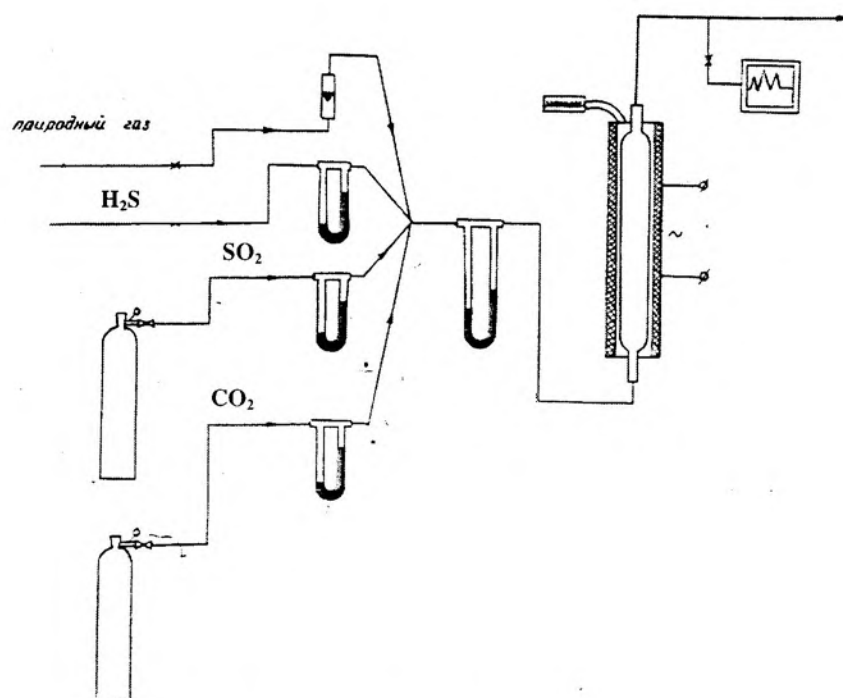


Рис. 15. Схема лабораторной установки для исследования процесса очистки газа от кислых компонентов с использованием природных цеолитов.

Адсорбционная способность цеолита Айдага по углекислому газу при 20°C равна 5,6 - 5,8 г/100 г. При температуре 120°C наблюдается резкое снижение активности, и она составляет всего 1,5 - 1,7 г/100 г. Такая же картина наблюдается при адсорбции сероводорода. Если при температуре 20°C адсорбционная способность по сероводороду равна 0,5 г/100 г, то уже при 70°C адсорбция сероводорода практически прекращается.

На рис. 18 показаны кинетические кривые адсорбции сернистого ангидрида, углекислоты и сероводорода на природных цеолитах. Относительно высокая сорбционная способность по сернистому ангидриду и двуокиси углерода позволяет применять природные цеолиты в процессах очистки газов от этих компонентов, а цеолитсодержащая порода, обработанная гидротермальным методом, обладающая высокой адсорбционной активностью по сероводороду, может применяться также для очистки газов с малым содержанием сероводорода.

Так как одним из сопутствующих компонентов природного газа являются жидкие углеводороды, а содержание их колеблется в широком интервале, то определенный интерес представляло изучение адсорбционной способности природных цеолитов по жидким углеводородам и влияние этих углеводородов на осушающую способность цеолитов.

Исследования проводились методом проявительной хроматографии, который позволяет определить величину адсорбционной активности для различных значений концентрации и построить изотерму адсорбции.

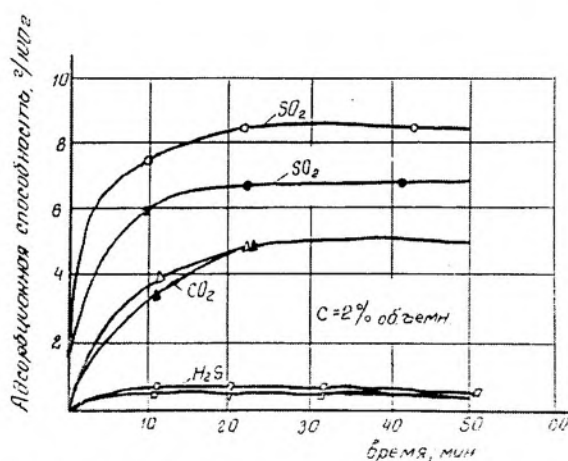


Рис.18. Кинетические кривые адсорбции кислых компонентов на природных цеолитах ○ - Айдаг ● - Дзегви

Исследовалась адсорбция пентана, гексана и гептана на природных цеолитсодержащих породах Айдага и Дзегви. Цеолит размером зерен **0,25-0,35 мм** при температуре **350 °С** предварительно прокаливался в течение **4-х часов** и загружался в хроматографическую колонку диаметром **4 мм**, длиной **0,5 м**. В качестве газоносителя использовался гелий, расход которого составлял **0,15 л/мин**. Ток детектора равнялся **140 мА**. Исследования проводились на хроматографе **ХЛ-4**. На рис. **19** представлена хроматограмма исследуемых углеводородов. После выхода каждого компонента согласно формуле определялась адсорбционная активность цеолита:

$$A = \frac{C \times \Pi}{m \times s}$$

где **A** – адсорбционная активность цеолита, мг; **C** – количество введенной пробы углеводорода, мг; **m** – количество цеолита в колонке, г; **s** – площадь пика.

$$\Pi = \sum S^n t_n d_n ,$$

Π - представляет собой площадь, определяемую по диаграммной ленте самописца между осью **h** при **t=t₀** и растянутым краем пика для каждого адсорбата в отдельности.

Интегрирование можно проводить графически, рассчитывая значение отдельных площадей как площади трапеции их хроматограммы (например, площадь трапеции **СС, C₂C_{max}** (на рис.19).

Для каждого значения концентрации полученная величина подставляется в уравнение и рассчитывается значение активности.

После определения адсорбционной активности вычисляется парциальное давление, равновесное величине данной концентрации:

$$P = \frac{cghrt}{sw},$$

где **P** - парциальное давление, мм рт.ст; **c** - количество введенной пробы углеводорода, моль; **g** - скорость диаграммной ленты, мм/час; **h** - высота пика, мм; **г** - универсальная газовая постоянная, мм рт.ст.д/моль, град.; **t** - абсолютная температура, °К; **w** – объемная скорость потока, л/час.

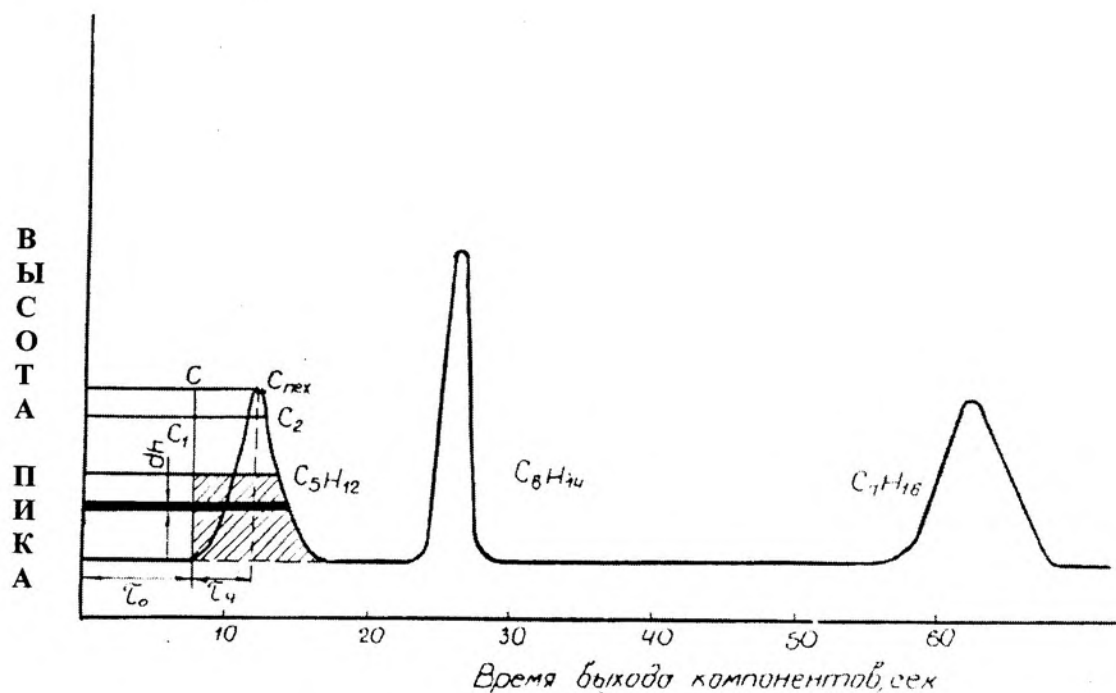


Рис. 19. Хроматограмма углеводородных $C_5 - C_7$ и схема графического интегрирования для определения изотермы адсорбции.

На основании полученных данных были построены изотермы сорбции пентана, гексана и гептана на природных цеолитах Айдага и Дзегви (рис. 20).

Как видно из рисунка, с увеличением молекулярного веса углеводородов увеличивается способность цеолитов. При этом поглотительная способность цеолита Айдага на 5-8 % больше, чем цеолита Дзегви. Но для обоих цеолитов адсорбционная активность по $C_5 - C_7$ имеет небольшое значение. Так, например, при парциальном давлении, равном 1 мм рт. ст., активность цеолита Айдага по пентану, гексану и гептану составляет соответственно 0,04, 0,08 и 0,15 мг/г. Увеличение давления до 2 мм рт. ст. вызывает увеличение поглотительной способности до 0,12, 0,20 и 0,24 мг/г. Было выявлено, что незначительная адсорбция углеводородов происходит во вторичных порах цеолита.

Полученные результаты показывают, что при осушке газа природными цеолитами содержащиеся в нем жидкие углеводороды практически не влияют на адсорбционную способность цеолитов по влаге.

Добываемый природный газ и извлекаемые из недр пластовые воды представляют собой сложную, многокомпонентную, термодинамически неустойчивую систему с содержанием ионов растворимых солей, микроэлементов и коллоидов. Физико-химические свойства пластовых вод и их состав зависят от ряда факторов, в том числе от давления и температуры. Если в начальный период эксплуатации газового месторождения добываемый газ имеет наименьшее влагосодержание, то в последующем его обводненность увеличивается.

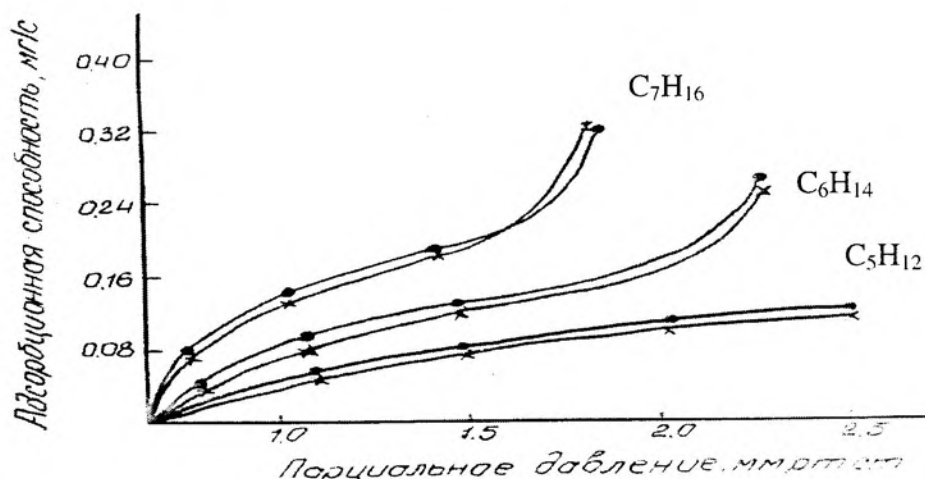


Рис. 20. Изотермы адсорбции пентана, гексана и гептана на природных цеолитах при температуре 25 °С.

● — цеолит Дзегви
 × — цеолит Айдага

В таблице 5 приведены гидрохимические характеристики пластовых вод различных месторождений бывшего Советского Союза.

Определенный интерес представляло изучение влияния солей различных кислот на адсорбционную способность природных и синтетических адсорбентов в реальных условиях их эксплуатации непосредственно на газовых месторождениях, т.к. вопрос в литературе освещен недостаточно.

При многоцикловогой адсорбции-десорбции изучалось влияние содержащихся в воде солей NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 и других на поглотительную способность взятых адсорбентов.

Опыты проводились по следующей схеме: сырьевой газ, ненасыщенный пластовой водой, подается в адсорбер, заполненный исследуемым адсорбентом. В качестве адсорбента, как и в предыдущих

опытах, использовались цеолиты **NaA**, Айдага и Дзегви. На выходе из адсорбера для определения влагосодержания газа подключен диффузионный кулонометрический измеритель влажности газа **КИВГ-Л**.

После насыщения адсорбента до проскока влаги адсорбер взвешивается и определяется количество адсорбированной воды, а затем адсорбент регенерируется термическим путем.

Параллельно проводились опыты по изучению активности вышеназванных адсорбентов при осушке газа, насыщенного дистиллированной водой. Результаты многократной осушки увлажненного дистиллированной и пластовой водой газа на различных адсорбентах показаны на рис. 21.

Таблица 5

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТОВЫХ ВОД РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Место- рожде- ние	рН	Удель- ный вес г/см ³	Количество ионов, г/л								
			Na ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
Ачак	7,2-8,4	1,205	3,02	0,561	0,462	-	-	-	-	44,18	0,15
Север- ный Ачак	7,2-8,4	1,123	44,32	14,33	3,95	44,08	0,426	0,02	0,73	110,6	0,82
Гугур- тли	7,5-8,1	1,130	24,40	6,21	2,79	-	-	-	-	37,14	0,366
Шат- лык	6,8-7,0	1,153	26,66	4,81	1,09	8,60	0,24	0,02	0,42	49,35	0,231
Култук	7,2-8,4	1,192	31,61	9,21	5,50	1,0	0,07	0,03	0,60	49,30	0,20
Орен- бург	7,2-7,5	1,021	0,617	0,103	0,05	-	-	-	0,21	0,97	0,317

Как видно из рис. 21, активность адсорбентов после **45-50** циклов работы значительно уменьшается. При этом падение адсорбционной способности для синтетического и природных цеолитов, работающих в среде дистиллированной воды, по влаге составляет **18-20%** от потенциала.

При контакте адсорбента с газом, насыщенным пластовой водой, падение адсорбционной способности для синтетического цеолита составляет **58%**, а для природных цеолитов **34-36 %**.

На рис. 22 представлены кривые изменения глубины осушки в зависимости от числа циклов. Характер кривых показывает, что глубина осушки при насыщении адсорбента пластовой водой тоже заметно падает. Если в начальные циклы температура точки росы осушенного газа для природных цеолитов составляет – (**44-48 °C**), а для синтетического цеолита **NaA** – (**62-65 °C**), то после циклов она соответственно составляет – (**28-35 и 37-40 °C**).

При насыщении адсорбентов дистиллированной водой температура точки росы газа возрастает только в начальный период, а в дальнейшем стабилизируется, и после **45** циклов соответственно составляет – (**40-45 и 47-52 °C**).

Падение адсорбционной способности цеолитов после **45-50** циклов работы в среде пластовой воды можно объяснить тем, что содержащиеся в воде ионы солей, попадая на поверхность цеолита, из-за своих больших размеров закупоривают входные окна адсорбента и, постепенно накапливаясь, снижают его активность.

Это же явление, т.е. падение активности, но в несколько меньшей степени, при насыщении дистиллированной водой объясняется неполной десорбцией поглощенной влаги методом термической десорбции без продувки динамическим агентом.

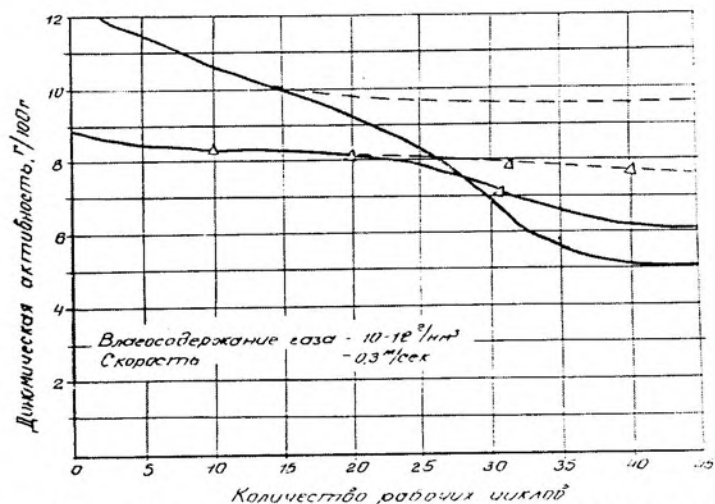


Рис. 21. Изменение динамической активности цеолитов в зависимости от количества рабочих циклов.

- — Цеолит NaA
- △ — Природный цеолит
- Насыщение пластовой водой
- - - Насыщение дистиллированной водой

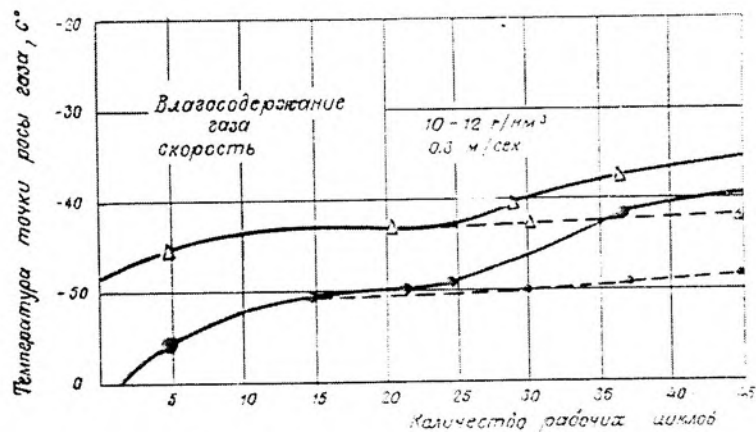


Рис. 22. Изменение температуры точки росы осушенного газа в зависимости от количества рабочих циклов.

- — Цеолит NaA
- △ — Природный цеолит
- Насыщение пластовой водой
- - - Насыщение дистиллированной водой

Таблица 6

**РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ВОДЫ, В КОТОРОЙ ПРОМЫТЫ
ОБРАЗЦЫ ИСХОДНОГО И ОТРАБОТАННОГО ПРИРОДНОГО
ЦЕОЛИТА**

Анализируемая вода	Концентрация ионов, г/л		
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl
Пластовая вода	10,8	3,5	44,3
Вода, в которой промыт свежий образец природного цеолита	0,08	0,0729	0,886
Вода, в которой промыт отработанный после 45 циклов цеолит	1,6	1,1	6,912

Это можно объяснить тем, что соли, осажденные на геометрической поверхности пор адсорбента после 24-часовой промывки дистиллированной водой, частично растворяясь в ней, переходят в жидкую фазу. Для восстановления первоначальной адсорбционной способности другая часть адсорбента подвергалась термической регенерации с одновременной продувкой слоя динамическим агентом.

В качестве динамического агента для регенерации цеолитов использовался перегретый пар с температурой 350 °С и скоростью 0,02 м/сек., время регенерации составляло 100-120 минут. Степень регенерации цеолитов при этом достигает 92-94 %, и адсорбционная способность после регенерации перегретым паром равняется 8,2-8,8 г/100 г. С увеличением времени нагрева степень регенерации не меняется.

Таким образом, установлено, что соли, содержащиеся в пластовых водах, отрицательно влияют на процесс адсорбционной осушки газа природными цеолитами и снижают их адсорбционную емкость. Для восстановления первоначальной активности необходимо время от времени (после каждых 30-35 циклов) проводить глубокую регенерацию адсорбента при температуре не ниже 350 °С в потоке перегретого пара или парогазовой смеси.

Десорбция поглощенных веществ из адсорбента и его полная регенерация определяют рентабельность адсорбционных процессов в целом.

Производительность циклического процесса адсорбции в значительной степени зависит от условий, в которых находится адсорбент в конце процесса десорбции, и от средней емкости сорбента за период между циклами адсорбции и десорбции.

Как известно, равновесная концентрация адсорбированного вещества уменьшается с понижением температуры и увеличивается с возрастанием давления. Эти факторы в обратном направлении влияют на процесс десорбции, т.е. с повышением температуры и снижением давления десорбция ускоряется. В данных исследованиях по выбору оптимальных условий процесса десорбции влаги и углеводородов из природных цеолитов был использован метод термической десорбции с продувкой слоя сухим газом. Десорбция проводилась при температурах **200-350 °C** и скорости динамического агента **0,005-0,02 м/сек.** Изучалось влияние температуры десорбции и скорости динамического агента на степень десорбции поглощенных веществ.

Адсорбция велась при температуре окружающего воздуха и атмосферном давлении. Десорбция проводилась при следующих режимах:

температура, °C	200-350
давление, мм рт. ст.	760
скорость десорбирующего агента, м/сек.	0,005-0,02
влажностное содержание десорбирующего агента, г/нм³	0,00072-0,00075
температура точки росы десорбирующего агента, °C	-(72-75)

и по следующей схеме:

Природный газ с влажностным содержанием **0,00072-0,00075 г/нм³** нагревался до температуры опыта и подавался в адсорбер, на выходе из которого определялось изменение влажностного содержания газа во времени. При достижении постоянного влажностного содержания, равного или близкого по значению влажностному десорбирующего агента, цикл десорбции считался завершенным, и адсорбер подключался на цикл адсорбции.

Результаты исследований по десорбции влаги из природных цеолитов по вышеописанной схеме приведены на графиках. На рис. 23 представлено изменение степени десорбции влаги из природных цеолитов в зависимости от температуры и времени. Как видно из рисунка, в начале цикла влажностное содержание газа меняется незначительно, что связано с возрастанием температуры слоя адсорбента. Далее (примерно через **10-12 минут**) влажностное содержание десорбирующего агента на выходе из адсорбера резко возрастает и на **30-й минуте** достигает **6,7 г/нм³**, при этом его температура точки росы составляет **+ (5-6 °C)**.

При таком влагосодержании отходящего газа десорбция продолжается в течение 25 минут, после чего скорости десорбции уменьшаются, и на 75-й минуте она практически прекращается. При времени десорбции 75 минут ее степень достигает 93-96 %, что определяется влагосодержанием десорбирующего агента.

При температуре динамического агента 300 °С продолжительность цикла десорбции возрастает. Это объясняется увеличением времени нагрева слоя адсорбента, а также времени при постоянном значении степени десорбции. Общее время десорбции при этом составляет 85-90 минут, и степень десорбции не превышает 90 %.

При температурах десорбции 250 и 200 °С степень десорбции влаги составляет соответственно 70 и 55 %. Увеличение времени десорбции при этих температурах не вызывает повышения степени десорбции (рис. 23).

На рис. 24 представлена динамика десорбции влаги из природных цеолитов при различных температурах и скорости динамического агента, равной 0,02 м/сек. Как видно из рисунка, восстановление первоначальной активности наблюдается только при температуре 350 °С после 65-75 минут от начала цикла десорбции. Уменьшение температуры десорбции до 300 °С хотя и снижает адсорбционную способность цеолитов, но этот показатель находится еще на достаточно высоком уровне и в конце цикла составляет 7,6-8,5 г/100 г. Надо отметить, что при этом время десорбции заметно увеличивается. Дальнейшее снижение температуры нецелесообразно, так как первоначальная адсорбционная емкость восстанавливается при температурах 200-250 °С всего лишь на 40-50 %.

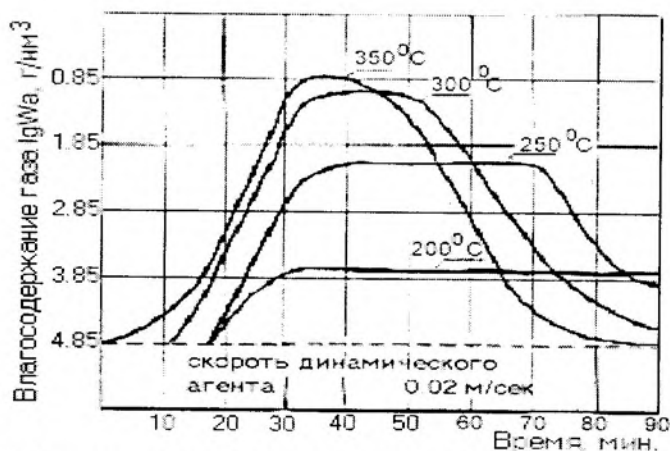


Рис.23. Кинетические кривые десорбции влаги из природных цеолитов.

Увеличение времени десорбции при этих температурах практически не влияет на процесс, и кривая идет параллельно оси абсцисс.

Изучалось также влияние скорости динамического агента на степень десорбции влаги из адсорбентов при различных температурах.

Опыты показывают, что с увеличением скорости продувочного газа увеличивается скорость и степень десорбции (рис. 25). Так, если при температуре 350°C и скорости динамического агента $0,01$ м/сек. степень десорбции составляет $80-82\%$, то при скорости $0,02$ м/сек. она возрастает до $94-96\%$. Эта закономерность сохраняется также при температурном интервале $200-300^{\circ}\text{C}$.

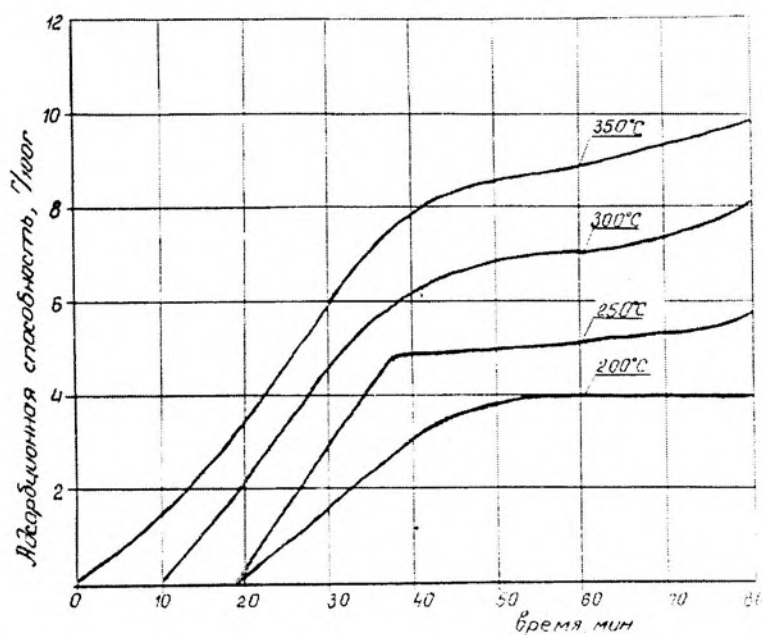


Рис. 24. Динамика десорбции влаги из природных цеолитов при скорости динамического агента $0,02$ м/сек и различных температурах.

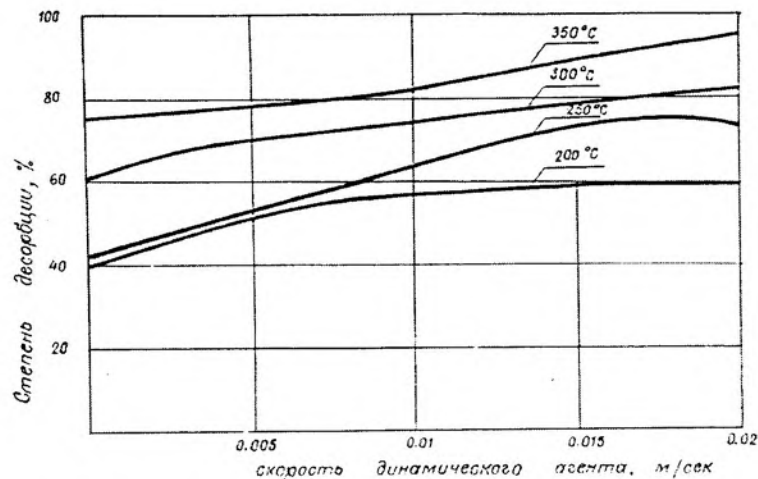


Рис. 25. Влияние скорости динамического агента на степень десорбции влаги из природных цеолитов.

Эффективность десорбции оказывает большое влияние на общую экономичность проведения процессов разделения и очистки веществ адсорбционными методами. В связи с этим было изучено влияние остаточной влажности на адсорбционную способность цеолитов (рис. 26). На рисунке для сравнения приведено также падение активности цеолита NaA по влаге.

Как видно, увеличение количества остаточной влаги до 5-6 % вызывает резкое снижение адсорбционной способности.

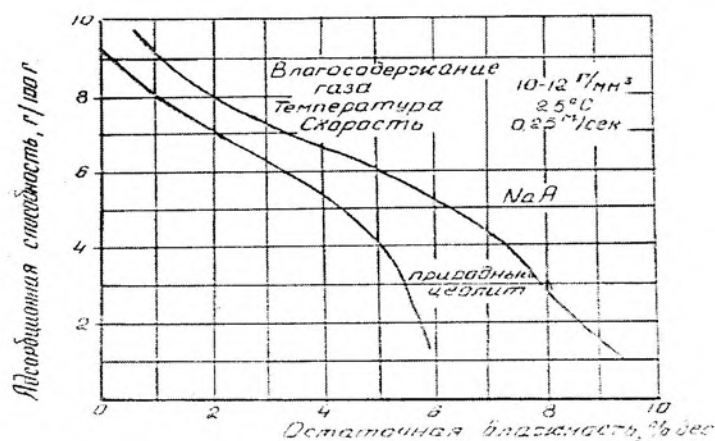


Рис. 26. Влияние остаточной влажности на адсорбционную способность цеолитов по влаге.

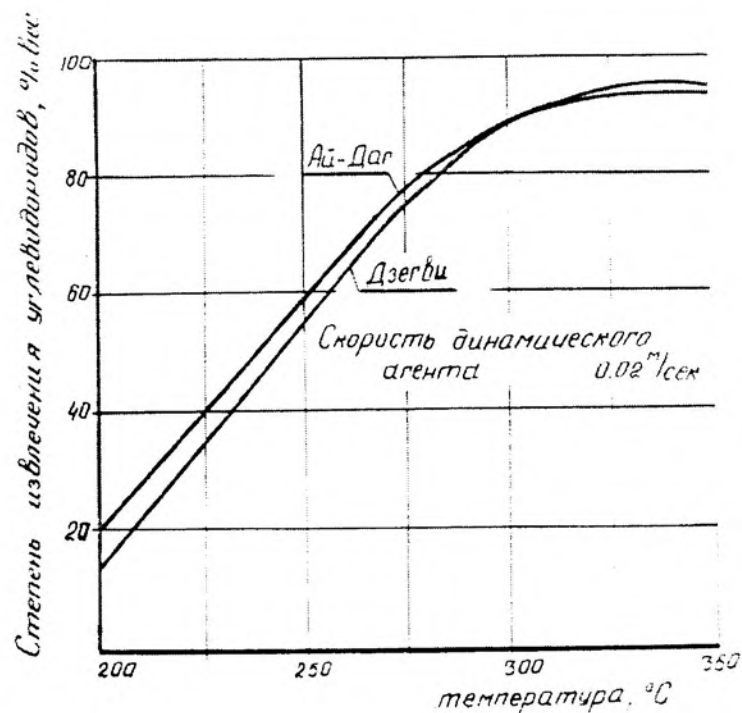


Рис. 27. Зависимость степени извлечения поглощенных углеводородов от температуры десорбции

Изучалось также влияние температуры десорбции на степень извлечения поглощенных углеводородов (рис. 27). Как видно из рисунка, оптимальной температурой десорбции углеводородов из пор цеолита является **350 °C**, при которой степень десорбции достигает **92-95 %**. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, так как увеличение температуры десорбции выше **400-450 °C** может привести к структурным и поверхностным изменениям цеолита (рис. 27).

На основании проведенных исследований выявлен следующий оптимальный режим десорбции поглощенных веществ из природных цеолитов в процессе осушки и отбензинивания природного газа адсорбционным методом:

температура десорбции, °C	330-350
давление десорбции, кгс/см ²	1-5
скорость динамического агента, м/сек.	0,015-0,02
Продолжительность цикла десорбции	выбирается
технологическому расчету процесса адсорбции.	согласно

В результате исследований были получены данные, которые позволили провести в дальнейшем стендовые испытания процесса адсорбционной осушки и отбензинивания газа с применением цеолитов на различных газовых месторождениях бывшего Советского Союза.

2.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

С целью изучения ряда вопросов, а именно: срока службы, изменения адсорбционных свойств в результате длительной эксплуатации, механической прочности и т.д. - с 1973 г. на установке осушки газа (УОГ) Азерб. ГПЗ проводились испытания и промышленное внедрение природных цеолитов типа Айдаг и Дзегви [7].

Установка осушки газа спроектирована и разработана ВНИПИГазом. Она состоит из четырех адсорберов, одной печи, одного сепаратора и дозирочного насоса.

Адсорбер представляет собой полый аппарат $D_y=400$ мм, $P_y=50$ кгс/см², высота $H=6$ м, производительность 120000 м³/сут. Для предотвращения уноса цеолита в верхней и нижней частях адсорбера установлены защитные сетки, а нижний и верхний слои заполнены кусками цеолита размером 20-25 мм на высоту 100-150 мм. В каждый адсорбер загружается 550 кг природного цеолита.

Печь трубчатая, односекционная, тепловая, производительность - 1500 ккал/час. Максимальная температура печи 650 °С. Расход топливного газа 40-45 нм³/час.

Сепаратор, в котором происходит отделение жидкости от газа, является гравитационным аппаратом $D_y=600$ мм, $P_y=50$ кгс/см², высотой $H=3$ м, производительностью 120 тыс. м³/сут. Холодильник для охлаждения газа представляет собой аппарат погружного типа.

Технологические параметры установки следующие:

производительность по газу, м ³ /ч –	1400-4200
давление, кгс/см ²	30-32
скорость газа в зоне сорбции, м/сек.	0,1-0,3
влажность газа, г/нм ³	0,4-12,0
температура адсорбции, °С	температура окружающего воздуха
температура десорбции, °С	290-310

конденсатосодержание газа, г/нм ³	3,0-4,0
состав газа, поступающего на адсорбцию, % объемн.:	
метан	88,70
этан	6,31
пропан	2,53
бутан	1,45
пептан и высшие	0,54
углекислый газ	0,47

Принципиальная технологическая схема установки осушки газа представлена на рис. 28. Установка работает по следующей схеме.

Сырой газ из заводской линии поступает сверху в один из адсорберов, который заполнен дробленым до 5-8 мм цеолитом. В адсорбере газ осушается от влаги и подается в линию сухого газа. После насыщения адсорбента и проскока влаги, что фиксируется кулонометрическим измерителем влажности газа, адсорбер переключается на регенерацию, а в цикл адсорбции подключается второй адсорбер, в котором также находится предварительно регенерированный цеолит.

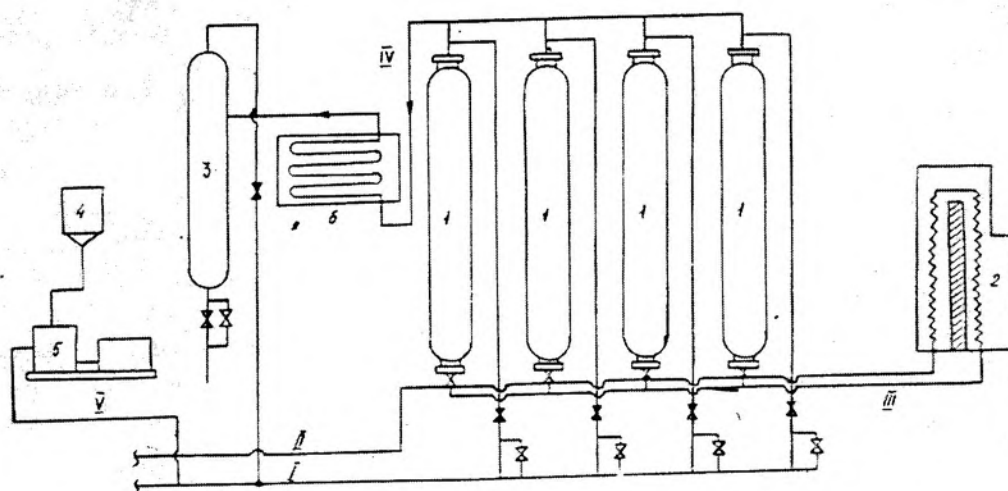


Рис. 28. Технологическая схема опытно-промышленной установки осушки газа с применением природных цеолитов на Азерб. ГПЗ:
 1-адсорбер; 2-печь; 3-сепаратор; 4-емкость для воды;
 5-дозировочный насос; 6-холодильник;
 I-сырьевой газ; II- осушенный газ; III- газы на регенерацию;
 IV- газы десорбции; V- вода.

Для регенерации цеолита используется часть товарного или сырьевого газа с давлением **8-10 кгс/см²**, который подается в адсорбер, находящийся в стадии охлаждения. Здесь газ, охлаждая цеолит, нагревается до температуры **100-150 °С** и подается в печь. Из печи нагретый до температуры **340-380 °С** газ поступает в адсорбер, где идет десорбция.

Газы регенерации с десорбатом (углеводороды и влага) после сепарации возвращаются на линию сырьевого газа.

Адсорбционная емкость цеолита определяется расчетным путем. После каждого цикла измеряется количество десорбционной жидкости – воды и бензиновых углеводородов.

На рис. **29** показаны выходные кривые процесса осушки газа природными цеолитами на установке осушки газа при различных скоростях и влагосодержании газа. Как показывают кривые, с увеличением скорости газа глубина осушки несколько увеличивается, а с увеличением влагосодержания время до проскока влаги уменьшается. При этом в самых наихудших условиях – при максимальном влагосодержании и скорости – температура точки росы осушенного газа равна **46-50 °С**, что вполне удовлетворяет требованиям **ГОСТа** на газ.

В таблице **8** даны усредненные по годам результаты опытно-промышленного испытания природных цеолитов Айдага и Дзегви на установке осушки газа.

На рис. **30** показана динамика изменения адсорбционной активности и осушающей способности цеолитов за время работы установки. Анализ проводимых исследований показывает, что наибольшее падение активности и осушающей способности цеолитов происходит в течение первых четырех-шести месяцев работы, после чего эти параметры стабилизируются. На рисунке для сравнения показана эта же зависимость для синтетического цеолита **NaA**.

Показатели сняты в цехе осушки газа Мессояхской **ПДС**. Как видно из сравнения, начальная активность синтетического цеолита несколько выше, но после **5-8** месяцев она находится на уровне показателей природных цеолитов.

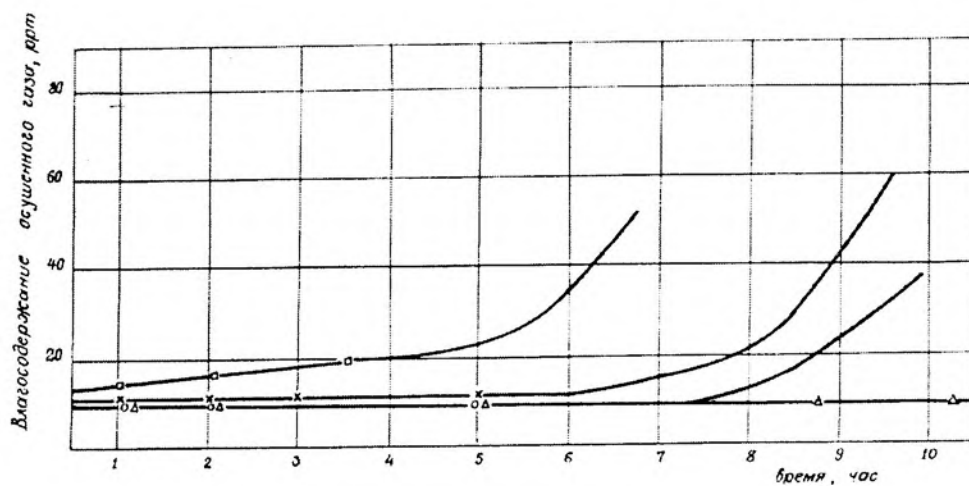


Рис. 29. Выходные кривые осушки газа природными цеолитами:

χ - $W_0 = 1.0 \text{ г/нм}^3$	;	$\omega = 0.23 \text{ м/сек}$
o - $W_0 = 0.71 \text{ г/нм}^3$	;	$\omega = 0.21 \text{ м/сек}$
Δ - $W_0 = 0.46 \text{ г/нм}^3$	;	$\omega = 0.16 \text{ м/сек}$
- $W_0 = 3.2 \text{ г/нм}^3$	;	$\omega = 0.28 \text{ м/сек}$

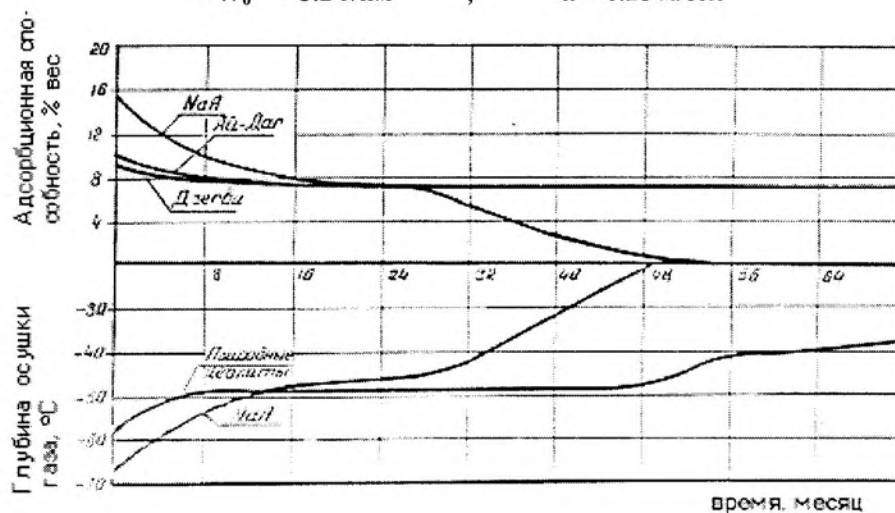


Рис. 30. Динамика изменения адсорбционной и осушающей способности цеолитов в зависимости от времени эксплуатации.

Результаты опытно-промышленного цеолита в процессе осушки газа

Ад-сор-бер	Условия адсорбции					Содер. углевл. в сыром газе, г/нм ³	Вла-го-сод. сыр. газа, г/нм ³	Точка росы сырого газа, °C	Влагосод. осушен. газа, г/нм ³	Точка росы осуш. газа, °C	Конденсатор-содерж. осушен. газа, г/нм ³	Условия десорбции			Кол-во воды, г/нм ³	Адс. по угле-во-родам, г/100 г/100	Адс. емкос. по угле-родам
	расход газа за нм ³ /час	скорость газа, м/сек	давление, кгс/см ²	т-ра, °C	продол-жительность, час							расх. газа, нм ³ /ч	т-ра, °C	давление, кгс/см ²			
A-1	2800	0,23	31	29	5,8	3,8	1,9	28	0,001	-60	2,95					7,3	1,4
A-1	2900	0,24	32	22	6,6	4,2	0,72	21	0,008	-62	3,60						
A-2	2500	0,21	32	25	5,6	4,6	0,76	23	0,012	-59	3,90						
A-1	2500	0,21	31	27	6,1	3,8	0,89	25	0,011	-62	3,20						
A-2	2800	0,23	31	25	6,2	4,4	0,76	23	0,008	-62	3,60						
A-1	2800	0,23	31	25	6,2	4,4	0,76	23	0,008	-62	3,60						

В дальнейшем природный цеолит показывает себя лучше, а цеолит NaA после 1,8-2-летней работы выгружается из адсорбера и заменяется новым.

Было исследовано также изменение механической прочности цеолитов в зависимости от времени эксплуатации на УОГ. Для этого каждый месяц с установки отбирались образцы цеолитов, взвешивались и на лабораторной установке проводилась циркуляция цеолита воздухом в течение 10 часов при скорости 2,2-2,5 м/сек. После циркуляции образцы повторно взвешивались. Изменение в весе составляло потерю от истирания. Изменение потерь от истирания в зависимости от времени эксплуатации цеолитов показано на рис. 31. Установлено, что природные цеолиты обладают достаточно высокой механической прочностью и после 20 месяцев работы потери от истирания составляют всего 9-12%. При дальнейших исследованиях изменение потерь от истирания не происходит.

Одним из наиболее характерных показателей цеолитов в период длительной эксплуатации является изменение их гранулометрического состава.

Согласно кривым, приведенным на рис. 32, в исходном образце цеолитов усредненное количество фракций 0,5; 1,5; 3,5; 5,0; 8,0 мм и цеолитовой пыли примерно составляют соответственно 0,4; 15, 14, 38, 26 и 6,6 % массы.

При увеличении времени эксплуатации на установке осушки газа гранулометрический состав цеолитов несколько меняется и после 24-30 месяцев состоит из следующих фракций, % от массы:

**пыль – не имеется; 0,5 мм – около 2; 1,5 мм – 18;
3,5 мм – 23; 5,0 мм – 38; 8,0 мм – около 19.**

Результаты исследований гранулометрического состава цеолитов показывают, что основные составляющие фракций изменяются незначительно и наиболее прочными являются фракции 3,5-5 мм.

Кинетические кривые десорбции влаги из природных цеолитов Айдага и Дзегви представлены на рис. 33.

Как видно из рисунка, основное количество влаги десорбируется в течение первых 70-80 минут. При максимальной температуре 330 °С степень десорбции поглощенной влаги из цеолита составляет 94-96 %.

Для выяснения возможных поверхностных и структурных изменений при многоцикловой работе были сопоставлены некоторые свойства свежего и отработанного на установке осушки газа в течение 12, 24 и 48 месяцев образцов цеолитов. С этой целью на дериватографе марки МОМ были сняты дериватограммы исходных и отработанных образцов. Съемка проводилась в следующих условиях:

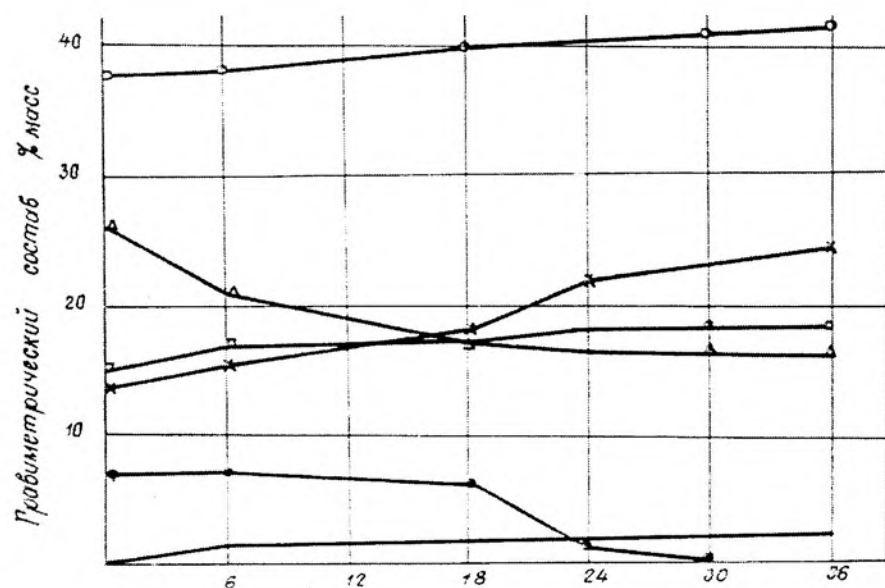


Рис. 32. Изменение гранулометрического состава природного цеолита в зависимости от времени эксплуатации:



Это предположение подтверждается тем, что при обработке цеолита Айдага 0,05N раствором HCl указанный пик на термограмме не появляется.

навеска, г – 0,8-1,0; тигель керамический;

скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ – 10.

Ввиду того, что характер кривых ДТГ был практически идентичным с кривыми ДТА, на рис. 34 приведены только кривые ДТА и ТГ указанных цеолитов.

Кривая ДТА исходного цеолита Айдага практически не отличается от его кривых, приведенных в литературе [63]. Она имеет явную асимметрическую форму с максимумом вблизи $160-180^{\circ}\text{C}$. Более растянутая высокотемпературная ветвь пика и наличие на ней некоторых перегибов могут свидетельствовать о неодинаковом энергетическом состоянии молекул воды, содержащихся в полостях его каркаса. Изменение дифференциальной теплоты сорбции паров воды [76] также указывает на широкий энергетический спектр молекул воды в цеолите.

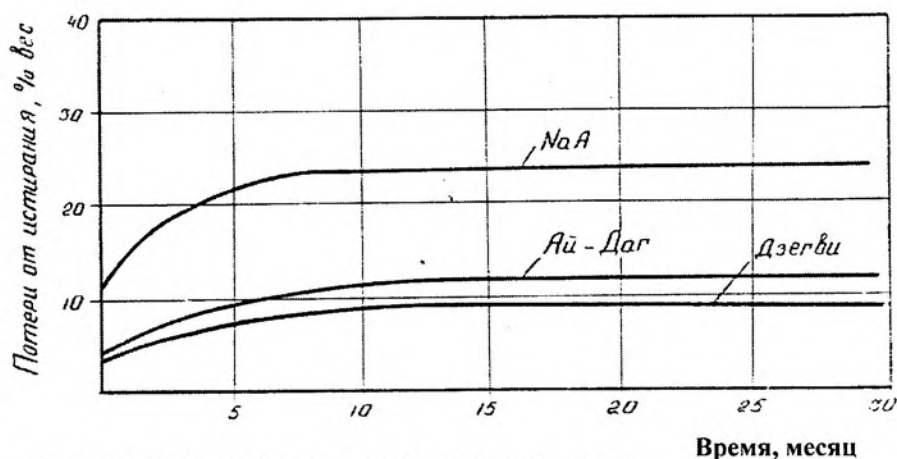


Рис. 31. Изменение потерь от истирания в зависимости от времени эксплуатации цеолитов.

Основные потери воды, согласно кривым ТГ, имеют место в интервале, не превышающем 500°C . Однако при температуре около 800°C на термограмме цеолита Айдага наблюдается слабый дополнительный эндопик, сопровождающийся незначительной потерей веса. Подобный эндопик отсутствует на кривой ДТА цеолита Дзегви. Согласно литературным данным [76] наличие слабого эндопика в указанном температурном интервале обусловлено разложением кальцита, присутствующего в цеолитсодержащей породе Айдага в качестве примеси.

При общем сходстве кривых ДТА исходные образцы цеолитов Айдага и Дзегви различались не только по слабому дополнительному пику при температуре 800°C , но и по водосодержанию.

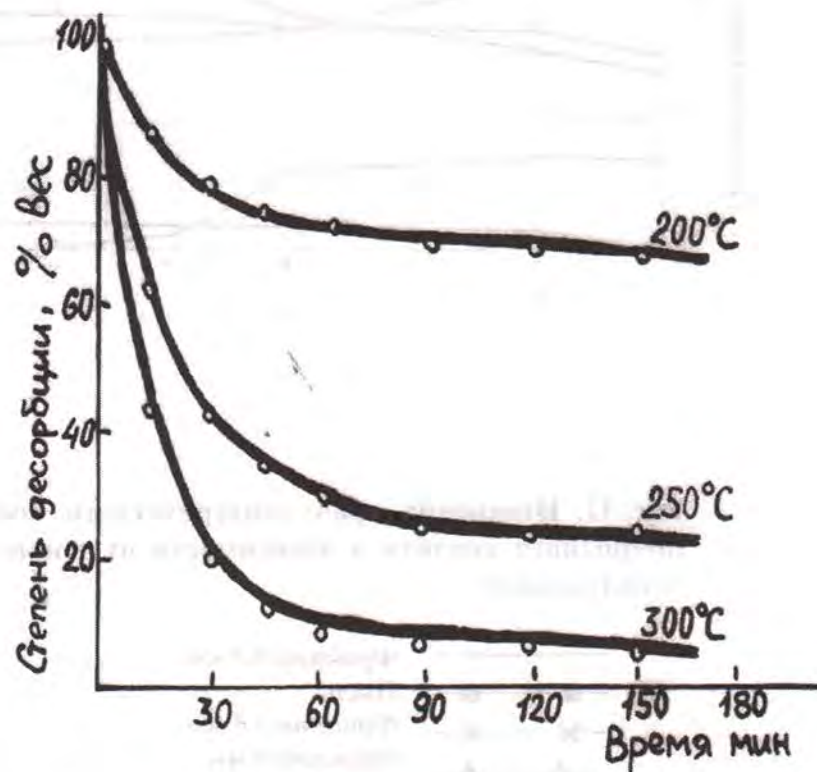


Рис. 33. Кинетические кривые десорбции влаги из природных цеолитов при различных температурах.

Согласно кривым ТГ суммарные потери веса для цеолитов Айдага и Дзегви составляли **11,7** и **12,6 %** их масс соответственно. Более высокое содержание воды в цеолите Дзегви обусловлено различием в катионном составе [133].

Термографические кривые отработанных образцов резко отличаются от исходных. Как видно из рис. **34, б**, у отработанного образца заметно снижается потеря веса в области температур, не превышающих максимум первого основного эндоэффекта при **160-180 °С**. Кроме того, на кривой **ДТА** отработанного образца наблюдается интенсивный экзоэффект с максимумом при температуре **520 °С**.

В этой связи следует указать, что по своему цвету, отработанные образцы сильно отличались от исходного. С ростом времени эксплуатации цвет их менялся от светло-серого до черного, что, вероятно, связано с коксообразованием, имеющим место при регенерации цеолита.

С учетом вышесказанного появление экзоэффекта при температуре **520 °С** можно объяснить выгоранием кокса. Это предположение подтверждается следующим экспериментом.

Отработанный (36 месяцев) образец в течение **120 часов** выдерживался в кипящем дихлорэтаноле для растворения образовавшегося на поверхности цеолита кокса. После промывки дистиллированной водой и прокалки при **150 °С** образец выдерживался в течение нескольких суток в эксикаторе при **50 %** влажности (под насыщенным раствором азотнокислого аммония), после чего был подвергнут дериватографической съемке.

Термографические кривые отмытого от кокса образца, приведенные на рис. **34**, почти не отличаются от кривых, характерных для исходного образца цеолита Айдага. Можно констатировать, что в количественном отношении эти различия сводятся к незначительному уменьшению водосодержания (**с 11,7 до 11,3 % массы**).

Вышеприведенные результаты показывают, что снижение адсорбционной способности цеолитов в результате эксплуатации (не более **20 %** от потенциала) в большей мере обусловлено не разрушением цеолитового каркаса, а «забиванием» пор цеолита образующимся коксом.

Восстановление первоначальной активности цеолитов можно произвести не только с помощью растворителя, но постепенным выжиганием кокса. Но тут необходимо учесть тот факт, что при температурах выше **550-600 °С** происходит разрушение структуры клиноптилолита, и поэтому процесс выжигания надо проводить, регулируя подачу воздуха таким образом, чтобы не допустить перегрева.

Отсутствие значительных структурных изменений цеолитов в процессе длительной эксплуатации подтверждается также данными рентгендифрактометрии. Дифрактограммы, снятые на рентгеновском

дифрактометре ДРОН-1 на медном излучении с никелевым экраном, приведены на рис. 35.

Данные рентгендифрактометрии показывают, что на дифрактограмме отработанного образца присутствуют все основные рефлексы, свойственные исходному образцу.

Приведенные результаты дифференциально-термического и термографического анализов, а также дифрактограммы отработанных образцов дают возможность прийти к выводу, что высокое давление, температура десорбции $300-330^{\circ}\text{C}$ и продолжительное время работы существенно не влияют на кристаллическую структуру цеолитовой породы.

Таким образом, полученные лабораторные, промысловые и опытно-промышленные данные показали приемлемость природных цеолитов в процессах транспортировки его на дальнее расстояние.

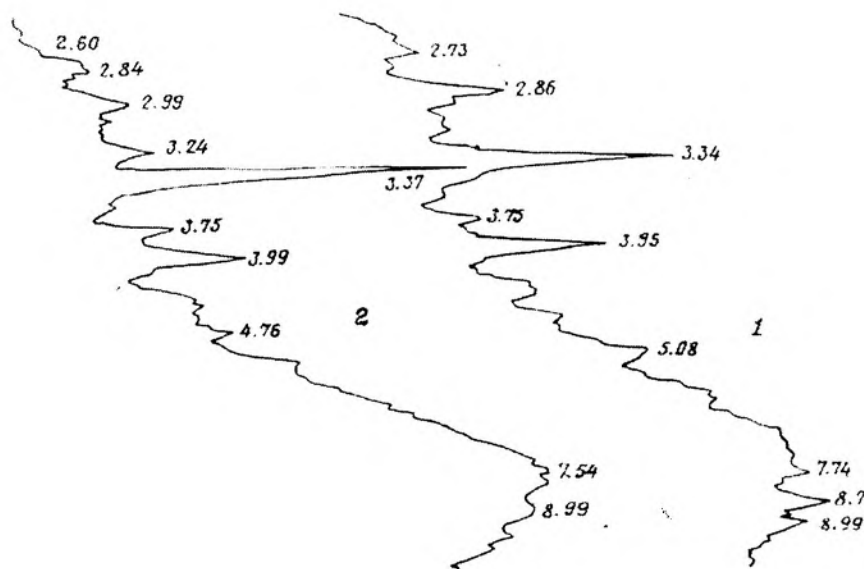


Рис. 35. Рентгенограмма природного цеолита Айдага:

1. исходный образец;
2. отработанный пластовой водой после 40 циклов.

В июле 1977 года природный цеолит как новый высокоэффективный сорбент был принят межведомственной комиссией, которая своим решением рекомендовала использовать природные цеолиты на установках осушки газа взамен синтетического цеолита NaA на головных сооружениях Мессояхского месторождения ВПО "Норильскгазпром", на установке осушки газа Оренбургского гелиевого завода и на других вновь проектируемых месторождениях газового конденсата.

Полученные на базе природного цеолита с месторождений Айдаг и Дзегви сорбенты были испытаны в процессе очистки газов от сернистых соединений (SO_2 , H_2S) и двуокиси углерода (CO_2).

Данные этих исследований приведены на рисунках 36 и 37.

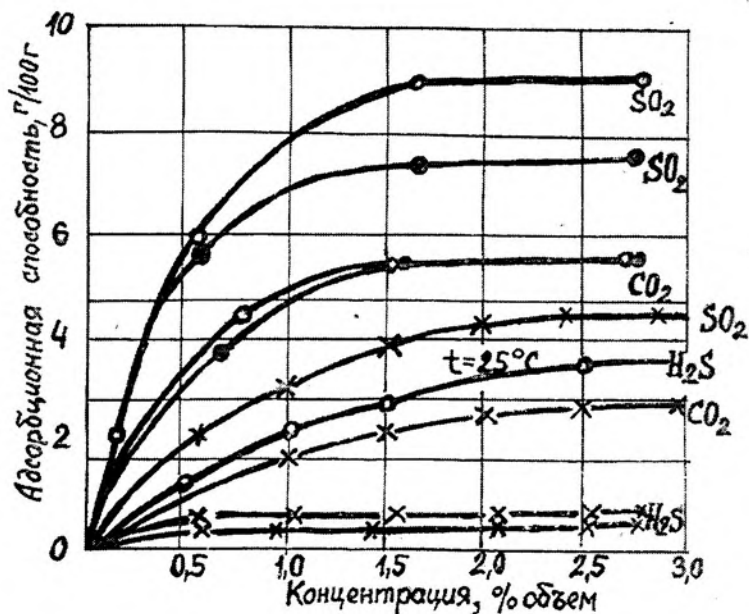


Рис. 36. Изотермы адсорбции кислых газов (H_2S , CO_2 , SO_2) на модифицированных формах природного цеолита:
 ● - цеолит с месторождения Дзегви (Грузия);
 ○ - цеолит с месторождения Айдаг (Азербайджан);
 x - активность исходной породы.

Как видно из рисунков, в результате модификации удалось получить адсорбенты, пригодные для одновременной осушки и очистки газов от сернистых соединений и диоксида углерода.

Показано, что модифицированные формы природного цеолита имеют значительно большую активность, чем исходные образцы.

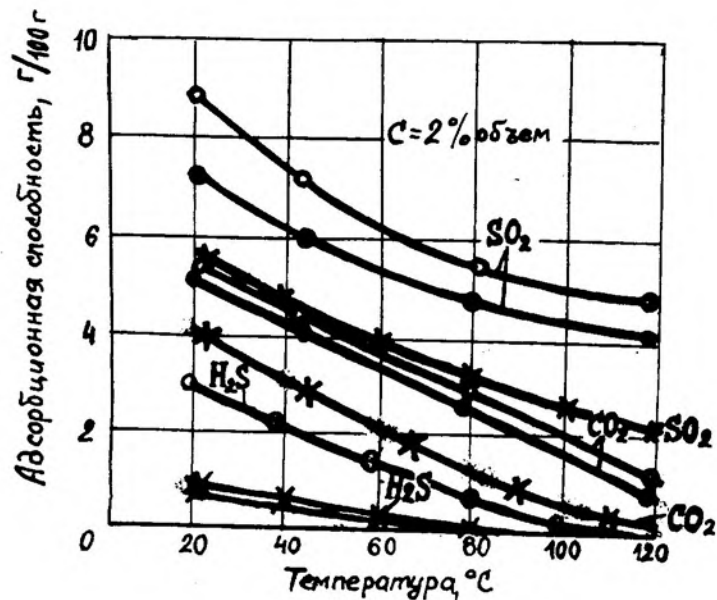


Рис. 37. Изобары адсорбции кислых компонентов на природных цеолитах Айдага, Дзегви:

● Дзегви, ○ Айдаг,
x активность исходной породы.

Опытно-промышленные партии модифицированных природных цеолитов, полученные на указанной выше установке, были испытаны в условиях Оренбургского завода в процессе глубокой осушки и очистки газа от двуокиси углерода. Полученные данные представлены в таблице 9.

Таблица 9

**ПОКАЗАТЕЛИ АДСОРБЕРА А-03 С ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ
ЦЕОЛИТА NaA**

Вре- мя	CO ₂ , мг/м ³	T _p , °C	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅	C ₆
После слоя NaA										
23-00	63,98	-70	5,17	87,05	4,49	1,98	0,34	0,61	0,22	0,14
1-00	31,99	-75	5,99	87,32	4,20	1,56	0,24	0,45	0,14	0,11
3-00	91,40	-80	6,33	96,98	4,29	2,05	0,34	0,63	0,21	0,17
5-00	68,55	-80	5,82	86,52	4,41	1,94	0,32	0,65	0,20	0,14
7-00	27,42	-80	6,84	83,79	5,61	2,22	0,37	0,73	0,29	0,15
8-30	54,84	-78	7,13	84,49	5,36	1,87	0,27	0,58	0,17	0,13
На выходе из адсорбера										
23-00	45,70	-70	7,28	85,02	4,34	1,96	0,34	0,69	0,23	0,14
1-00	22,85	-78	6,04	87,17	4,23	1,61	0,25	0,44	0,15	0,11
3-00	50,27	-80	6,3	86,03	4,43	1,89	0,36	0,64	0,20	0,15
5-00	54,84	-80	5,6	86,82	4,36	1,97	0,33	0,61	0,20	0,11
7-00	43,42	-80	6,1	86,39	5,40	1,67	0,32	0,65	0,25	0,22
8-30	45,70	-80	6,62	84,36	5,94	1,93	0,30	0,55	0,22	0,08

Извлечение из газа CO₂ слоями модифицированного природного цеолита и синтетического цеолита NaA составило 36 и 40% соответственно. При этом динамическая активность указанных цеолитов по влаге практически была одинакова и при влагосодержании исходного газа по точке росы, равной минус 45 °C, составила 1,7 % масс, а по CO₂ при содержании его в исходном газе 108,3 мг/м³ составила 0,9 и 1,0 % массы соответственно.

Во время испытания не наблюдалось заметного изменения содержания углеводородов C_{5+выш.} в очищенном газе после слоев модифицированного природного цеолита и цеолита NaA.

**2.5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА
ГАЗОВОЙ СЕРЫ**

Результатами промышленного испытания природного цеолита, промотированного сульфатом железа, установлено, что в процессе производства газовой серы по методу Клауса этот катализатор по физико-химическим и технологическим свойствам не уступает катализатору, закупаемому во Франции.

В данном разделе приводятся результаты исследования поверхностных изменений модифицированного клиноптилолит-содержащего туфа Айдагского месторождения в процессе производства газовой серы по методу Клауса [138].

На рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA-3 изучались поверхностные изменения промотированного сульфатом железа природного цеолита: исходного, после 10-ти и 20-ти месячной эксплуатации его в реальных условиях работы.

Для сравнения был взят катализатор - окись алюминия фирмы «Пешене», поставляемый из Франции. В качестве излучателя использовался $AlK\alpha$ с энергией рентгеновских квантов, равной 1486,6 эВ.

Испытуемые образцы катализаторов, полученные на основе природного цеолита и окиси алюминия, в виде мелкодисперсных порошков наносились на липкую ленту.

Запись фотоэлектронных спектров проводилась при давлении в кювете анализатора, равном 10^{-8} торр.

Калибровка фотоэлектронных сигналов проводилась по линии C1s, значение которой принималось равным 284,8 эВ.

Результаты исследования представлены в таблице 10.

Таблица 10

N	Образцы	Al2P	Si2P	S2p	C1s	Ca2p	O1s	Fe2p
1	Природный цеолит, модифицированный сульфатом железа (исходный)	73,8	102,1	-	284,8	348,7	533	713,2
2	То же самое после 10 месяцев эксплуатации	73,8	102,3	169,2	284,8	348,6	533,4	713,6
3	То же самое после 20 месяцев эксплуатации	73,8	102,3	169,2	284,8	348,6	533,4	713,2
4	Катализатор на основе окиси алюминия «АМ-Пешене»	73,5	-	168,9	284,8	-	531,9	711,8

Как видно из таблицы, на поверхности исходного образца природного цеолита после модификации обнаружены ионы Al^{+3} , Si^{+4} , Ca^{+2} , O^{-2} и Fe^{+3} .

Значения энергии связи, кроме железа, почти идентичны литературным данным, а для железа несколько выше (714,4 эВ, справочные данные).

После нанесения сульфата железа состояние поверхности природного цеолита изменяется и наблюдаются ионы серы в состоянии $S^{+6}(SO_4^{2-})$.

Эксплуатация его в промышленном конвертере установки Клауса в течение почти одного года не привела практически к изменению состояния катализатора, полученного на основе природного цеолита.

В таблице 11 приведены результаты расчетов количества ионов на поверхности катализаторов.

Как видно из таблицы, после пропитки природного цеолита сульфатом железа наблюдается некоторое увеличение отношения O/Al , что связано с вкладом кислорода ионов SO_4^{2-} , закрепленных на поверхности природного цеолита.

После 20 месяцев эксплуатации это соотношение практически не изменилось, а отношение ионов серы к ионам железа и алюминия существенно возросло.

Увеличение отношения S/Fe и S/Al свидетельствует о возрастании концентрации ионов серы на поверхности и об их преимущественной стабилизации с участием ионов алюминия и железа.

Уменьшение отношения Fe/Al на поверхности, вероятно, связано с частичной диффузией катионов железа с поверхности в объем катализатора.

Указанные изменения практически не влияют на выход серы в целом.

Таблица 11

**ЗНАЧЕНИЯ АТОМНЫХ СООТНОШЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ,
ОПРЕДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ РФЭС**

Образ- цы	O/Al	C/Al	Fe/Al	S ⁶⁺ /Fe ³⁺	S ⁶⁺ /Al	S ⁶⁺ /O	Si/Al	Ca/Al	Na/Al
1. При- род- ный цеолит, модифи- циро- ван- ный сульфа- том железа (исход- ный)	0,3	0,74	0,24	0,35	1,47	1,17	1,61	0,23	-
2. «-« 10 меся- цев эксплу- атации	0,3	0,75	0,09	0,93	10,38	3,11	1,39	0,38	-
3. «-« 20 меся- цев эксплу- атации	0,32	1,8	0,09	0,59	6,41	1,85	1,82	0,15	-
4. Ката- лизатор (Al ₂ O ₃) фирмы «Пеше- не» (АМ) после 10 меся- цев экспл.	0,021	0,85	0,02	0,05	2,85	0,24	-	-	-

3. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕОЛИТОВ

3.1. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕЙ И ГЛИН

Процесс производства цеолитов разделяют на три группы [165, 170, 176, 169, 154]:

1. *Реагентный способ, т.е. производство цеолитов из реакционно-способных алюмосиликатных гелей в виде кристаллических порошков высокой чистоты.*

2. *Производство цеолитов в виде порошков или таблеток из глинистых минералов без связующих веществ.*

3. *Производство цеолитов из природных материалов со связующими глинами.*

В процессе производства цеолитов из гидрогелей исходными материалами служат водные растворы силиката и алюминат натрия, а также гидроокись натрия.

Производство цеолитов из гидрогелей тоже разделяют на три группы [142, 171, 172].

В первую группу входят процессы, где в качестве исходного сырья используют гомогенные гели, растворимые в воде.

Во вторую группу входят процессы, где в качестве сырья используют гетерогенные гидрогели, полученные из твердых окислов кремния или алюминия, например, из твердого реакционно-способного аморфного порошка SiO_2 .

В третью группу входят процессы, в которых реакционно-способный алюмосиликатный гель вначале формируется в таблетки, а затем обрабатывается растворами алюмината и гидроокиси натрия. Внутри таблетки происходит образование кристаллов цеолита. Эти цеолиты практически не содержат связующих веществ.

В промышленном масштабе процессы производства цеолитов реализованы фирмой "Union Carbide" в штате Алабама. Принципиальная технологическая схема производства показана на рис. 38.

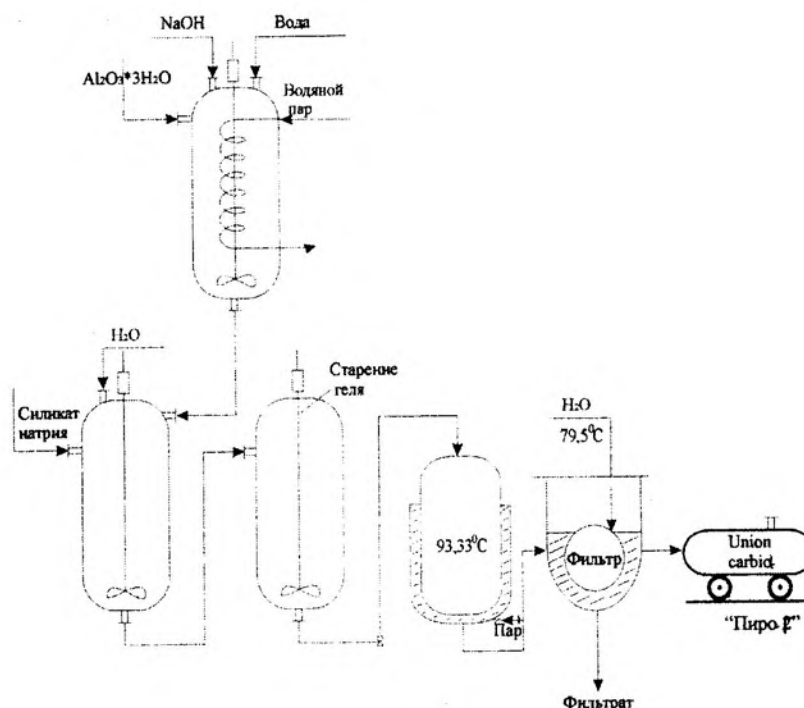


Рис. 38. Принципиальная технологическая схема процесса получения цеолитов из гидрогелей.

Материальный баланс и химический состав полученных цеолитов приведены в таблице 12.

Процессы производства цеолитов из гидрогелей очень просты в аппаратном оформлении, не требуют применения высоких температур и давлений.

Цеолиты кристаллизуются в условиях метастабильного равновесия из реакционно-способных гидрогелей.

Недостатком этих процессов является потребление большого количества промывной воды.

С другой стороны, чтобы получить кристаллики цеолита высокой чистоты, необходимо провести процесс старения геля в специальном аппарате.

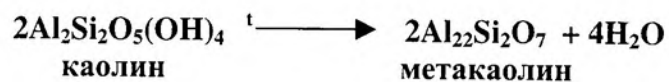
В работе [143] приведена технология производства цеолитов из глин каолина. В этом процессе путем дегидратации каолина на воздухе получают дегидратированный метакеолин, пригодный для синтеза цеолита.

Таблица 12

**МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ЦЕОЛИТОВ**

Исходные материалы	Вес в расчете на сухой продукт (на 1 т цеолита), кг		
	4A	13X	Y
Силикат натрия (9,4% Na ₂ O, 28,4% SiO ₂)	1350	2000	-
95% порошок SiO ₂	-	-	1450
Al ₂ O ₃ • 3H ₂ O	575	500	340
Гидроокись натрия, 50%	870	1600	1400
H ₂ O	3135	7687	5300
Химический состав, гель, моль.			
Na ₂ O	2,04	4,09	4,0
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	4,0
SiO ₂	1,75	3,0	10,6
H ₂ O	70,0	176,0	161,0

При температуре 550-600 °С каолин после дегидратации переходит в метаксаолин по реакции:

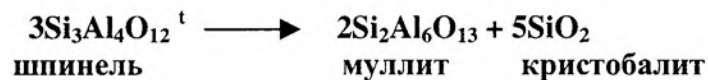


Потеря веса каолина достигает 14 % вес.

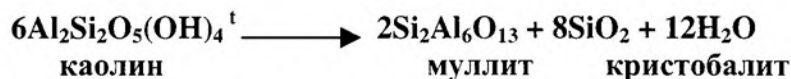
При дальнейшем прокаливании метаксаолина до температуры 925 °С он превращается в дефектную алюмокремневую шпинельную структуру (аналогично - Al₂O₃) по реакции:



При температуре 1050-1100 °С шпинельная фаза (Si₃Al₄O₁₂) переходит в муллит и выделяется кристобалит, т.е.



Брутто реакции превращения каолина в муллит описывается уравнением:



Прокаленный каолин является исходным сырьем для производства цеолитов типа А, X и Y. Степень превращения прокаленного каолина в цеолиты практически достигает **100 %**, а полученные цеолитовые кристаллики имеют очень высокую чистоту.

Принципиальная технологическая схема производства цеолитов из глины каолина показана на рис. 39.

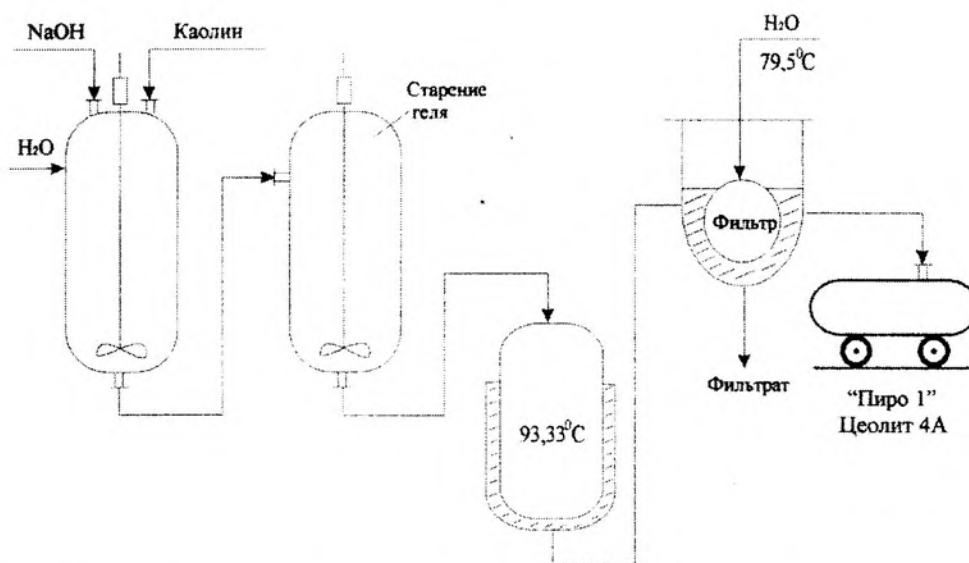


Рис. 39. Принципиальная технологическая схема производства цеолитов из каолина.

Материальный баланс и химический состав производства цеолитов из каолина показаны в таблице 13.

В промышленном масштабе получают сначала таблетированный или сферический каолин, а затем путем их прокаливанию по указанной выше схеме получают цеолиты.

Принципиальная технологическая схема производства таблетированного цеолита показана на рис. 40. По этой схеме можно

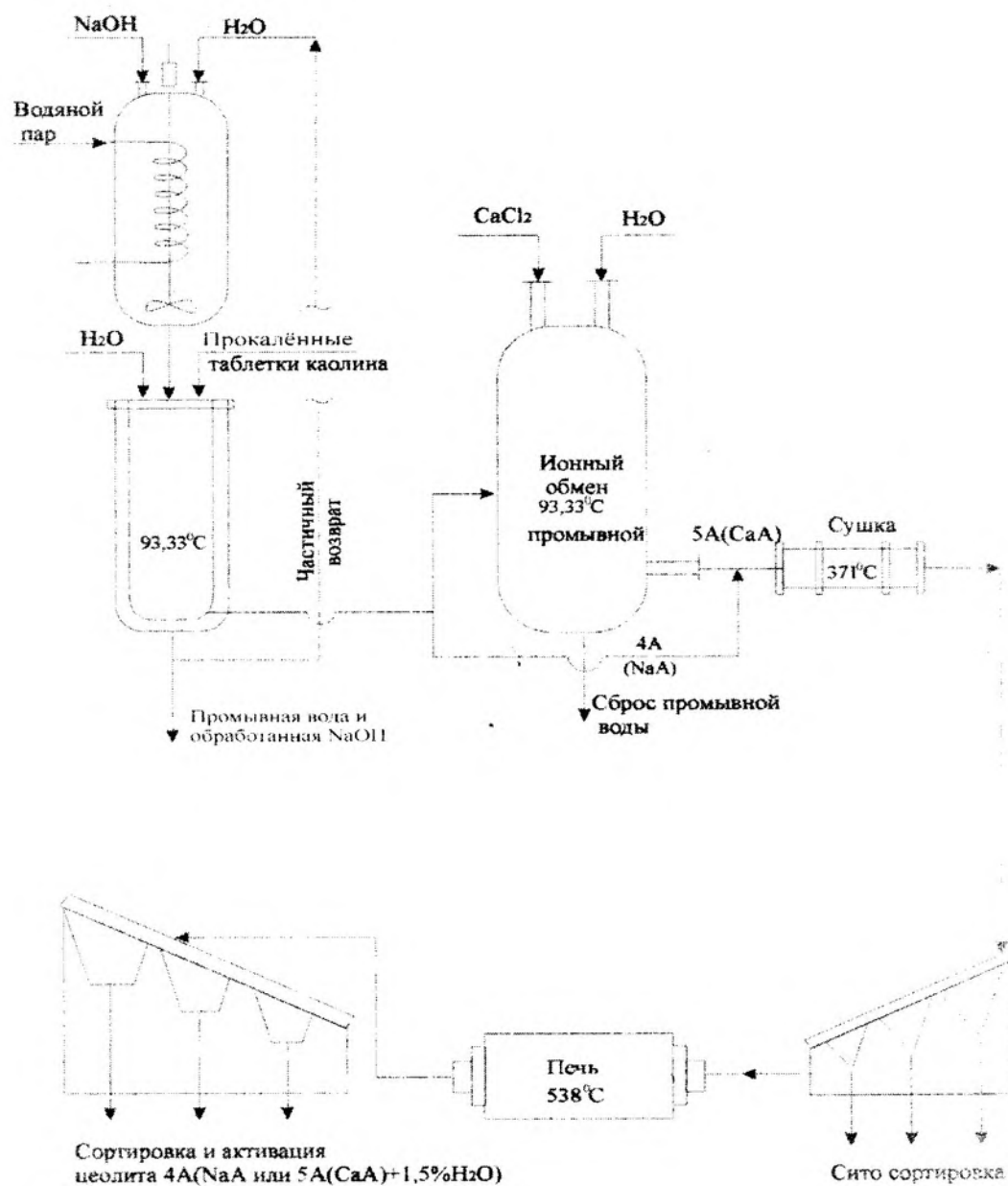


Рис. 40. Принципиальная технологическая схема производства таблетированного синтетического цеолита.

получить таблетированные цеолиты типа **4A (NaA)** или **5A (CaA)**. По этой же схеме можно синтезировать высококремнистый цеолит с силикатным модулем **5** и выше ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$). В этом случае в реакционную смесь добавляют двуокись кремния в виде силиката натрия или аморфный твердый SiO_2 . Полученную реакционную смесь (каолин), прокаленную при 100°C , смешивают с водным раствором гидроокиси натрия и добавляют SiO_2 . Кристаллизация этой смеси при 100°C приводит к образованию цеолита типа **Y** с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным **5** (без добавки в реакционную смесь SiO_2 отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ будет не более **4,3**). Полученные таким способом таблетки цеолита содержат около **42 %** цеолита типа **Y** с силикатным модулем **5,1**.

Таблица 13

Исходные материалы	Вес в расчете на сухой продукт 1000 кг Na, кг
	Цеолит 4A (NaA)
Прокаленный каолин (44,8% Al_2O_3 , 52,8% SiO_2)	800,0
Гидроокись натрия, 50%-ая	1100,0
Вода	3755
Состав реагента, моли:	
Na_2O	2,0
Al_2O_3	1,0
SiO_2	2,0
H_2O	70,0

Существуют и другие методы получения высококремнистых цеолитов типа морденит. Например, водородную форму морденита «**H-зеолон**» получают из натриевой формы путем обработки исходного цеолита соляной кислотой при номинальной температуре [168].

В процессе производства цеолита типа морденит обычно используют аморфный алюмосиликат, который получают из жидкого стекла ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,2$) и сульфата алюминия (Al_2SO_4). После кристаллизации смеси при температуре 300°C и давлении **8,7 мПа** в течение **15 часов** получают таблетированный морденит с силикатным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) от **9** до **13**.

В другом патенте [145] описан метод получения таблетированного морденита. Пасту аморфного алюмосиликата экстрадируют, сформированные частицы сушат, прокаливают при температуре 600°C , а

затем подвергают **15-часовой** гидротермальной обработке при температуре **300 °С**.

За последние годы организовано производство цеолитов разных типов на основе природного цеолита.

Наиболее интенсивное производство и применение цеолитов на основе природных организовано в Японии.

В работе [166] имеется сообщение о том, что производство цеолитов на основе природного цеолита в Японии составляет **60-72 тыс. тонн**. В Итагае действует завод химической компании "Zieglite" по производству природного цеолита, где клиноптилолитсодержащая порода размалывается, высушивается и измельчается в порошок, который рассеивается на три фракции.

Исходным минералом служит клиноптилолитсодержащий туф месторождения Итагайя в Японии с разведанным запасом более **500 тыс. тонн** в виде мощного слоя толщиной около **250 м**.

Производимый на этом заводе в Японии природный цеолит используется, в основном:

- *в сельском хозяйстве;*
- *при изготовлении бумаги;*
- *в адсорбционных процессах разделения воздуха;*
- *в качестве осушителей газообразных и сыпучих потоков;*
- *добавки в почву вместе с удобрениями, почвенных кондиционеров;*
- *дезодоранта на птице- и животноводческих фермах;*
- *для очистки радиоактивных отходов;*
- *накопителей токсичных материалов;*
- *как адсорбент ядовитых газов.*

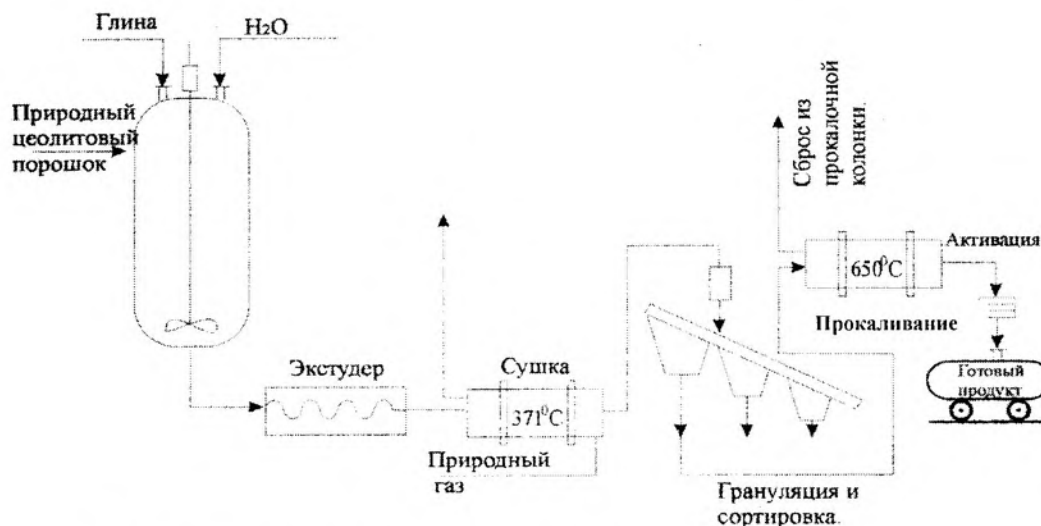


Рис. 41. Принципиальная технологическая схема производства таблетированного природного цеолита

В указанных выше областях природные цеолиты используются в виде таблеток, цилиндра или же в виде сферы. Для получения гранул в виде таблеток, цилиндров или же сферы в качестве связующего в увлажненный цеолитовый порошок добавляют глины, главным образом аморфный каолин. В некоторых случаях в качестве связующего используют и металлические порошки. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного цеолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалики обладают очень высокой механической прочностью и активностью.

Как было отмечено выше, Япония по объему производства и применения природного цеолита занимает ведущее место в мире. В отличие от цеолитового месторождения Итагайя, месторождение Ивами наряду с клиноптилолитом содержит и монтмориллонит (бентонит). Главными потребителями цеолита этого месторождения являются сельское хозяйство и рыбководство. Это месторождение разрабатывается фирмой "Нихон Дзиурайтс". Фирме принадлежит участок цеолитового месторождения площадью 15 га, расположенный в местечке Футаци. Содержание клиноптилолита в породе достигает 90 %, а слой природного цеолита залегает на глубине 2,5-3,0 м от поверхности, толщина слоя - около 300 м. Цена природного цеолита в Японии в зависимости от

содержания цеолита в породе и размера фракции находится в пределах **67-340** долларов **США** за тонну.

В Японии природный цеолит производится на семи заводах. Схема производства: дробление цеолитовых глыб на крупные куски, сушка, измельчение в порошок, просеивание, сортировка и затаривание.

В Японии применяются два способа обработки природного цеолита – сухой и мокрый (рис. 41). Самым большим производителем природного цеолита сухим способом является фирма “Даурайтс Кагаку Коте”.

Принципиальная технологическая схема производства природного цеолита сухим способом показана на рис. 42.

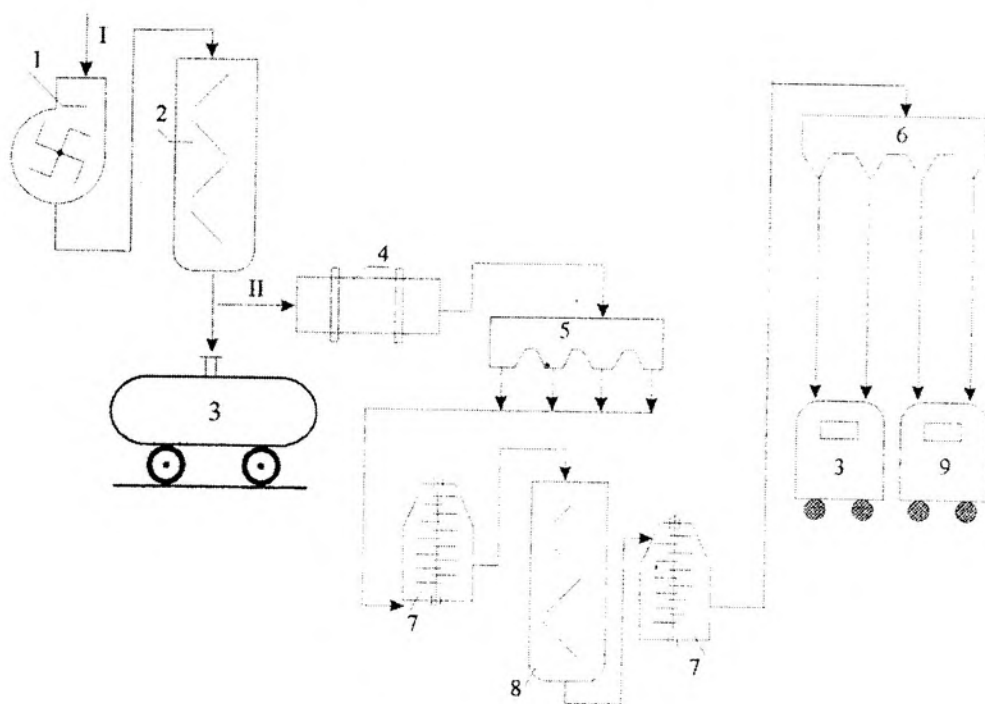


Рис. 43. Принципиальная технологическая схема производства природного цеолита: 1-дробилка, 2-печь, 3-транспортное средство, 4-мельница, 5-хоперы накопители, 6-классификатор, 7-мельница тонкого помола, 8-сушилка, 9-узел взвешивания и упаковки.

Фирма “Нихон Даурайтс” выпускает дробленые и измельченные цеолиты следующего фракционного состава, эти цеолиты выпускаются под фирменной маркой **SGW** и **HIZ**.

Гранулометрическая характеристика, химический состав и некоторые свойства выпускаемой продукции приведены в таблицах 14, 15 и 16.

Таблица 14

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Номер фракции	Размер гранул, мм
1	30-50
2	15-30
3	5-7
4	2-4
3-5	4-7
5	1,3-2
6	0,56-1,33
7	0,23-0,55
8	0,08-0,23
9	0,08-150·10 ⁻³

Таблица 15

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Окис- ный состав	НІЗ		Крупные частицы		Порошок	
	Вес, %	Молярный состав	Вес, %	Моляр- ный состав	Вес, %	Моляр- ный состав
SiO ₂	67,15	1,118	66,91	1,114	64,72	1,077
Al ₂ O ₃	11,19	0,11	12,65	0,124	16,53	0,162
Na ₂ O	2,19	0,035	2,25	0,036	1,0	0,016
K ₂ O	5,14	0,055	4,35	0,016	2,2	0,023
Fe ₂ O ₃	0,1	0,001	0,16	0,001	0,85	0,003
CaO	0,99	0,018	1,44	0,026	0,46	0,008
MnO	сл.	-	сл.	-	-	-
MgO	1,13	0,028	0,26	0,006	0,66	0,016
TiO ₂	сл.	-	0,02	-	0,01	-
H ₂ O [±]	13,0	0,92	13,4	0,93	13,99	0,99

Таблица 16

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ
МАРОК SGW И HIZ**

	SGW	HIZ
Степень белизны	73 ± 1	82 ± 1
Содержание влаги, %	$\leq 6,0$	15 ± 1
РН	$8,5 \pm 1$	$4,0 \pm 1$
Остаток на сите, %	$< 0,1$	$< 0,05$
Гранулометрический состав, %		
+15 мк	$60_R + 5$	-
-5 мк		
+10 мк	$< 25,0$	-
-2 мк	32 ± 2	
Степень износа	$< 3,5$	100 ± 20

Измельченный природный цеолит – порошок используется при производстве белой бумаги высокого качества вместо каолина, а крупные зерна, выпускаемые под фирменным названием “SGW-B”, используются в промышленности.

Эта же фирма выпускает природный цеолит в виде порошка мокрым способом под фирменным названием **HIZ**.

На рис. 43 показана принципиальная технологическая схема производства порошкообразного природного цеолита марки **HIZ** мокрым способом.

Установлено, что из общего объема пор около **28 %** составляют внутрикристаллические, **31-33 %** - межкристаллические и около **39-41 %** - объем самой твердой части кристалла и связующего.

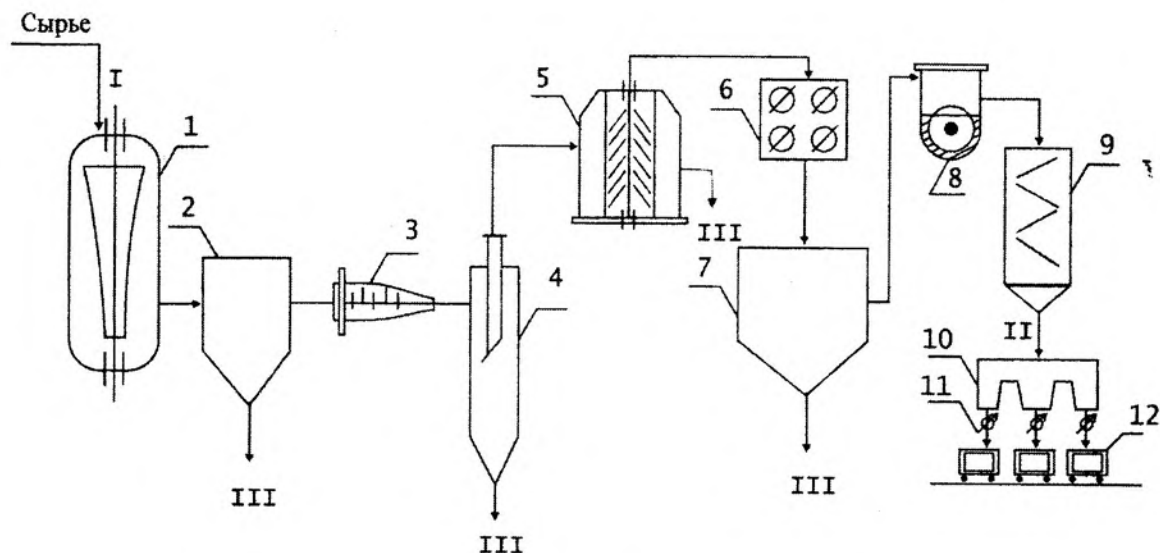


Рис. 43. Принципиальная технологическая схема производства порошкообразного природного цеолита мокрым способом.

Линии: I - сырье - куски природного цеолита, II - готовый продукт, III - отвал.

Аппараты: 1 - дробилка, 2 - отстойник, 3 - центрифуга, 4 - циклон, 5-конусная дробилка, 6 - реакционная ванна, 7 - отстойник, 8 - фильтр пресс, 9 - сушилка, 10 - цех расфасовки и классификации, 11 - узел взвешивания и затаривания, 12 - транспортные средства.

3.2.ПРОИЗВОДСТВО ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ТУФОВ

Как было отмечено выше, природные цеолиты всех месторождений, кроме основного компонента – цеолита, содержат **10 – 50%** (иногда и больше) сопутствующих включений. Указанные примеси значительно снижают эффективность применения природных цеолитов в качестве адсорбентов и катализаторов, а также ограничивают области их

применения для других целей. По результатам многочисленных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, проведенных нами, установлено, что одним из наиболее эффективных методов улучшения качества природных цеолитов является их обработка неорганическими и органическими кислотами, щелочами и солями этих же кислот, в результате чего достигается значительное удаление вышеуказанных примесей и включений. Одновременно возможно получение также катионозамещенных форм цеолита, что еще больше расширяет области применения тех или иных видов модифицированных природных цеолитов. [25, 130].

Полученные данные по модифицированию природных цеолитов легли в основу проектирования и строительства установки производства, обогащенных цеолитом сорбентов мощностью **1500 т/г**. Получаемые продукты, могут быть успешно применены в качестве адсорбентов для очистки газов и жидкостей, а также катализаторов для процессов сероочистки газов и производства серы.

Установка производительностью **1500 т/г**, построенная на территории МНПО «Азерцеолит», является единственным поставщиком природных и модифицированных форм цеолитов в республике и в странах СНГ [26, 144].

Технологическая схема установки включает следующие операции. Исходное сырье после измельчения до определенных размеров с помощью элеватора загружается в реактор объемом около **10 м³**. В этот же реактор при помощи насосов закачивается желаемый реагент для очищения и модифицирования природного туфа. Для нагрева реакционной смеси в схеме установки предусмотрена топка под давлением. В зависимости от необходимой степени обогащения и модифицирования автоматически регулируются соответствующие параметры процесса (температура, давление, время обработки, концентрация подаваемых реагентов и т.д.). Получаемые продукты после обработки и осушки разделяются на определенные фракции и затариваются.

В настоящее время проводятся дальнейшие работы по усовершенствованию технологии и конструкции, а также повышению мощности установки до **2000 т/г** (фото установки представлено на рис. 44).

Основными аппаратами и оборудованием установки являются:

- реактор, предназначенный для пропитки катализатора химическими реагентами, сушки и прокали, в нижней части которого размещен маточник, для равномерного распределения

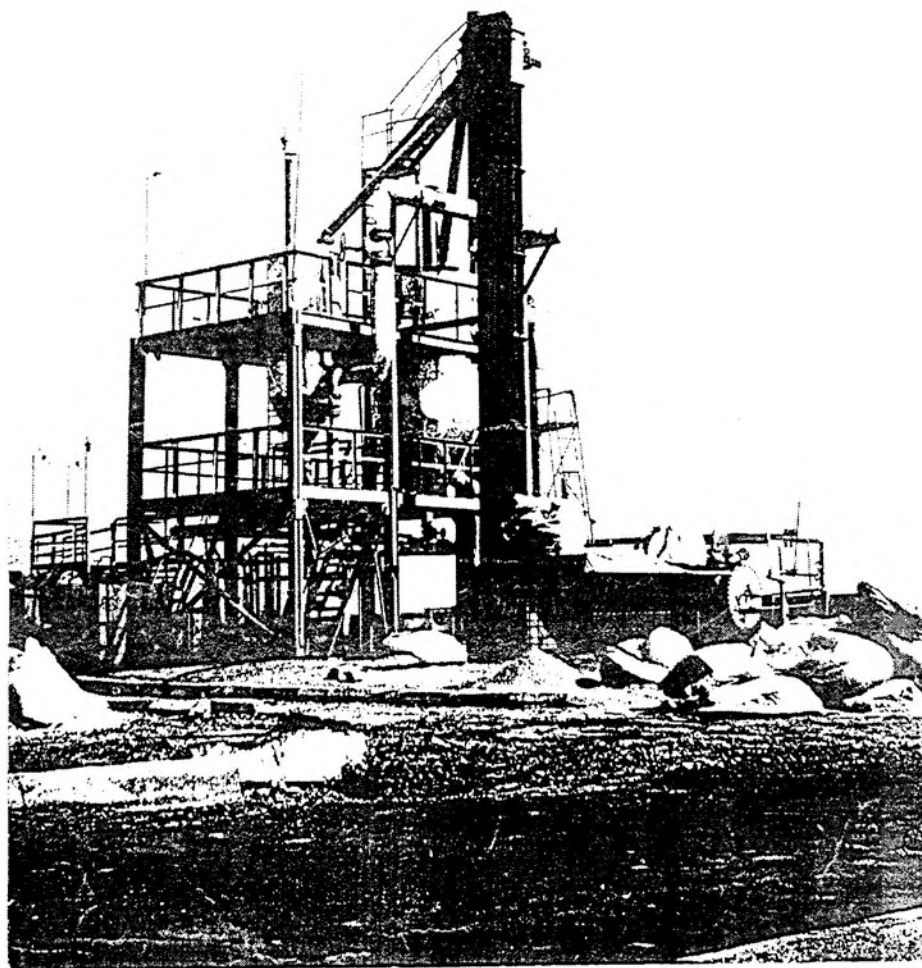


Рис.44. Установка по производству модифицированного природного цеолита производительностью 2000 тонн год.

- теплоносителя и охлаждающего агента – воздуха. В верхней части реактора предусмотрен люк для загрузки катализатора. Реактор снабжен всеми приборами КИПиА;
- топка под давлением представляет собой цилиндрический двухслойный аппарат с камерой сгорания и смешения; служит для получения теплоносителя – дымового газа в смеси с воздухом; снабжена всеми контрольно-измерительными приборами;
- емкости для приготовления раствора; снабжены смесителями;
- ковшовый элеватор для загрузки катализатора в реактор;
- насосно-компрессорное оборудование, загрузочный бункер и др.

Процесс пропитки осуществляется в следующей последовательности.

Катализатор с помощью ковшового транспортера загружается в реактор **Р-1**. Одновременно с загрузкой катализатора в емкости **Е-1** готовится **10 %-ый** раствор сульфата железа или же другой реагент. Раствор готовится путем циркуляции воды в течение **1 часа** по замкнутому циклу: емкость – насос – емкость. Готовый раствор насосом **Н-1** закачивается в реактор, куда и подается из топки под давлением парогазовой смеси в нужных соотношениях. В рубашку аппарата-топки под давлением подается воздух (см. рис. 45).

Подача парогазовой смеси в реактор осуществляется с таким расчетом, чтобы за первые **3 часа** температура в реакторе не превышала **60 °С**. При такой температуре в течение **10 часов** ведется обработка природного цеолита хлористым железом или же другим химическим реагентом.

На рис. 46 показана зависимость нанесенного сульфата железа от температуры и времени пропитки. Температура пропитки изменялась от **20 до 60 °С**. Как видно из рисунка, основная масса сульфата железа проникает в поры окиси алюминия в течение **10-15 часов**. Выявлено, что с повышением температуры скорость пропитки значительно возрастает, и повышение температуры выше **60 °С** нецелесообразно из-за испарения влаги раньше времени полной пропитки.

Далее за счет увеличения количества теплоносителя парогазовой смеси температура в реакторе повышается до **100-105 °С**. При такой температуре катализатор обрабатывается в течение **23 часов**, что обеспечивает его полную пропитку и испарение влаги. После этого цикла производится сушка и прокалка катализатора при температуре **380-400 °С**. Охлаждение катализатора осуществляется потоком холодного воздуха.

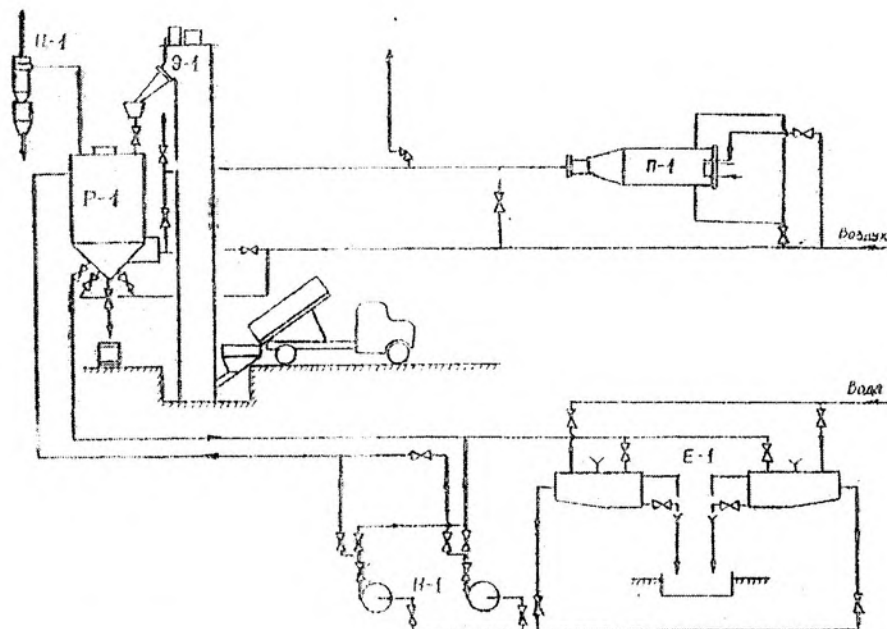


Рис. 45. Принципиальная схема установки получения модифицированного природного цеолита. Ц-1 – сепаратор; Э-1 – элеватор; П-1 – топка под давлением; Е-1 – емкости; Н-1 – насос

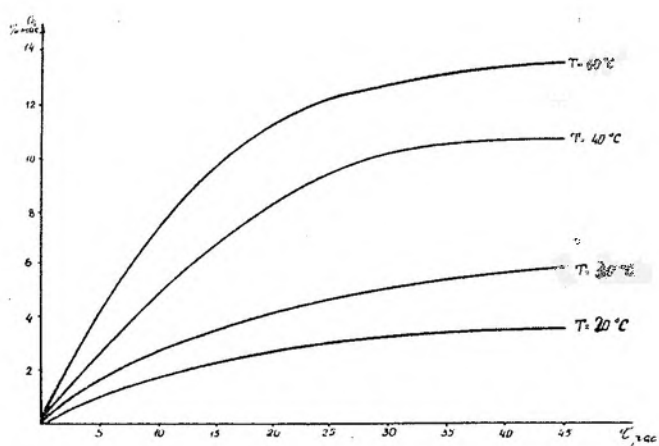


Рис. 46. Зависимость количества нанесенного сульфата железа от времени при различных температурах.

Готовый продукт - промотированный сульфатом железа катализатор - при температуре не ниже 65°C выгружается в герметичные бочки и плотно закрывается.

Полная циклограмма процесса производства промотированного сульфатом железа катализатора приведена на рис. 47. Установка по производству промотированного катализатора мощностью **1500 т** в год построена, освоена и решением государственной комиссии принята в эксплуатацию.

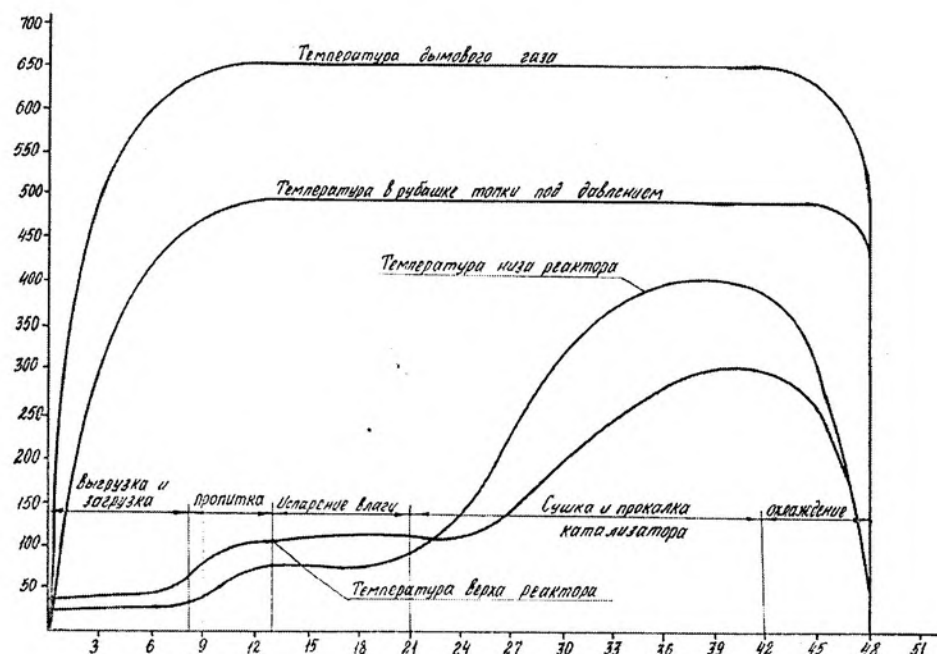


Рис. 47. Циклограмма процесса производства промотированного катализатора.

Проводилась также химическая модификация природного клиноптилолита водными растворами различных солей, неорганических кислот, например, хлорного железа, углекислого калия, роданистого аммония, хлористого кальция, хлорной меди и фосфорнокислого калия.

Химическому модифицированию подвергались образцы природного клиноптилолита месторождения Айдаг диаметром зерен 4-6 мм.

Таблица 17
Изменение удельного объема пор и механической прочности
цеолитсодержащей породы месторождения Айдаг Айдаг

Показатели	Ис-ходная ве-личина	Нормальность кислот											
		0,25	0,5			1,0			2,0			5,0	10,0
		Время обработки											
		1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
При обработке серной кислотой													
Удельный объем пор по бензолу, см ³ /г	0,035	0,044	0,041	0,065	0,041	0,085	0,072	0,076	0,070	0,073	0,076	0,062	0,066
Удельный объем пор по воде, см ³ /г	0,125	0,129	0,122	0,143	0,135	0,147	0,145	0,140	0,131	0,138	0,140	0,137	0,132
Механическая прочность, %	99,9	99,9	99,8	99,8	99,6			99,6	98,6	99,3	98,3	98	97,7
При обработке соляной кислотой													
Удельный объем пор по бензолу, см ³ /г	0,035	0,37	0,023	0,048	0,035	0,081	0,08	0,054	0,044	0,049	0,05	0,046	0,024
Удельный объем пор по воде, см ³ /г	0,125	0,13	0,122	0,132	0,131	0,132	0,126	0,132	0,135	0,128	0,126	0,127	0,123
Механическая прочность, %	99,9	99,9		99,8	99,6			99,0	98,2	98,7	97,0	98,0	96,6

Основной целью модифицирования породы являлось исследование возможности получения на базе природного цеолита адсорбентов для очистки газа от сернистых соединений.

Исследовалась адсорбция сероводорода полученными нами сорбентами. Из образцов породы, обработанных различными солями, положительные результаты дали образцы, обработанные хлористым аммонием, хлорным железом и углекислым калием.

В зависимости от времени обработки и концентрации применявшихся растворов, были получены образцы с различной степенью замещения исходных катионов на катионы аммония, калия, железа и т.д.

При термической обработке аммонийных форм цеолита из-за разложения иона аммония, образовалась водородная форма природного цеолита.

В результате проведенных исследований были подобраны оптимальные условия получения различных модифицированных форм природного цеолита, которые имели активность по влаге **75 мг/см³**, т.е. на **20 %** выше исходной породы, а активность по сероводороду составляла **2,9-3,0 г/100 г** при активности исходной породы **0,1-0,2 г/100 г**.

Было также исследовано влияние кислотной обработки на механическую прочность и пористость сорбента. Механическую прочность определяли в шаровой мельнице.

Данные, представленные в таблице **17**, показывают, что в процессе активации как соляной, так и серной кислотой не наблюдается заметного падения механической прочности породы.

И лишь при обработке кислотой концентрации **10 N** в некоторой степени снижается прочность породы, что, очевидно, связано с постепенным разрушением кристаллической структуры и частичной аморфизацией.

Определяли динамическую активность полученных образцов по парам воды. Перед опытом образцы высушивали при температуре **200 °C**. Полученные результаты приведены в таблице **18**.

Таблица 18

ДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПО ВЛАГЕ

Нормаль- ность кислот	Время обработ- ки, час.	Насыпной вес, г/см ³	Динамическая активность		Точ- ка росы °C	Время защит- ного дейс- твия, мин.
			мг/см ³	г/100г		
При обработке серной кислотой						
Исходная 0,5N	-	0,86	46,0	5,3	-75	80
	1	0,96	46,5	5,1	-74	110
	3	0,93	45,4	4,9	-73	100
1,0N	1	0,86	65,2	7,5	-75	130
	3	0,88	63,4	7,2	-76	125
2,0N	1	0,87	62,7	7,2	-75	105
	3	0,81	61,0	7,0	-74	100
10,0N	1	0,80	54,4	6,7	-72	85
	3	0,74	48,4	6,5	-73	80
При обработке соляной кислотой						
Исходная 0,5N	-	0,86	46,0	5,3	-75	80
	1	0,90	56,5	6,2	-74	95
	3	0,87	50,4	5,8	-74	85
1,0N	1	0,88	63,2	7,2	-76	135
	3	0,84	62,4	7,1	-77	130
2,0N	1	0,82	63,7	6,9	-78	125
	3	0,79	59,0	6,8	-76	120
10,0N	1	0,76	42,0	5,6	-74	90
	3	0,73	42,4	5,6	-74	90

Удельный объем пор определяли по бензолу и воде. Наибольший объем пор наблюдался при использовании в качестве адсорбента паров воды и наименьший – при сорбции паров бензола. Это, очевидно, связано с невозможностью проникновения более крупных молекул бензола в узкие поры сорбента.

3.3. ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ГРАНУЛ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА [20]

Для увеличения адсорбционной способности природной цеолитсодержащей породы разработан упрощенный способ обработки сорбента. Сущность способа заключается в том, что цеолитсодержащая порода после измельчения до **3-8 мм** и фракционирования многократно обрабатывается потоком парогазовой смеси. После этого происходит катионный гидролиз ионов натрия, что подтверждается увеличением **pH** воды и адсорбционной способности породы по кислым компонентам и, в частности, по сероводороду. Охлажденный обработанный сорбент используется в процессе очистки газа.

Процесс обработки проводится при следующих режимах:

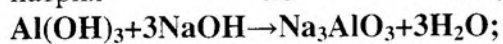
- отношение парогазовой смеси к сорбенту, м ³ /м ³	(8-12):1
- температура парогазовой смеси, °C	330-350
- давление в системе, кгс/см ²	30-75
- время обработки, час	3-5

Изучено влияние отношения парогазовой смеси к сорбенту на степень увеличения адсорбционной способности породы. Установлено, что увеличение отношения парогазовой смеси к сорбенту приводит к повышению адсорбционной способности обработанной породы, причем заметное увеличение адсорбционной способности породы наблюдается до соотношения парогазовой смеси к сорбенту, равного 8, и составляет по сероводороду примерно **4,5 %** веса против **0,3-0,6 %** веса исходного образца.

Дальнейшее увеличение соотношения не приводит к значительному изменению адсорбционной способности, и после соотношения, равного **12**, этот показатель почти стабилизируется. При отношении **12** адсорбционная способность обработанной породы по сероводороду и двуокиси углерода составляет соответственно **4,7-5,0** и **5,8-6,2 %** веса.

Известно, что в настоящее время адсорбенты, применяемые для осушки газов, готовятся на основе различных глин, которые содержат окислы алюминия, кремния, железа, кальция, магния, натрия и калия. Например, в промышленности для получения цеолитов натриевой формы используют силикаты, гидроокись алюминия, едкий натрий и хлористый натрий. Процесс получения цеолитов включает следующие основные стадии:

- приготовление раствора алюмината в кипящем растворе едкого натрия по следующей реакции:



- смешение растворов в пропорциях, необходимых для получения гидрогеля заданного состава;
- кристаллизация гидрогеля;
- промывка кристаллов образовавшихся цеолитов для удаления избытка щелочи;
- обработка кристаллов цеолита хлористым натрием и промывка их для удаления соли;
- смешение влажной массы кристаллов цеолита с порошком глины;
- гранулирование;
- сушка гранул;
- прокаливание гранул.

Недостатками указанного метода является многостадийность синтеза адсорбентов и дороговизна полученного продукта. Кроме того, механическая прочность синтетических адсорбентов относительно мала, в результате чего уменьшается срок их службы.

Полученный на базе природного цеолита адсорбент для осушки газа и способ его модифицирования отличается от известных и защищен авторским свидетельством. Получение новых форм модифицированных адсорбентов осуществляется в следующей последовательности. В адсорбер загружается образец исходного природного сырья – клиноптилолит фракции **6-10 мм**. Далее в него подается **3-8 %-ый** водный раствор натриевой соли нафтеновых кислот. Циркуляция раствора проводится в течение **3-4 часов** при температуре **40-60 °С**.

После окончания обработки раствор натрия нафтената сливается и адсорбент промывается водой до нейтрального pH. По завершении промывки полученный адсорбент сушится при температуре **360-400 °С** в течение **4-х часов**.

В результате обработки происходит катионный обмен и смываются различные несвязанные механические примеси и глины. Изменение химического состава цеолита после обработки показано в таблице 19.

Таблица 19

**УСРЕДНЕННЫЙ СОСТАВ ИСХОДНОГО И ОБРАБОТАННОГО
ЦЕОЛИТА**

Состав образца в окислах	Исходного	Состав адсорбента после обработки нафтенатом натрия, % вес.		
		3%-ным раствором	5%-ным раствором	8%-ным раствором
Al ₂ O ₃	14,44	14,44	14,44	14,44
SiO ₂	68,64	68,64	68,64	68,64
FeO	3,98	-	-	-
Fe ₂ O ₃	6,98	3,50	2,80	2,40
CaO	2,24	1,60	1,20	1,10
Na ₂ O	2,40	10,50	11,60	12,10
K ₂ O	1,32	1,32	1,32	1,32

Как видно из таблицы, в результате обработки полностью смываются Fe⁺² и частично окислы кальция, магния и калия. После обработки количество окиси натрия возрастает, что указывает на процесс катионного замещения.

После осушки через адсорбент полученного состава пропускается влажный газ с влагосодержанием 0,5-0,65 г/нм³ (температура точки росы минус 24-27 °С). Проходя через адсорбент, газ осушается до температуры точки росы (62-65 °С) и покидает систему. При проскоковой концентрации влаги 0,09-0,1 г/нм³ адсорбционная способность полученного адсорбента равна 12,5-13,6 % веса. При этом индекс механической прочности на раздавливание возрастает от 0,58 кг/мм² до 0,75 кг/мм². В таблице 20 даны результаты исследований по изменению осушающей способности и механической прочности адсорбента в зависимости от условий обработки при влагосодержании сырьевого состава 0,5-0,65 г/нм³.

Адсорбент, полученный вышеописанным методом, отличается от известных механической прочностью и адсорбционной способностью, а также большим сроком службы.

**ИЗМЕНЕНИЕ ОСУШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И
МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ АДсорбЕНТА В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ**

Адсорбент	Адсорбционная способность, % веса	Глубина осушки, °C	Индекс механической прочности, кг/мм ²
Обработанный 3%-ным раствором	12,2-12,5	-(60-62)	0,75
Обработанный 5%-ным раствором	12,9-13,2	-(63-64)	0,72
Обработанный 8%-ным раствором	13,4-13,6	-(65-66)	0,75
Исходный образец природного цеолита	10,0-10,4	-(55-60)	0,63
Синтетический цеолит	12,0-14,0	-(65-68)	0,55

4. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

4.1. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ [101]

Согласно требованиям материалы, применяемые в качестве загрузки водоочистных фильтров, предназначенных для извлечения из воды взвешенных веществ, должны обладать высокой прочностью на истирание и химической стойкостью в агрессивных средах. Так измельчаемость фильтрующей загрузки должна быть в пределах 4 %, истираемость – порядка 0,5-2,5 % (СНиП 31-74 п. 6). Исходя из этого, в лабораторных исследованиях главное внимание было уделено определению физико-механических свойств образцов клиноптилолита и морденита, взятых с месторождений Азербайджана – Айдага и Талыша.

Образцы были представлены Институтом геологии им. Губкина АН Азербайджанской Республики и Государственным Комитетом по геологии и минеральным ресурсам Азербайджана.

Механические и физические характеристики дробленого клиноптилолита и морденита исследовались в лабораторных и полупроизводственных установках согласно существующей методике, а их механическая прочность определялась путем встряхивания при длительном нахождении зернистой загрузки во взвешенном состоянии в фильтровальных сооружениях в интенсивной промывке (13-14 л/с м²). Образцы клиноптилолита и морденита имели плотность соответственно 2-2,2 г/см³ и 2,34 г/см³.

Лабораторные исследования по определению механических, физических и химических свойств пяти характерных типов природных цеолитов показали, что предъявляемым при фильтрующей загрузке требованиям отвечают только клиноптилолит и морденит. Эти высококремнистые цеолиты (с содержанием SiO₂=65-80 %) обладают требуемой механической пористостью. Прирост окисляемости во всех средах не превышает допустимых пределов.

Природные цеолиты типа натролит, скалецит, томсонит с содержанием SiO₂ = 33-47% с относительно высоким содержанием SiO₂ = 25-30 % характеризуются повышенной измельчаемостью (более 20%) и истираемостью (более 5%). Прирост окисляемости этих типов цеолита во всех средах значительно превышает допустимые пределы и составляет 17-48 мг/л. По приросту сухого остатка (натролит – 200-230 мг/л; томсонит – 120-145 мг/л; скалецит – 250-290 мг/л) приведенные типы цеолитов также не соответствуют требованиям, предъявляемым к фильтрующим загрузкам.

Дальнейшему исследованию были подвергнуты клиноптилолит и морденит, наиболее подходящие для фильтрующей загрузки водоочистных фильтров.

Важнейшим технологическим узлом процесса очистки воды от взвешенных мелкодисперсных и коллоидных частиц являются фильтровальные устройства, где происходит глубокая очистка обрабатываемой воды до питьевой кондиции в соответствии с ГОСТ 2374-73 "Вода питьевая".

В технологических процессах доочистки некоторых видов сточных вод фильтрующие сооружения обеспечивают такое качество очищенной воды, которое позволяет осуществлять ее сброс в водоемы. Эффективность работы фильтрующих устройств (сооружений) зависит главным образом от фильтрующей загрузки. В технологических процессах

очистки природных и доочистки сточных вод широко применялся кварцевый песок Волгоградского месторождения.

С ростом темпов строительства водопроводно-канализационных сооружений, а также других водоемких промышленных объектов, естественно, невозможно удовлетворить потребность в кварцевом песке, который становится все дефицитнее. Кроме того, возникают сложности с транспортировкой песка на большие расстояния, что приводит к удорожанию водоочистных сооружений. Поэтому одним из рациональных решений проблемы является поиск и применение местных фильтрующих материалов.

Широкое применение местных зернистых материалов в качестве новых фильтрующих загрузок позволяет ускорить технологический процесс очистки и доочистки сточных вод и предотвратить загрязнение водных объектов республики.

Поисковые исследования, проведенные еще в 1972-1975 гг. в лаборатории водоснабжения и очистки воды АзНИИ водных проблем, показали перспективность использования в качестве загрузочного материала водоочистных фильтров и контактных осветителей природных цеолитов - клиноптилолита и морденита.

Результаты многочисленных определений в сравнении с известными загрузками даны в таблице 21, из которых видно, что загрузки из дробленого клиноптилолита и морденита по всем показателям не уступают широко известным фильтрующим материалам (песок, керамзит), а по физическим параметрам превосходят их.

Клиноптилолит и морденит обладают высокой пористостью (53-67%) по сравнению со всеми остальными природными загрузками, используемыми в фильтрованных сооружениях. Высокая межзерновая пористость и развитая удельная поверхность являются одними из важнейших технологических преимуществ клиноптилолитсодержащего туфа. Природные клиноптилолитные туфы содержат некоторое количество других минералов и глинистых частиц. Поэтому при подготовке загрузки для водоочистных фильтров разработан гидродинамический режим промывки дробленого клиноптилолита и морденита в протоке чистой воды во взвешенном состоянии [102, 33, 11, 12].

На рис. 48 иллюстрируется зависимость суммарного износа (измельчаемость+истираемость) от времени промывки зерен загрузки в восходящем потоке при интенсивности 13-14 л/см². Каждый раз по истечении заданного времени образцы загрузки извлекались из фильтра, высушивались и далее согласно методике [71, 74] помещались в

шутель-машину для 24-часового встряхивания и дальнейшего определения параметров измельчаемости и истираемости.

Как видно из графика, механическая прочность дробленого клиноптилолита по показателям измельчаемости и истираемости становится стабильной в период его непрерывной промывки в течение 4-6 часов. Допустимая механическая прочность фильтрующих материалов характеризуется износом не более 4,5 % и 6,5 % при их испытании

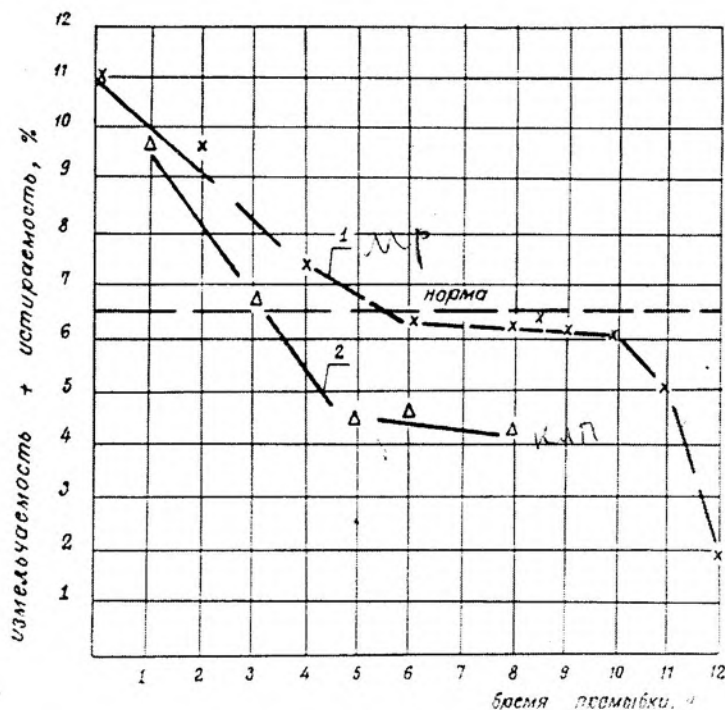


Рис. 48. Измельчаемость + истираемость зерен цеолита в зависимости от времени промывки.

встряхиванием в течение 24 часов в шутель-машине. Что касается измельчаемости и истираемости дробленого морденита, то они являются самыми низкими по сравнению со всеми остальными природными сорбентами. Если учесть, что износ за 24 часа встряхивания эквивалентен годовому износу в фильтрах, то можно считать, что клиноптилолит и морденит по своей механической прочности отвечают требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам. На рисунке кривая 2 показывает ход изменения суммарного износа клиноптилолита, эксплуатируемого в качестве загрузки фильтров на опытной установке в течение 4 месяцев, причем после 3-часовой промывки он становится

стабильным. Это соответствует 10-15-летнему сроку эксплуатации водоочистных фильтров.

Одним из факторов, определяющих устойчивость клиноптилолита, является отношение SiO_2 к Al_2O_3 , которое для Айдагского месторождения доходит ~ 10 .

При химическом загрязнении цеолитовой загрузкой фильтруемой через нее воды, естественно, происходит изменение химического состава воды за счет растворения некоторых химических компонентов, образующих клиноптилолит или морденит. Согласно санитарно-гигиеническим требованиям, загрузка водоочистных фильтров (установок) не должна содержать веществ, вредных для здоровья людей или производства, где очищенная вода используется. Поэтому были проведены специальные исследования по изучению химического состава и стойкости клиноптилолита и морденита, сравнительные данные которых с другими фильтрующими загрузками приводятся в таблице 21.

Химическая стойкость клиноптилолита и морденита, определяемая по методике [35, 107] одновременно является важным показателем качества фильтрующего материала.

Оценка стойкости проводилась по плотному остатку и окисляемости (пермарганатной).

Испытания показали, что на 50 г дробленого клиноптилолита при его обработке HCl концентрацией 300 мг/л прирост растворенного остатка составил 36,6-54,6 мг/л, окисляемость 0,8-2,4 $\text{mgO}_2/\text{л}$, а при обработке щелочью едкого натра концентрацией 200 мг/л соответственно 2,6-14,0 мг/л и 0,8-4,0 $\text{mgO}_2/\text{л}$. Что касается химической стойкости дробленого морденита, то прирост окисляемости от 50 г загрузки составляет в кислой среде 23,3, в щелочной среде 2,3 и в нейтральной среде - 5 мг/л (табл. 22).

В таблицах 23, 24, 25 представлены результаты исследований на химическую стойкость дробленого клиноптилолита и морденита, промытого только от пыли (декантация) в водопроводной воде. Данные свидетельствуют, что загрузка из клиноптилолита и морденита по химической стойкости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам.

Таблица 21

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ
ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Наименов. материала- лов	Плот- ность, г/см ³	Объ- ем- ный вес, г/см ³	Прочность, %			Пористость, %	
			Исти- рае- мость	Из- мель- чае- мость	Сум- мар- ный износ	Max	Min
Пиролозит	4,24	2,47	0,35	0,95	1,3	50	46
Фосфорит	2,55	1,22	0,35	3,2	3,55	57	48
Вермику- лит	2,50	1,30	-	-	-	-	-
Глауконит	2,30	1,10	2,0	7,1	9,10	52	47
Шунгизит	1,5- 1,58	-	0,48- 0,63	0,81- 1,13	1,3- 1,76	58	56
Керамзит	1,6- 1,9	0,4- 0,5	-	-	3,94- 6,43	58	47
Мрамор уральский	-	-	2,4	3,8	6,2	-	-
Доломит полуобож- женный	-	-	4,6	7,3	11,9	-	-
Кварцевый песок	2,63	1,6	0,2	2,5- 3,6	3,8	43	38
Морденит	2,34	1,12	0,50	0,20	0,70	55	45
Клиноп- тилолит	2,0-2,2	0,8- 0,9	0,8- 5,3	0,5- 1,8	1,3-6,5	53- 67	42-52

Испытание загрузки из дробленого клиноптилолита и морденита в агрессивных средах показало, что компоненты, составляющие загрузку в фильтрат, т.е. в очищенную воду, совершенно не проходят.

Одним из основных преимуществ дробленого клиноптилолита и морденита по сравнению с такими фильтрующими загрузками, как кварцевый песок, шунгизит и другие, является высокая межзерновая пористость и развитая удельная поверхность.

Таблица 22

**ПРИМЕРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ
ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, %**

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO MgO MnO, SO ₄ и др	Na ₂ O H ₂ O+
Керамзит	50-56	16-24	6-10	5-18	
Керамзит	65,2	20,8	9,5	2,67	3,9
Горелые породы аргиллит	68,2	21,5	4,7	6,6	
Шунгизит	50-60	14-18	12-19	9,0	
Клиноптилолит					
Морденит	65-75	11-12	1,2-1,3	4,7-5,8	3,4 10- 12

Таблица 23

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Реагент, создаю- щий среду воздей- ствия на цеолит	Концен- трация реаген- та, мг/л	Прирост				Приме- чание
		Плотный остаток, мг/л		Окисляемость, O ₂ мг/л		
		от 50 г	до 10 г	от 50 г	до 10 г	
NaCl	500	3,1	0,62	4,8	0,96	Промыт в струе восходя- щего потока воды в течение 5 час.
HCl	300	36,6	7,3	0,8	0,16	
NaOH	200	14,0	2,8	0,8	0,16	
NaCl	500	6,6	1,32	0,8	0,16	Промыт только от пыли в теч. 5- 10 мин.
HCl	300	25,9	5,18	12,8	2,56	
NaOH	200	5,7	1,14	0,8	0,16	

Для увеличения удельной поверхности и открытой пористости гранулы цеолита дробят, при этом вскрывается пористость, находящаяся внутри гранул. Дробление увеличивает не только открытую, но и закрытую пористость зерен слоя цеолита, так как при дроблении получают зерна неправильной формы, которые при естественной укладке загрузки в фильтрах создают большую межзерновую пористость.

Таблица 24

**ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА
(БЫВШЕГО В ЭКСПЛУАТАЦИИ)**

Реагент, созда- ющий среду воздей- ст. на клиноп- тилолит	Кон- цен- трация реагент а, мг/л	Прирост				Приме- ча- ние
		Плотный остаток, мг/л		Окисляемость, O ₂ мг/л		
		от 60 г	до 10 г	от 60 г	до 10 г	
NaCl	500	12,2	2,3	0,8	0,13	Промыт в струе восходя- щего потока воды в течение 5 час.
NaCl	300	54,6	9,10	2,4	0,40	
NaOH	200	2,6	0,34	4,0	0,66	

Необходимо отметить, что дробленный клиноптилолит и морденит при одинаковом фракционном составе имеют равные объемные веса. При одинаковой крупности зерен цеолита их удельная поверхность и пористость находятся в зависимости от структуры цеолитовой массы, которую хорошо характеризует объемный вес.

Таблица 25

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МОРДЕНИТА

Реагент, создаю- щий среду воздейст- вия на морденит	Концен- трация реаген- та, мг/л	Прирост				Примеча- ние
		Плотный остаток, мг/л		Окисляемость, O ₂ мг/л		
		от 50 г	до 10 г	от 50 г	до 10 г	
NaCl	500	0,5	0,1	1,6	0,32	Промыт в струе восходя- щего по- тока воды в течение 4 час.
HCl	300	23,3	4,7	0,8	0,16	
NaOH	200	2,3	0,5	8,8	1,76	
NaCl	500	8,9	1,78	1,6	0,32	Промыт только от пыли в теч. 5 мин.
HCl	300	23,0	4,6	3,2	0,64	
NaOH	200	9,2	1,84	1,6	0,32	

Определение объемного веса клиноптилолита и морденита производилось как при их уплотнении, так и при свободной насыпке.

Для дробленого клиноптилолита и морденита был исследован объемный вес в интервале крупности от 0,2 мм до 3,0 мм. Полученные результаты представлены в таблице 26. Закономерность, наблюдаемая в таблице, хорошо согласуется с данными авторов других литературных источников и нормативных документов для аналогичных фильтрующих загрузок [10].

Токсикологическая и гигиеническая оценка воды, фильтруемой через загрузку из цеолита-клиноптилолита, проводилась в НИИВМГ Минздрава Азербайджана совместно с АзНИИ водных проблем (АзНИИВП).

Установлено, что вода, контактирующая с цеолитом-клиноптилолитом в различных экспозициях и температурных условиях, является нетоксичной и не вызывает изменений внутренних органов подопытных животных.

Таблица 26

**ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМНОГО ВЕСА ДРОБЛЕНОГО
КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА (Г/СМ³) ОТ
ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА**

Название минерала	Фракция, мм			
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25
При свободной насыпке				
Клиноптилолит	0,8225	0,7975	0,7915	0,7495
Морденит	1,258	1,134	1,120	1,046
Клиноптилолит	0,8350	0,8430	0,8750	0,8820
Морденит	1,264	1,273	Неопред.	Неопред.

Качество очищенной воды по санитарно-химическим показателям и суммарной радиоактивности отвечает требованиям ГОСТ 2874-73 "Вода питьевая". На основе результатов исследований Минздрав РФ дал разрешение на применение природного клиноптилолита в технологических процессах очистки питьевых вод.

4.2. ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ ИЗ ДРОБЛЕНОГО ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

На опытной установке, описание которой приводится в работе [53], были изучены гидравлические параметры фильтрующей зернистой загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа. В опытах скорость фильтрования колебалась в пределах 10-12 м/час, что соответствует максимальным значениям скоростей потока в современных скорых фильтрах.

Результаты опытов сравнивались с традиционной загрузкой из кварцевого песка. Как показали исследования, во всем диапазоне скоростей фильтрования потери напора в слое загрузки клиноптилолита в 1,8-2 раза меньше, чем в кварцевом песке, что позволяет увеличить продолжительность рабочего фильтроцикла при меньших энергетических затратах. Беспрерывная промывка загрузки в течение 105 часов абсолютно

не влияет на изменения потери напора, а это еще раз показывает, что загрузка из клиноптилолита достаточно устойчива в водной среде и что не происходит измельчения зерен загрузки под воздействием гидродинамических сил в разжиженном слое.

Интенсивность промывки загрузки из клиноптилолита оказалась также в 1,5-2 раза меньше, чем у кварцевого песка при одинаковом расширении в разжиженном слое, что обусловливается меньшим удельным весом и указывает на упрощение технологического процесса при эксплуатации водоочистных фильтров.

С целью теоретического обобщения полученных параметров фильтрования проведены исследования по изучению гидродинамической характеристики цеолита-клиноптилолита.

Опытным путем определены коэффициенты формы зерен, скорость осаждения частиц, критическое значение числа Рейнольдса Re , зависимость коэффициента сопротивления U от критерия Рейнольдса [73].

Исследования проводились с загрузкой из дробленого клиноптилолита с эквивалентным диаметром $d_{\text{экв}} = 0,75; 1,15; 1,53; 2,75; 3,25; 4,2; 4,6; 5,25$ мм на колонке из плексигласа диаметром $d = 5,8$ см площадью $26,4 \text{ см}^2$ и высотой $2,50$ см.

Экспериментальная установка была оборудована устройствами, позволяющими проводить опыты как в восходящем, так и нисходящем режимах фильтрования.

При определении коэффициента формы d_f зерна загрузки клиноптилолита были обработаны многочисленные опытные данные, полученные при различных скоростях фильтрации (табл. 27).

Согласно данным таблицы, с увеличением диаметра соответственно уменьшается значение коэффициента формы зерен d_f . Это подтверждает наличие развитой поверхности и высокой шероховатости мелких зерен цеолита с повышенной удельной поверхностью.

Результаты обработки опытных данных позволили определить среднее значение коэффициента d_f для дробленого клиноптилолита, равное 2,09.

Таблица 27

ЗНАЧЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ФИЛЬТРАЦИИ

Диаметр загрузки, мм, d экв	°C t	Скорость фильтрации, М/час.	Параметры загрузки		Потери напора Δh см. в.ст.	$\frac{\Delta h}{x}$	d _ф
			Высота слоя, мм	Пористость, см ³ /см ³			
1,15	28,5	3,38	72	0,575	4,7	0,00653	2,48
-	-	6,48	-	-	9,5	0,13194	2,544
1,53	19	3,657	48	0,540	2,4	0,05	2,09
-	-	5,363	-	-	3,5	0,073	2,032
2,25	20	3,657	47	0,549	0,8	0,017	1,91
-	-	5,534	-	-	1,99	0,0255	1,9
3,25	17	1,731	49,5	0,573	0,3	0,0061	2,578
-	-	3,657	-	-	0,6	0,012	2,474
4,2	17	4,388	44	0,567	0,2	0,00455	1,76
-	-	6,24	44	-	0,25	0,0057	1,65
5,25	13	3,778	28,5	0,545	0,1	0,0035	1,78
-	13	6,49	-	-	0,2	0,007	1,92
-	-	12,68	-	-	0,4	0,014	1,94

Коэффициент формы зерен оказывает существенное влияние на критическое значение числа Рейнольдса – Re (момент перехода от ламинарного режима к турбулентному).

Проведенными исследованиями установлено, что d_ф не имеет постоянного значения и с увеличением диаметра зерен соответственно наблюдается увеличение величин Re следующим образом:

$$\begin{aligned} d_{\text{экв}} = 0,75\text{мм} & \quad R_{\text{exp}} = 3,5 \\ d_{\text{экв}} = 1,15\text{мм} & \quad R_{\text{exp}} = 5,2 \\ d_{\text{экв}} = 3,25\text{мм} & \quad R_{\text{exp}} = 8,2 \end{aligned}$$

Для всех фракций испытанного клиноптилолита опытным путем было определено значение скорости осаждения в свободном объеме.

Практическое значение этих определений заключается в том, что при известных величинах указанных параметров можно вычислить

критическую скорость взвешивания, стесненное осаждение, что является отправным моментом для моделирования технологического процесса фильтрования суспензии.

Использование метода технологического моделирования процесса фильтрования суспензии позволяет выбрать основные расчетно-конструктивные параметры – высоту слоя и крупность зерен загрузки, соотношение между продолжительностью защитного слоя и крупностью зерен загрузки, соотношение между продолжительностью защитного действия фильтрующих загрузок t_3 и продолжительностью работы фильтра до момента достижения предельной потери напора t_n [73].

Для оценки реальной картины работы фильтра в качестве исходных величин экспериментально определяются параметры процесса a , b , A и i_0 ; где a и b – параметры фильтрования, характеризуют условия протекания процесса осветления; d – явление отрыва частиц; v – интенсивность прилипания, $см^{-1}$; отношение a/b имеет размерность скорости и характеризует скорость проникновения хлопьев вглубь загрузки:

$$i = \frac{\Delta h_0}{x},$$

безразмерный параметр, средний начальный гидравлический уклон в загрузке фильтра (Δh_0 – начальная потеря напоры в случае загрузки, x – высота слоя загрузки).

При наименьших количествах экспериментов определены значения параметров фильтрования, относящихся к эталонным значениям, т.е. скорости фильтрования $v = 10 \text{ м/час}$ и крупности зерен загрузки $d = 1 \text{ мм}$. Затем путем пересчета с помощью предлагаемых формул определяются значения a , b , A_0 и i_0 для различных значений v и d .

Параметры определяются на основании обработки экспериментальных данных измерения (прироста) потери напора по глубине фильтрующего слоя и во времени, значение которого составляет $x_0 = 14$ (рис. 49) (по опытным точкам проводится средняя прямая). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, есть x_0 .

Параметр вычислить из формулы:

$$b = \frac{X_0}{X}, \quad x_0 = \frac{X_0}{b}$$

где X_0 – постоянный числовой коэффициент, зависящий от отношения содержания взвеси в фильтрате к исходной воде c/c_0 , соответствующий полному осветлению суспензии по всей толщине фильтрующего слоя. Согласно работе [79], $c/c_0 = 0,035$, $X_0 = 3,8$ и, следовательно, $b = 27,1$.

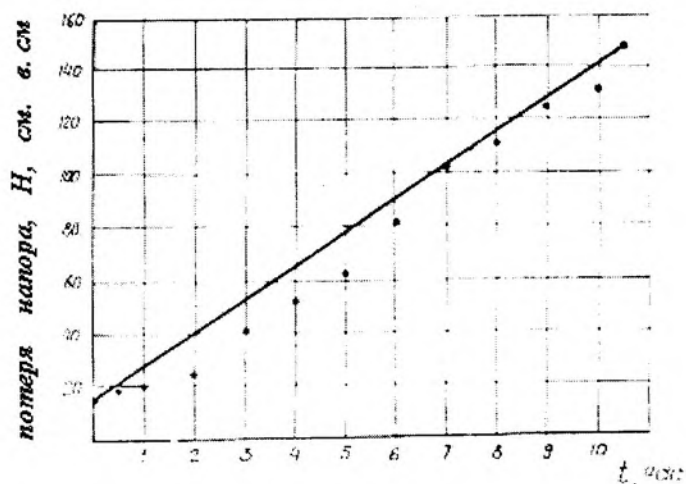


Рис. 50. Зависимость прироста потери напора в слое загрузки в течение фильтрации.

Отношение a/v вычисляют по тангенсу угла наклона прямой (рис. 50), т.е. m/K , где

$$m = \frac{x - x_0}{t},$$

где $m = 0,109$, K - постоянный числовой коэффициент, значение которого зависит от соотношения c/c_0 . При $c/c_0 = 0,035$ и $K = 1,72$, $a/v = 0,063$

При постоянной скорости фильтрования прирост потери напора в загрузке определяется по формуле:

$$\frac{h}{t} = Yi_0 F(A) \frac{a}{b} (I),$$

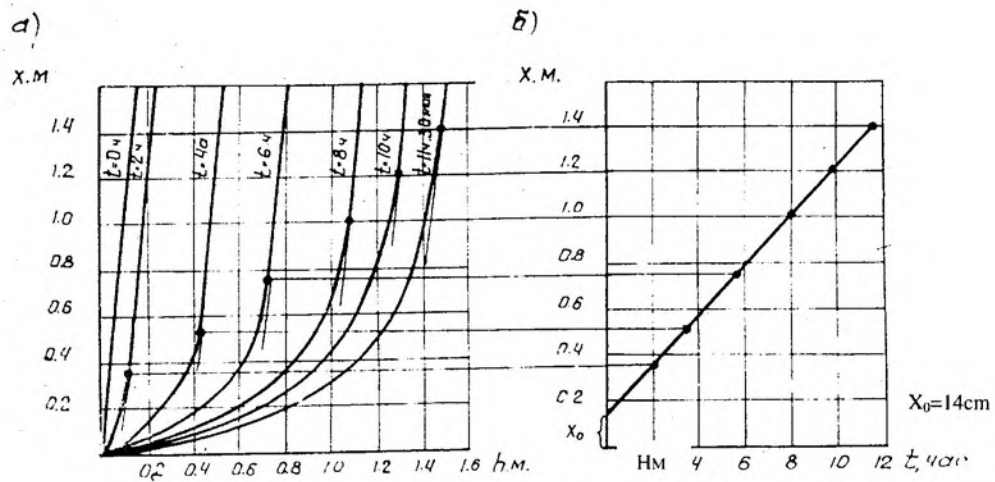


Рис. 49. Кинетика осветления воды в слое цеолитовой загрузки

где Y — безразмерный коэффициент, характеризующий степень неоднородности загрузки, определяется:

$$Y = \left(\frac{d_{\text{кв}}}{d_{20}} \right)^2,$$

$$Y = 2,78$$

В наших опытах $d_{\text{кв}} = 0,9$, $d_{20} = 0,54$ мм, следовательно $Y = 2,78$.
Параметр i при начальной потере напора $\Delta h_0 = 16,5$ и $x = 145$

$$i = \frac{\Delta h}{x} = 0,114$$

Среднее значение часового прироста потери напора h/t определяем из графической зависимости $h = f(t)$.

$$h/t = 0,115 \text{ м/час.}$$

Подставим значение в формулу (1), определим функцию, характеризующую насыщение порового пространства зернистого слоя

$$0,115 = 2,78 \cdot 0,114 F(A) - 0,063,$$

взвесью, содержащейся в очищаемой воде:

$$F(A) = 5,34$$

По вычисленному значению $F(A)$ с помощью графика определяется величина предельной насыщенности $A = 0,5$

Далее определяются эталонные значения параметров процесса, которые обозначаются звездочкой:

$$\text{При } v^* = 10 \text{ м/ч и } d^* = 1 \text{ мм}$$

$$\frac{v^*}{v} = \frac{10}{8} = 1,25$$

$$\frac{d^*}{d} = \frac{1,0}{0,9} = 1,11$$

Используя нижеследующие формулы, определяют параметры фильтрации a^* , b^* , A^* и i_0 , соответствующие эталонным значениям скорости фильтрации $v = 10$ м/час. и крупности зерен $d = 1$ мм.

$$b = b^* \left(\frac{v^*}{v} \right)^{0,7} \left(\frac{d^*}{d} \right)^{1,7}$$

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a}{b} \right)^* \left(\frac{v}{v^*} \right)^{1,7} \left(\frac{d}{d^*} \right)^{0,7}$$

$$i = i_0^* \left(\frac{v}{v^*} \frac{d^*}{d} \right)^2$$

$$i - A = (I - A^*) \left(\frac{v}{v^*} \right)^{0,5} \left(\frac{d}{d^*} \right)^{0,25}$$

$$b^* = \frac{27,1}{1,25^{0,7} 1,11^{1,7}} = 12,63 M^{-1}$$

$$\frac{a^*}{b^*} = 0,063 \cdot 1,25^{1,7} 1,11^{0,7} = 0,093 \text{ м / час}$$

$$(I - A) = 0,5 \cdot 1,25^{0,5} 1,11^{0,25} = 0,574$$

$$A^* = 0,426$$

$$i^* = 0,074$$

$$i_0 = \frac{0,114}{1,11^2 1,25} = 0,074$$

$$C/C_0 = 0,03$$

Таким образом, располагая значениями параметров фильтрования a^* , b^* , A^* и i_0^* , определенных для эталонной загрузки и эталонной скорости, имеется возможность расчета величины параметров фильтрования для любых значений диаметра зерен цеолитовой загрузки и $V\phi$.

Основываясь на результатах экспериментальных исследований, определили расчетные параметры для скорых фильтров с загрузкой из клиноптилолита при скорости 8 м/час и толщине слоя загрузки $x = 145$ см. Продолжительность защитного действия загрузки t_3 и продолжительность работы фильтра до момента достижения предельной потери напора t_n определяются по формулам:

и

$$t_3 = \frac{1}{K} \frac{b}{a} \left(x - \frac{x_0}{b} \right)$$

$$t_n = \frac{H_{np} - H_0}{h/t} = \frac{(H_{np} - H_0) \cdot t}{n},$$

где x — высота слоя загрузки, $H_{пр}$ — предельная потеря напора. На открытых фильтрах $H_{пр} = 2,5$ м

Тогда $t_3 = 11,5$ час, а $t_{н} = 16$ час.

Из результатов расчета следует, что величина t_3 значительно

$$X_0 = \frac{x_0}{b} = \frac{3,8}{27,1} 0,14$$

меньше значения $t_{н}$, т.е. $t_3 < t_{н}$. Это означает, что фильтр включается в промывку вследствие ухудшения качества фильтрата тогда, когда еще не полностью используется предполагаемый напор. В этом случае необходимо или увеличить толщину слоя загрузки, или же принимать более мелкую загрузку, возможна подача флокулянта перед фильтрующей загрузкой. По вышеописанной методике для загрузки с крупностью зерен $d_{эжв} = 0,9-1$ мм рекомендованы следующие значения параметров скорых фильтров с загрузкой из цеолита-клиноптилолита:

Высота слоя загрузки

X , см	$t_{3,ч}$	$t_{н,ч}$
145	11,5	16
170	13,4	15,5
180	14,2	15,3
200	15,9	15,2

Полученные расчетные параметры были заложены в основу полупроизводственной и промышленной установок фильтров, результаты испытания которых приводятся ниже.

Дробленая и сортированная фильтрующая загрузка цеолита - клиноптилолита испытана на полупроизводственной установке на предварительно осветленной воде р. Куры (Али-Байрамлы). Испытаниями были охвачены все периоды года в течение 1976-79 гг.

Для предварительной очистки в технологическую схему включен тонкослойный отстойник системы АзНИИВП-2, перед которым предусмотрен ввод коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и флокулянта-полиакриламида (ПАА). Фильтровальная установка представляет собой металлическую колонку заводского изготовления высотой 250 см и полезной площадью 280 см^2 , загруженную фильтрующим материалом из дробленого цеолита типа клиноптилолит со следующими параметрами: фракционный состав - 0,25-2 мм, высота слоя загрузки 110 см и 145 см (рис. 50).

В опытах скорость фильтрования поддерживалась в пределах 0,5-10 м/час. Содержание взвешенных веществ в воде, поступающей на

фильтровальную установку, составляло 30-70 мг/л, что значительно превышает рекомендуемые СНиП 8-12 мг/л скорых кварцевых фильтров. Несмотря на столь повышенную мутность воды, поступающей на фильтровальную установку, качество фильтра по мутности отвечает требованиям ГОСТ 2874 «Вода питьевая» (содержание взвеси не более мг/л), и продолжительность рабочего цикла находится в допустимых пределах (8 часов и более).

На рис. 51 приведены кривые, характеризующие кинетику процесса осветления воды (кривые 1, 2, 3) и прирост потери напора в загрузке (кривые 1, 2, 3) в течение фильтроцикла при скоростях фильтрования 8,9 и 10 м/час. Содержание взвешенных веществ в воде, подаваемой на установку в трех опытах, колебалось в пределах 39-65 мг/л. Несмотря на такое колебание мутности в исходной воде, качество фильтрата было стабильным в допустимых пределах в соответствии с ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» – 0,5 – 1,5 мг/л.

Благодаря высокой пористости фильтрующей загрузки и условиям протекания адгезионных процессов грязеемкость загрузки в опытах колебалась в пределах 2,9-7,3 кг/м², что в 2-6 раз выше грязеемкости кварцевой загрузки.

На рис. 52 приведена кривая зависимости прироста потери напора по слоям загрузки во времени при скоростях фильтрования 9-10 м/час. Монотонный рост потери напора по линейному закону в каждом слое указывает, что в процессе задержания взвешенных веществ участвует почти вся высота слоя.

На основе результатов теоретических, лабораторных и полупроизводственных исследований о возможности использования природного цеолита - клиноптилолита в качестве фильтрующего загрузочного материала скорых водоочистных фильтров в

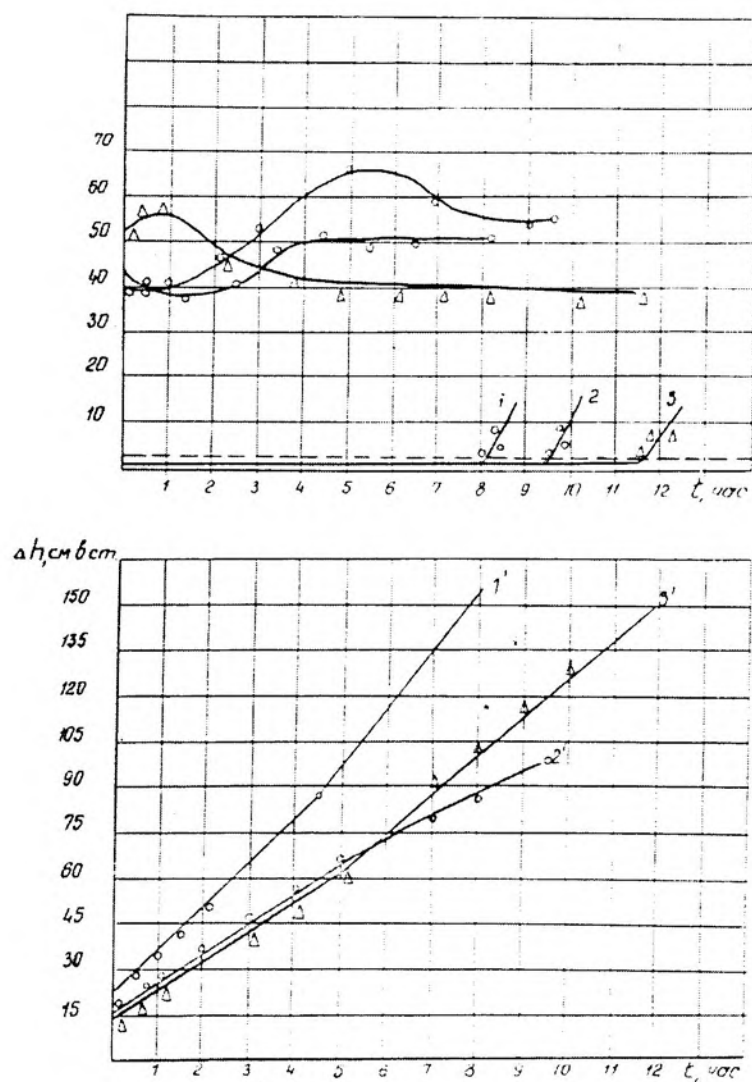


Рис. 51. Кинетика осветления воды на фильтре с загрузкой из цеолита типа клиноптилолит $C=39-56$ г/л, 1,2,3 – соответственно содержание взвешенных веществ при скорости фильтрования $V=10; 9.8$ м/час 4. ГОСТ 2874 73 “Вода питьевая” 1,2,3 – соответственно общая потеря напора слоя загрузки при $V=10; 9.8$ м/час.

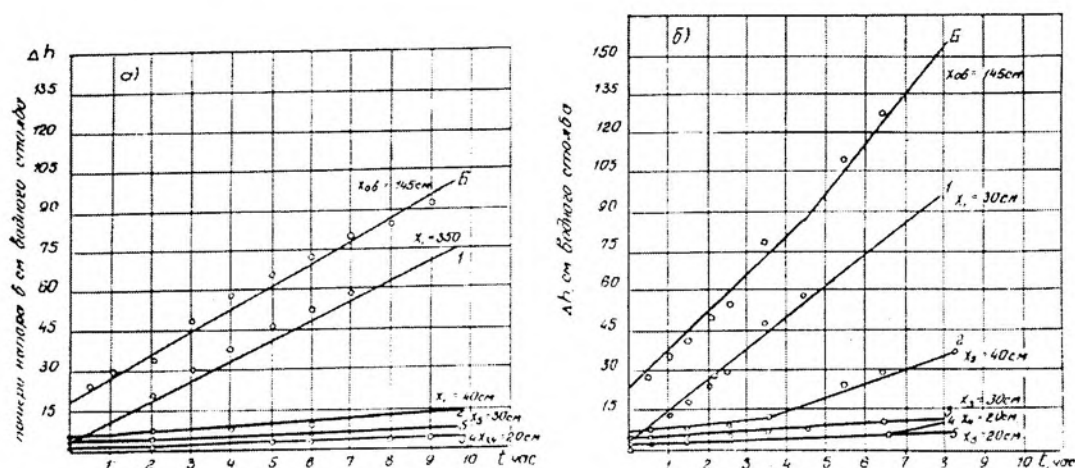


Рис.52. Прирост потери напора по слоям загрузки при различных скоростях фильтрования:

а) при $V=9$ м/час,

б) при $V=10$ м/час., 1,2,3,4,5 –соответственно потери напора по слоям загрузки;

в) общая потеря напора в загрузке.

комплексе Сабирабадского группового водопровода была построена опытно-промышленная установка (ОПУ) производительностью 10 тыс.м³/сут. За период эксплуатации ОПУ производились натурные исследования технологического процесса очистки воды и периодический минералогический контроль цеолитовой зернистой загрузки.

В опытно-промышленной установке общее конструктивное выполнение скорых фильтров аналогично фильтрам, рекомендованным СНИПом. Отличительными конструктивными узлами скорых фильтров ОПУ являются:

- ячеисто-трубчатая распределительная система (ЯТРС) большого сопротивления, в последние годы получившая применение в контактных осветлителях и фильтрах с восходящим движением фильтрования.

В этих фильтрах применяется в качестве безгравийной трубчатой распределительной системы БТРС [53]. В скорых фильтрах, где движение потока происходит сверху вниз, указанная система может быть

использована при расположении ее в небольшом слое гравийной обсыпки из цеолита размером 10-60 мм, чтобы предотвратить заплывание мелкозернистой фильтрующей загрузки в трубное пространство – в ячейки.

Применение БТРС по новому назначению обеспечивает устойчивый гидродинамический процесс истечения воды (во время промывки) и сбор очищенной воды (в период фильтрования) со всех отверстий распределительных труб. При этом полностью исключается явление смешения и перемешивания гравийных слоев с мелкозернистой фильтрующей загрузкой, тем самым обеспечивается равномерное потокораспределение при промывке заиленной загрузки и потокоотведение при фильтровании очищаемой воды;

- высокопористая и высокоадсорбционная фильтрующая загрузка из природного цеолита-клиноптилолита месторождения Айдаг Азербайджанской Республики.

Фильтрующая загрузка, согласно лабораторным исследованиям, обладает следующими физико-химическими свойствами:

Механическая прочность

Измельчаемость	-0,5 – 1,8%
Истираемость	-0,8-5,3%
Пористость	-56-67%

Физические свойства

Плотность	-2 – 2,3 г/см ³
Объемный вес	-800-900 кг/м ³

Химическая стойкость

1. Прирост окисляемости (перманганатной)
 - а) в щелочной среде -1-2 мг/л
 - б) в кислой среде -1-2 мг/л
 - в) в нейтральной среде -3-5 мг/л
2. Прирост сухого остатка
 - а) в щелочной среде -3-5 мг/л
 - б) в кислой среде -7-10 мг/л
 - в) в нейтральной среде -1-3 мг/л

Прирост окисляемости в средах менее 3 мг/л.

В составе ОПУ действуют 6 скорых фильтров с цеолитовой загрузкой площадью каждый 10 м^2 , т.е. площадь фильтрования всех фильтров 60 м^2 . При расчетной скорости фильтрования 8 м/час часовая производительность фильтров при нормальном режиме составляет $480 \text{ м}^3/\text{час}$ или $11620 \text{ м}^3/\text{сут.}$

Дробленый природный цеолит типа клиноптилолит месторождения Айдаг АР испытывался при неполной высоте фильтрующей загрузки.

Фракция 40-60 мм	- 200 мм
Фракция 40-20 мм	-150 мм
Фракция 20-5 мм	-250 мм
Фракция 5-2 мм	-250 мм

В испытаниях особое внимание обращалось на минералогический контроль зерен цеолитовой загрузки. Указанная работа выполнялась совместно с Институтом геологии им. акад. И.М. Губкина АН АР.

4.3.МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗЕРЕН ЦЕОЛИТОВОЙ ЗАГРУЗКИ

В исследованиях применены методы термографической и электронной микроскопии, широко используемые в современной практике изучения пород, минералов и других веществ органического и минерального происхождения.

Испытание блока скорых фильтров осуществлялось при реагентной обработке воды ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ПАА}$).

Представляют интерес результаты термографических и электронно-микроскопических исследований, проведенных совместно с лабораторией минералогии и физико-химических исследований Института геологии им. И.М. Губкина АН Азербайджанской Республики. Эти исследования дают возможность получить представление о механизме изменений порового пространства в процессе фильтрования и минералогического свойства зерен загрузки в процессе длительной эксплуатации фильтров.

Контроль минералогического состава фильтрующей загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа Айдага осуществлялся путем изучения проб загрузки, взятых из полупроизводственной установки на опытной базе в г. Али-Байрамлы и из фильтров ОПУ (рис. 53).

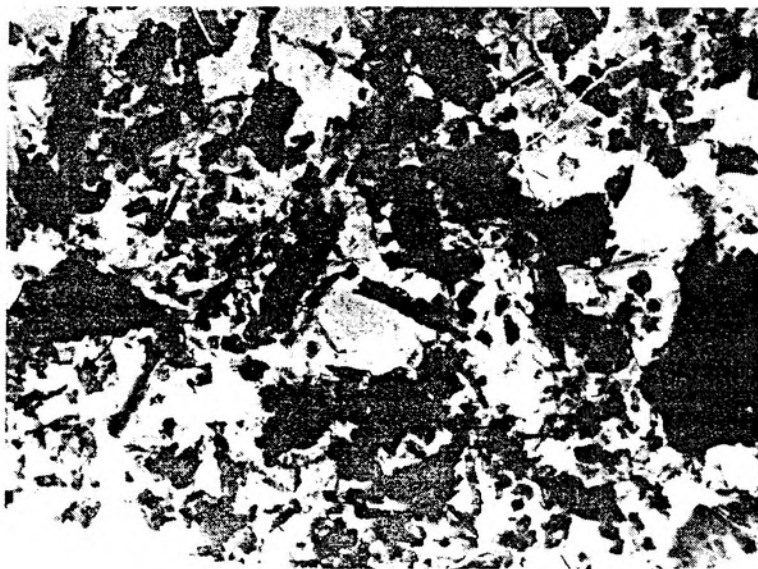


Рис. 53. Электронная микрофотография фракции менее 0,001 мм зернистой загрузки фильтра и клиноптилолит-содержащего туфа месторождения Айдаг.

При фильтровании воды р. Куры мутностью 50 мг/л (после установки тонкослойного отстойника) в течение 535 час. (23 сут.) после двух фильтров, как показали термографические исследования, в минералогическом составе фильтрующей загрузки из туфа Айдага существенных изменений не наблюдалось. Отмечалось лишь увеличение содержания кальция с 4 до 7-8 %, что обусловлено адсорбцией зернами загрузки присутствующего в воде CaCO_3 . Незначительно - на 2,1-2% увеличивается влагоемкость клиноптилолита, очевидно, вызванная изменением катионного состава. Эти процессы не сказываются на фильтрующей способности загрузки. После 12-месячной работы фильтровальной установки (из них 4 месяца непрерывно) из нижней, средней и верхней частей зернистой загрузки были отобраны образцы. Результаты их термографического исследования подтвердили вышеотмеченные данные, полученные при изучении загрузки после длительного (535 час.) использования туфа на полупроизводственной установке АзНИИ водных проблем на опытной базе в г. Али-Байрамлы. Здесь также наблюдается адсорбция CaCO_3 на поверхности зерен

загрузки, отмечается примесь рассеянного органического вещества, обычно присутствующего во взвешенном веществе р. Куры. Электронно-микроскопическое исследование цеолитсодержащей загрузки фильтров подтверждает отсутствие изменений в минералогическом составе туфа после длительной его эксплуатации. Габитус частиц клиноптилолита не изменился, они сохранили свои резкие очертания. По краям частиц не наблюдается какого-либо процесса замещения. В составе туфа отсутствуют новообразования (рис. 54).

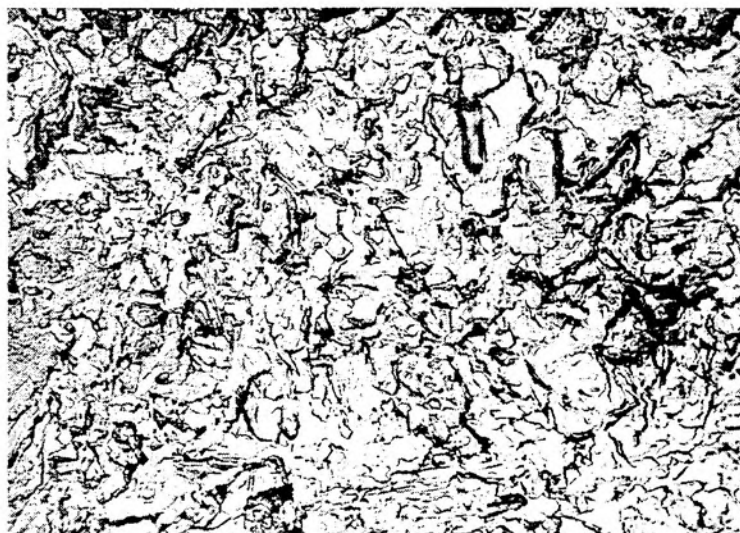


Рис.54. Электронная микрофотография реплики с поверхности зерен фильтрующей загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Айдаг до начала эксплуатации. Увеличение 10000.

Об этом же свидетельствуют электронные микрофотографии реплик, полученных с поверхности зерен фильтрующей загрузки до (рис. 54) и после года эксплуатации фильтровальной установки (рис. 55). На фотографиях видно, что после годичной эксплуатации сохраняется такая же развитая поверхность и микрорельеф зерен загрузки сглаживается.

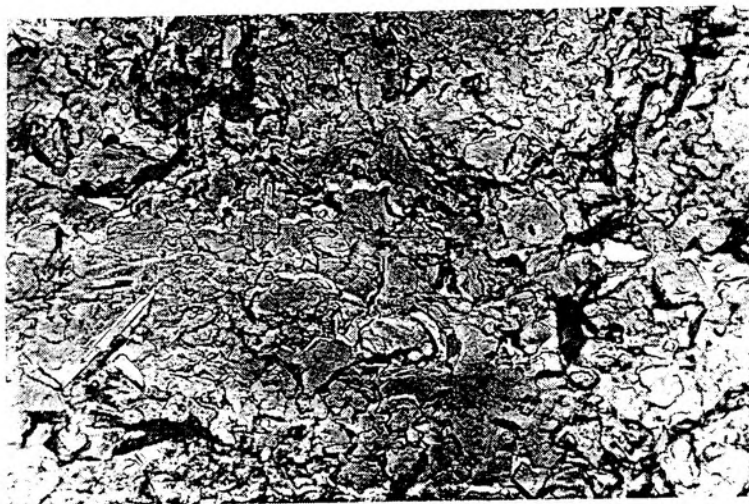


Рис. 55. Электронная микрофотография реплики с поверхности зерен фильтрующей загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Айдаг после одного года эксплуатации. Увеличение 13000.

По химико-минералогическому составу клиноптилолитсодержащий туф месторождения Айдаг, как и туф с других месторождений, состоит из ряда минералов, которые играют положительную или отрицательную роль в процессе осветления воды в толще фильтрующей загрузки.

Присутствующий в них кальций цементирует породу и вместе со слюдой значительно увеличивает адсорбционную способность фильтрующей загрузки. Это обусловлено наличием активных центров *) на поверхности минералов. Проведенные исследования в Институте геологии АН Азербайджана показали, что растворенные в воде CaCO_3 и CuSO_4 при фильтровании **) через загрузку из дробленого туфа адсорбируются на поверхности зерен.

Как видно из микрофотографии фракции дробленого туфа после фильтрования через него воды с растворенным CuSO_4 , на поверхности зерен наблюдается большое количество точечных образований (рис. 56). При большом увеличении представляется возможным определить, что они имеют солитовую форму и размер около 0,05 мм (рис. 57). Небольшая

примесь монтмориллонита способствует сохранению развитой поверхности зерен загрузки в процессе ее эксплуатации.

В целом установлено, что минералогический состав клиноптилолитсодержащего туфа, рекомендуемого для применения в водоочистных фильтрах, должен удовлетворять следующим требованиям: содержание в туфе клиноптилолита свыше 50 % (именно клиноптилолита, а не цеолитов вообще), не более 12 % калцита и до 8-10 % монтмориллонита.

Форма порового пространства в зернистой загрузке зависит от габитуса, ограничивающего его зерна. Сравнительная характеристика кварцевого песка и дробленого клиноптилолитсодержащего туфа показывает следующее: зерна кварцевого песка имеют хорошо окатанную форму и, соответственно, округлую поверхность, а зерна дробленого туфа - угловатую форму и плоскую поверхность. Это и обуславливает различную форму порового пространства зернистой загрузки, а вместе с тем и ее фильтрующую способность, т.е. коэффициент проницаемости.

У кварцевого песка поровое пространство ограничено округлыми поверхностями, причем совокупность точек соприкосновения минимальна и имеет незначительную общую площадь. Некоторое представление о форме порового пространства загрузки из кварцевого песка дает приводимая на рис. 58 макрофотография, выполненная в Институте геологии АН Азербайджана на установке для макро-микросъемки ФМН-2.

В зернистой загрузке из дробленого клиноптилолитсодержащего туфа из-за угловатой формы его зерен и наличия плоских поверхностей форма порового пространства резко отличается, т.е. ограничена преимущественно плоскими поверхностями, ориентированными под разными углами.

На приводимой микрофотографии фракции дробленого туфа (рис.53) можно наблюдать все многообразие форм образующихся поровых пространств: треугольные, прямоугольные, щелевидные и т.д.

***) Термином «активные центры» обозначаются участки поверхности твердых тел молекулярных размеров, где проявляются силы, связывающие атомы и молекулы окружающей среды.**

****) Опыты по фильтрованию проводились в лаборатории водоснабжения и очистки воды АзНИИ водных проблем.**



Рис. 56. Адсорбция медного купороса на поверхности зернистой загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа после фильтрования воды с растворенным CuSO_4 . На поверхности видны точечные образования медного купороса. Увеличение 130 000.

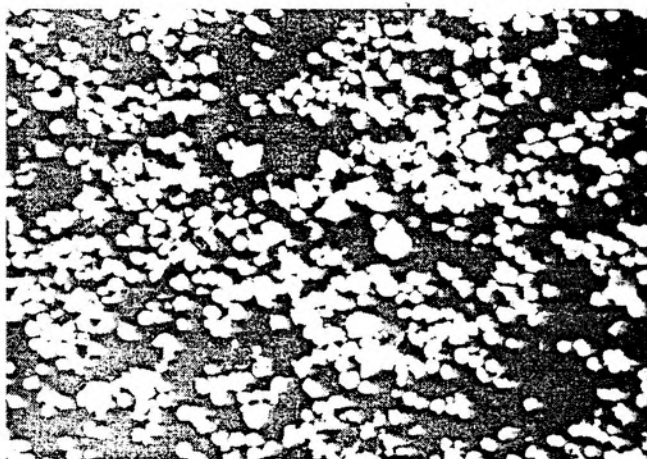


Рис. 57. Адсорбция медного купороса поверхности зернистости загрузки из клиноптилолитсодержащего туфа. Солины $\text{CuSO}_4 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ при увеличении 50 000.



Рис. 58. Зернистая загрузка фильтров для очистки воды.
Кварцевый песок. Увеличение 30000.

В отличие от зерен кварцевого песка, имеющих монокристаллическое строение, зерна дробленого туфа представляют собой агрегаты, сложенные множеством минералов.

Важным преимуществом фильтрующей загрузки из природного цеолита над кварцевым песком является существенная разница в рельефе поверхности их зерен. Изучение под электронным микроскопом поверхности зерен кварцевого песка показало, что она имеет сглаженный ультрамикрорельеф.

На электронных микрофотографиях двух разных участков поверхности зерен, увеличенных в 40000 раз (рис. 60, 61), видны очень незначительные плоские углубления размерами в основном в сотые и реже - в десятые доли мкм.

Встречающиеся на поверхности выступы имеют небольшую высоту и также сильно сглажены (рис. 62). Естественно, что поверхности с таким рельефом (учитывая к тому же округлую форму зерен) не могут тормозить перемещения с водой частиц глинистых минералов.

Резко отличающуюся картину под электронным микроскопом имеет поверхность зерен дробленого туфа. Выступающие на поверхности минералы размером до 0,5 мкм и их агрегаты до 4 мкм создают большое количество высоких уступов, по своим размерам в сотни раз превышающих отфильтрованные минералы. Движущиеся с водой тонкодисперсные частицы, сталкиваясь с такими выступами, теряют свою скорость и задерживаются ими. Значительную роль в задержании частиц должны играть углубления порядка 1-1,5 мкм (рис. 63, 64), где могут оседать потерявшие скорость частицы. Они служат своеобразным «карманом», способным накапливать большое количество тонкодисперсных минералов размером в сотые доли микрометра, которые не осаждаются в отстойных сооружениях.

Как иллюстрация к сказанному приводится одна из электронных микрофотографий (рис. 65), где видна застрявшая в таком углублении овальная частица хлорорганического соединения (гексахлоран) размером до 0,6 мкм^х).

Образованию углубления способствует присутствующий в туфах и трассах монтмориллонит, агрегаты которого, вымываясь водой из зерен, оставляют после себя пустоты. Совокупность положительных свойств фильтрующей цеолитовой загрузки, может позволить увеличить скорость фильтрования, подачу на фильтры воды большой мутности, очищение фильтруемой воды от солей, металлов и, наконец, увеличение грязеемкости фильтра.

Это предположение подтверждается ранее проведенными лабораторными исследованиями, где было указано на возможность

увеличения мутности исходной воды, подаваемой на цеолитовые фильтры, до 30-40 мг/л вместо рекомендуемых СНиП для кварцевых скорых фильтров 8-12 мг/л.

Структурная характеристика и повышенные адгезионные свойства цеолитсодержащих туфов позволяют рекомендовать их широкое использование и на фильтровальных сооружениях безреагентной очистки воды. При этом возможно увеличение скорости фильтрования и расширение метода безреагентного осветления воды фильтрованием.

Далее, скорый фильтр с цеолитовой загрузкой был использован на станции очистки воды Джейранбатанского водопровода. Содержание взвешенных веществ в исходной воде на Джейранбатанском водопроводе, по многолетним данным, колеблется в пределах 15-65 мг/л, цветность не превышает 10-15⁰.

В условиях маломутных вод эффективность первичной очистки на горизонтальных отстойниках невысокая, а в некоторых случаях за счет вводимых в исходную воду реагентов технологический процесс ухудшается, и на фильтры поступает вода с большим содержанием остаточного алюминия. Поэтому фильтры с фильтрующей загрузкой из кварцевого песка оказываются недостаточно эффективными. Расходы очищенной воды на нужды станции неоправданно повышаются.

** Опыты проводились на лабораторной колонке $d=50$ мм с загрузкой «Клайд». Содержание гексахлорана в исходной воде 0,4 мг/л, скорость фильтрования 0,5-2 м/час.*

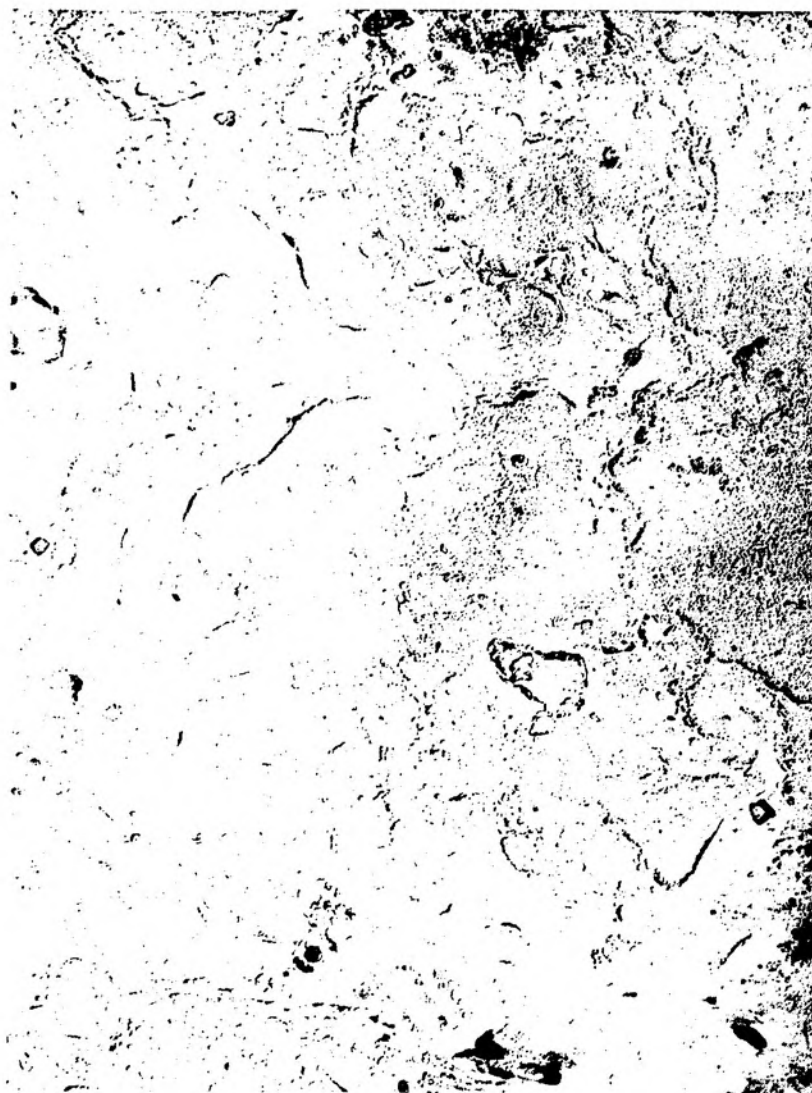


Рис. 60. Электронная микрофотография поверхности зерен кварцевого песка (реплика). Увеличение 40000.



Рис. 61. Электронная микрофотография поверхности зерен кварцевого песка (реплика). Увеличение 40000.



Рис. 62. Электронная микрофотография поверхности зерен кварцевого песка (реплика). Увеличение 40000.

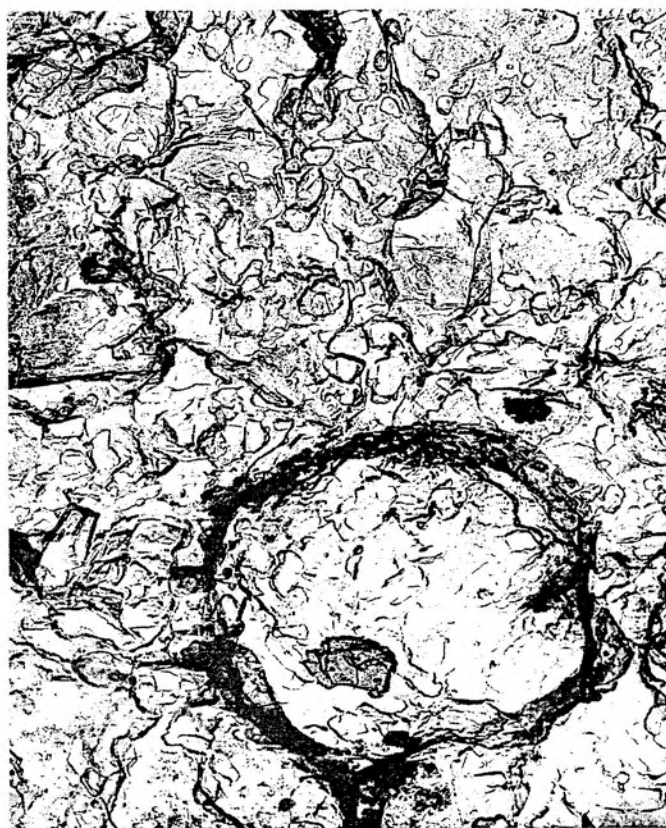


Рис. 63. Электронная микрофотография поверхности зерен фильтрующей загрузки и дробленного клиноптилолитсодержащего туфа (реплика). Увеличение 40000.

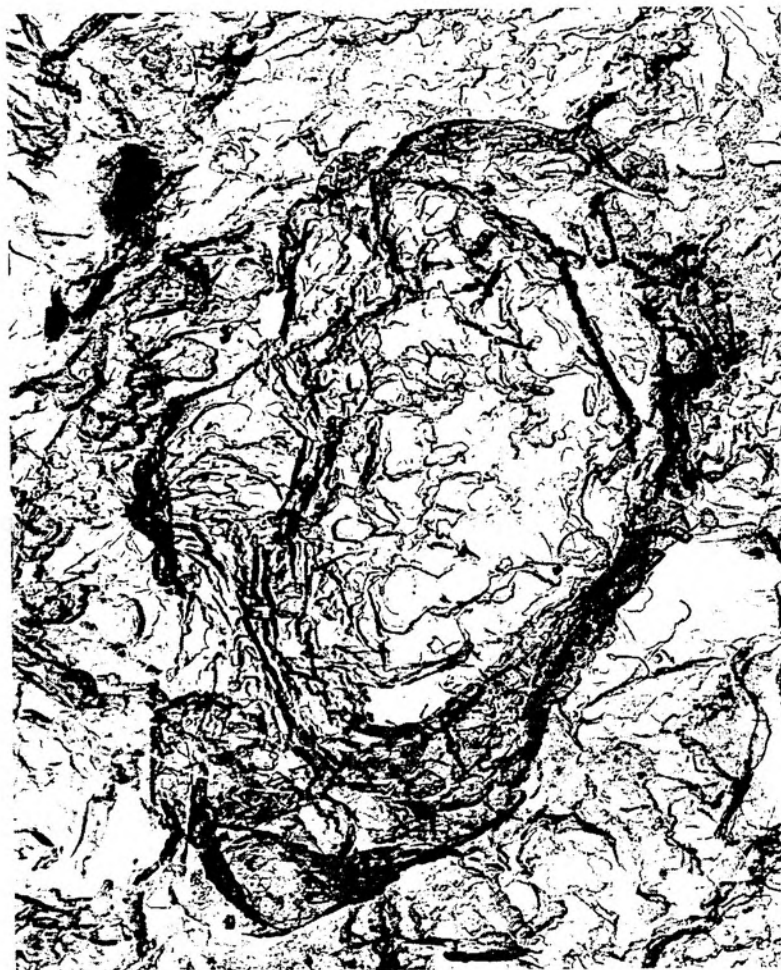


Рис. 64. Электронная микрофотография поверхности зерен фильтрующей загрузки и дробленного клиноптилолитсодержащего туфа (реплика). Увеличение 40000.



Рис. 65. Электронная микрофотография реплики поверхности зерен фильтрующей загрузки из туфа. В углублении - частицы гексахлорана овальной формы. Увеличение 40000.

Как видно из таблицы 28, расход очищенной воды на промывку фильтров 580-600 м³/час. или 7-8% от суточного расхода фильтров. Интенсивность промывки фильтров высокая – 15 л/с.м², а продолжительность – 7-8 мин.

Для интенсификации работы фильтровальных сооружений и повышения качества воды, по совместной программе АзНИИ водных проблем и службы Джейранбатанского водопровода в рамках работ по РМНТК «Цеолит», два блока фильтров были переоборудованы на фильтры с двухслойной загрузкой: кварцевый песок + цеолит. Цеолитовая загрузка была использована в качестве верхнего слоя двухслойных фильтров взамен дорогостоящей и дефицитной антрацитовой крошки.

Высота цеолитовой загрузки – 30 см, крупность фракций зерен = 1-3 мм, диаметр эквивалентного зерна 2,35 мм, коэффициент неоднородности $K=2,67$.

Испытания в промышленных условиях осуществлялись в течение 5 месяцев. За этот период мутность воды, поступающей на фильтры, колебалась в пределах 5-20 мг/л. Сравнивались данные двух скорых фильтров: с верхней загрузкой из природного цеолита «Клайд» и из антрацитовой крошки. В обоих фильтрах высота верхнего слоя 30 см.

Результаты испытаний сравниваемых скорых фильтров в промышленных условиях показали:

1. На фильтре с цеолитовой загрузкой обеспечивается устойчивый процесс очистки воды. В течение всего фильтроцикла содержание взвешенных веществ в фильтрате с цеолитовой загрузкой не превышает 0,7 мг/л, что на 1,2-1,5 раза меньше показателей фильтра с антрацитовой крошкой. Медленный рост потери напора в слое загрузки обеспечивает увеличение продолжительности фильтроцикла на фильтре с цеолитовой загрузкой в 2 раза. Это приводит к заметному уменьшению расхода промывных вод, следовательно, экономии электроэнергии.
2. На фильтре с цеолитовой загрузкой обеспечивается эффективное удаление ионов стронция и алюминия, содержание остаточного алюминия не превышает 0,27 мг/л, в то же время этот показатель в фильтре с антрацитовой крошкой доходит до 0,53 мг/л, что несколько больше допустимых санитарных норм для питьевой воды.

ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СКОРЫХ ФИЛЬТРОВ ВОДООЧИСТНОЙ СТАНЦИИ III ОЧЕРЕДИ ДЖЕЙРАНБАТАНСКОГО ВОДОПРОВОДА

п/п №	Наименование	Ед. изме- рений	Загрузка	
			Кварце- вый песок	Цеолит
1.	Производительность То же	м ³ /сек. м ³ /час.	2,47 8640	2,73 10800
2.	Производительность одного фильтра	м ³ /час.	720	900
3.	Количество фильтров	шт.	12	12
4.	Площадь одного фильтра	м ²	91,5	91,5
5.	Продолжительность работы станции в теч. сут.	час.	24	24
6.	Расчетная форма фильтрации при нормальном режиме	м/час.	8	10,0
7.	Расчетная скорость фильтра- ции при форсир. режиме	м/час.	9	10,9
8.	Интенсивность промывки	л/с.м ²	15	15
9.	Продолжительность промывки	мин.	7-8	6
10.	Расход воды на одну промывку	м ³	580-600	500
11.	Загрузка фильтра А) поддерживающий слой гравия с крупностью существ. 40+60 10+20 2+5 5+10 10+20 20+40 Всего: Б) фильтрующий слой кварцевого песка с крупностью 0,5 +1,2 мм - слой антрацитовой крошки с крупностью 0,8+1,2 мм - слой цеолита с крупностью 1,0 +3,5	мм мм мм мм мм мм мм мм мм мм	150 100 50 50 100 350 800 500 500 -	50 100 100 150 150 550 600 - 300
12.	Продолжительность фильтроцикла	час	24	24

3. Грязеемкость фильтров с цеолитовой загрузкой составляет 6-8 кг/м², а на обычных фильтрах этот показатель не превышает 3 кг/м².
4. Использование цеолитовой загрузки позволило увеличить производительность фильтра на 25 %, сэкономить воду для промывки одного фильтра - более 54000 м³ в год, увеличить производительность водоочистного блока на 1576800 м³ в год.

Учитывая положительный опыт использования цеолитовой загрузки на станции очистки воды, осуществляется переоборудование скорых фильтров по программе внедрения новой техники и прогрессивной технологии.

Высоко оценивая результаты испытаний ОПУ, экспертная комиссия приняла развернутое постановление о необходимости продолжения строительства станции очистки воды Сабирабадского группового водопровода по новой технологии очистки высокоомутных вод. Предусмотрено довести ее производительность до 50 тыс. м³/сут. и организовать предприятие по добыче, подготовке и поставке фильтрующей загрузки из природного цеолита - клиноптилолита с Айдагского месторождения Азербайджанской Республики с целью широкого использования указанного природного сырья в технологических процессах очистки природных и сточных вод.

В весьма короткий срок при ПО «Азсельхозводопроводстрой» ГУ «Союзглавсельхозводоснабжение» было организовано дробильно-сортировочное хозяйство, которое обеспечило потребность Сабирабадского группового водопровода, и в 1981 г. был введен в эксплуатацию крупнейший в республике Сабирабадский и Саатлинский групповой водопровод производительностью 50 тыс. м³/сут.

Этим же объединением в 1981 г. были введены в эксплуатацию водоочистные сооружения Кейбеликендского водопровода и водопровода в Нагорном Карабахе. Производительность водоочистных сооружений - 8 тыс. м³/сут. В скорых фильтрах использовалась загрузка из цеолита типа клиноптилолит крупностью зерен 0,5-5 мм.

Ввод Сабирабадского и Кейбеликендского водопроводов в эксплуатацию явился знаменательным социально-экономическим событием в жизни населения этих районов, мощным стимулом для всестороннего развития сельскохозяйственного производства и животноводства.

Планировалось проектирование и строительство Сальяно-Астариного, Лянкяранского и Ширванского групповых водопроводов сельскохозяйственного назначения, второй очереди Кура-Абшеронского водопровода и ряда других локальных водопроводов

производительностью более 850 тыс. куб. м в сутки. Только для этих водопроводов потребность в цеолитовой фильтрующей загрузке составит порядка 200000 куб. м, а годовая минимальная потребность в фильтрующей загрузке составит 25000 куб. м.

Перспективным является использование цеолита в технологических процессах очистки промышленных сточных вод, доочистки сточных вод систем водоотведения населенных пунктов, городов и особенно промышленных предприятий.

Использование фильтрующей загрузки из природного цеолита позволяет обеспечить высокоэффективную очистку природных вод и доочистку сточных вод, помимо этого достигаются высокие технико-экономические показатели.

4.4. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

В период чрезвычайных ситуаций возникает необходимость очистки, обезвреживания и обеззараживания поверхностных природных вод рек, озер, каналов, колодцев и др.

Как известно, на территории Азербайджанской Республики в сельских населенных пунктах проживает более 36 % населения, которое использует неочищенную воду, а 17-18 % населения использует водопроводную воду, которая очищается в специализированных водоочистных установках, где в качестве фильтрующего материала используют кварцевый песок, гранодиорит и другие инертные по отношению к радионуклидам фильтрующие материалы [79].

В работе [106] доказана большая перспективность применения природных сорбентов для очистки воды от взвешенных частиц, плавающей и диспергированной нефти и нефтепродуктов, неионогенных и катионных поверхностно-активных веществ, пестицидов, красителей, ионов тяжелых металлов аммония, радиоактивных элементов Sr, Cs, Rb, K и др.

Загрязнение поверхностных водоемов происходит и в мирное время - в результате эксплуатации крупных ТЭЦ и ГРЭС, во время испытательных ядерных взрывов, аварий на АЭС и предприятиях по переработке и хранению радиоактивных отходов и т.д.

Дезактивация зараженных вод в мирное и особенно в военное время является весьма сложной задачей. Анализ литературных данных по дезактивации зараженных радионуклидами вод показал, что для этих целей в основном используются специально синтезированные

высокоселективные цеолитовые сорбенты с очень высокой катионообменной способностью [61].

Более 40 % вырабатываемых в бывшем СССР синтетическим путем цеолитов использовались для дезактивации циркуляционных и сбрасываемых атомными электростанциями и предприятиями по переработке ядерного горючего вод.

В целях защиты населения от радиоактивного заражения местными и республиканскими органами постоянно контролируется степень зараженности поверхностных вод Азербайджанской Республики.

Содержание стабильного стронция в составе подземных вод пяти районов Ширванской зоны колеблется в пределах 0,5-1,08 мг/л, а в Шеки-Загатальской зоне – не более 0,1 мг/л. В артезианских водах содержание стабильного стронция превышает 1,3 мг/л, а в родниковых водах находится в пределах $(0,69 \pm 0,23)$ мг/л. В Гянджинско-Газахской зоне концентрация стронция большая в водах артезианских скважин (0,65 мг/л), средняя – в родниковых водах (0,5-0,1 мг/л), а кягринская вода содержит ионов стабильного стронция в пределах 0,2-0,3 мг/л.

Анализ куринской воды показал, что в ней содержание ионов стабильного стронция не превышает 0,8 мг/л. Некоторые показатели и химический состав питьевой воды, отобранной в 1986 году из I и II Бакводопровода, а также Сев. Джейранбатанского и Куринского водопроводов [9], представлены в таблице 29, а на рисунке 66 показаны результаты дезактивации питьевой воды природным цеолитом и кварцевым песком.

В составе питьевой воды наиболее опасными радионуклидами являются Sr^{90} , Sr^{89} , J^{131} , Cs^{137} и Cs^{144} . Эти радионуклиды при очистке воды кварцевым песком, гранодиоритом и другими инертными фильтрующими материалами извлекаются частично в результате ассоциации с твердой фазой, а также с легкогидролизующимися радионуклидами, такими, как цирконий, ниобий, церий и др.

Исследованиями физико-химических, сорбционных, ионообменных и технологических свойств природных цеолитов Азербайджанской Республики установлено, что клиноптилолит и морденитсодержащие туфы могут быть успешно применены для очистки питьевых и сточных вод от дисперсных примесей, селективного извлечения из сточных вод ионов щелочных металлов, аммония, для обработки и удаления радионуклидов из отходов АЭС и предприятий атомной промышленности [40].

Таблица 29

**СРЕДНИЕ ДАННЫЕ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ПИТЬЕВОЙ
ВОДЫ (1986 г.)**

Показатели	Норма по ГОСТ 2874-82	I Бак- во- допро- вод	II Бак- во- допро- вод	Сев. Джей- ран- батан- ский	Ку- рин- ский
Прозрачность, (ц.е.)	20 2	30,0 0,86	30,0 0,68	30,0 1,04	25,0 1,23
Окисляемость, мг/л O_2	7	377,0 5,42	404,0 5,84	346,0 3,5	577,0 5,43
Сухой остаток, мг/л					
Общая	350	11,5	10,0	33,8	68,4
жесткость, мг.экв/л	500	86,0 83,0	94,64 71,3	124,3 44,2	224,7 68,0
Хлориды, мг/л		27,6	27,0	15,1	25,03
Сульфаты, мг/л		45,0	38,2	57,9	98,2
Кальций, мг/л	1,5	0,12	0,12	0,11	0,15
Магний, мг/л		7,67	8,12	7,95	7,96
Калий-натрий, мг/л		0,245	0,234	0,218	0,321

Используемые в процессах очистки радиоактивных питьевых и сточных вод природные минеральные ионообменники обладают рядом преимуществ перед полимерными ионообменникам: они дешевые, широко распространены в природе, устойчивы к ионизирующим источникам и имеют большую селективность к таким наиболее токсичным изотопам, как цезий-137 и стронций-90. Поглощенные ими радиоактивные загрязнения можно жестко фиксировать обжигом минералов при высоких температурах.

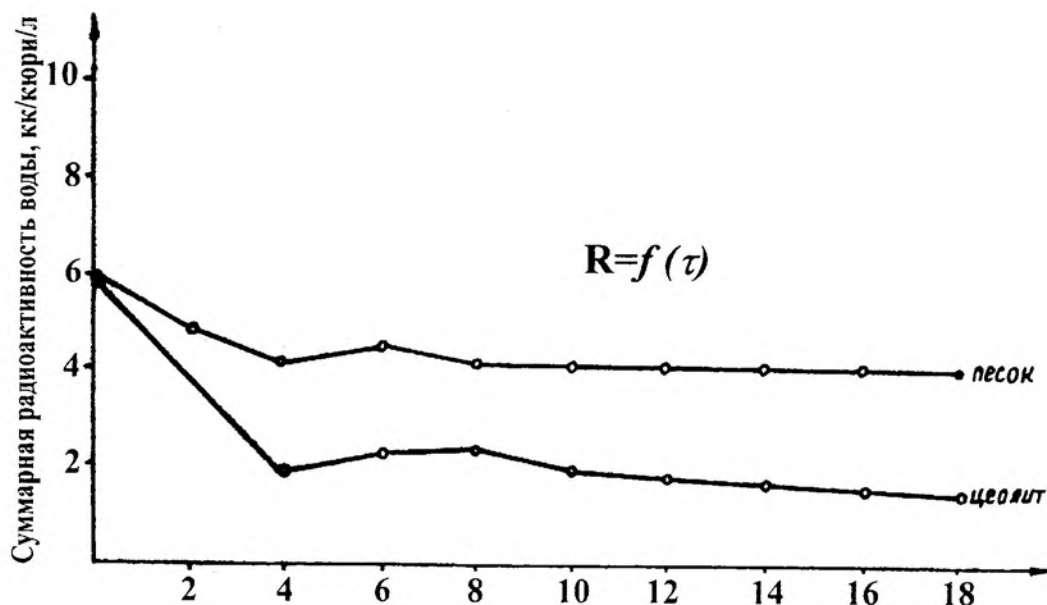


Рис. 66. Дезактивация воды с помощью песка и цеолита.

В таблице 30 приведены данные [130] по активности клиноптилолитсодержащего туфа по ионам цезия и стронция при температурах 100-800 °С.

Таблица 30

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Т°С	Цезий, мг-экв/г	Стронций, мг-экв/г
100	1,18	0,84
200	0,96	0,63
400	0,53	0,44
600	0,24	0,19
800	0,21	0,17

Как видно из таблицы, с повышением температуры обработки от 100 до 800 °С активность цеолита - клиноптилолита по цезию уменьшается примерно в 5,5 раза, а по стронцию – в 5 раз.

По данным [165] для нейтрализации 380 м³ низко активной воды требуется всего 0,7 м³ клиноптилолитсодержащей породы, чтобы снизить содержание цезия-137 и стронция -90 в ней до допустимой нормы.

В работе [164] также приведены данные по дезактивации клиноптилолитсодержащим туфом сточных вод АЭС с радиоактивностью $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-10}$ Ки/л в зависимости от общей радиоактивности изотопного состава воды.

Радиоактивные изотопы	Активность, Ки/л
¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr	$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-10}$

Автором работы [107] была разработана технология двухстадийной очистки воды Джейранбатанского озера вблизи города Баку. В качестве фильтрующего материала была использована дробленая природная клиноптилолитсодержащая порода.

Сравнительные данные по очистке воды приведены в табл. 31.

Таблица 31

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ

Микро-элементы	Исход-ный, мг/л	После очистки, мг/л		Эффект очистки, мг/л	
		Цеолит	Песок	Цеолит	Песок
Ртуть	0,82	0,34	0,8	58,5	2,5
Хром	44,0	11,08	26,8	75,0	40,0
Кобальт	0,69	0,24	0,52	65,0	25,0
Цинк	130	43,5	35,6	61,8	25
Селен	1,5	0,53	0,78	64,7	48
Стронций	890	310,0	789,0	64,2	11,3
Теллур	1,79	0,98	1,72	50,3	4,0
Барий	172,3	137,0	161,1	20,4	6,5
Церий	4,09	1,9	3,96	53,5	2,9
Железо	670,1	161,3	232,4	86,0	65,0
Марганец	44,1	44,1	43,1	26,4	2,3

Авторами этой работы были разработаны технологическая схема и технические решения для проектирования и монтажа мобильной установки для дезактивации вод в условиях децентрализованного водоснабжения. Эти установки могут быть спроектированы и для стационарного водоснабжения крупных городов и населенных пунктов. По мнению авторов, подобные установки имеют особую важность для дезактивации воды в военизированных и невоенизированных

формирования гражданской обороны населения при авариях на АЭС, для ликвидации последствий ядерного нападения противника, в случае возникновения неординарных условий в мирное время, при выходе из строя водоочистных сооружений, а также для дезактивации смывных вод, содержащих радиоактивные вещества, на пунктах специальной обработки и других пунктах по дезактивации загрязненных вод.

В заключение можно сказать, что за последнее время природные сорбенты и их различные модифицированные и обогащенные формы широко используются в процессах дезактивации питьевых и сточных вод и вытесняют синтетические ионообменники. Это связано, во-первых, с дешевизной и доступностью первых, что позволяет осуществлять их одноразовое использование; во-вторых, они обладают повышенной избирательностью к таким долгоживущим ионам, как ^{137}Cs и ^{90}Sr ; в-третьих, они устойчивы к ионизирующим излучениям и, наконец, в-четвертых, поглощенные природными сорбентами радиоактивные изотопы можно жестко фиксировать при высоких температурах.

4.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В МЕДИЦИНЕ

О возможности применения минеральных и природных сорбентов в медицине было известно до нашей эры. Основоположник античной медицины Гиппократ (400 лет до н. э.) исследовал различные минеральные и природные сорбенты для излечения труднозаживающих ран и предложил с их помощью удалять дурной запах, исходящий от язв и открытых ран. Дальнейшее многовековое развитие сорбционной техники и технологии шло в направлении применения различных природных материалов в целях очистки и умягчения питьевой воды.

Новый этап развития учения о сорбционных и ионообменных явлениях начался с появления работ шведского ученого В.В. Шееле и французского ученого А.Ф. Фонтана. Они обнаружили, что при фильтрации воды через почву калий задерживается в верхних, а натрий – в нижних слоях сорбционного слоя. Было установлено, что природная глина обладает способностью поглощать из растворов солей магний и кальций.

Первые сообщения о полезных свойствах природных цеолитов закавказских республик были опубликованы в работах [36, 66, 103-117, 122].

Было установлено, что природные клиноптилолит- и морденитсодержащие породы обладают сорбционными, ионообменными

и каталитическими свойствами, и они могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и медицине.

Известно, что организм человека нуждается более чем в 80 микро- и макроэлементах, действующих на все обменные процессы. Кроме белков, жиров, углеводов и др. органических веществ для жизнедеятельности организма необходимы и вещества неорганического происхождения.

Сбор и анализ литературного материала по использованию природных цеолитов в медицине показал, что они как в исходном состоянии, так и в сочетании с различными биологически активными веществами имеют высокую эффективность при многих заболеваниях.

Многочисленные клинические испытания и эксперименты с природными цеолитами в ПНИПКУ «ВЕНЧУР» при Санкт-Петербургском технологическом университете Российской Федерации показали, что при определенной дозировке и режиме применения они могут быть использованы при атеросклерозе, тромбозе, варикозной болезни и эндартерите, полимеризации аминокислот, остеомиелитах, остеопорозе, остеопении, иммунодефиците, ревматоидном полиартрите, экземах, крапивнице, псориазе, поллинозах, бронхиальной астме, заболеваниях печени, острых и хронических отравлениях, дерматитах, фурункулезе, лишаях, разных видах обморожения, пролежнях, долго незаживающих язвах, ранах, угрях, рожистых воспалениях, герпетической инфекции, орлигонах, подагре и других болевых синдромах.

Длительными исследованиями физико-химических, сорбционных и технологических свойств природного цеолита Айдагского месторождения установлено, что он обладает совокупностью уникальных особенностей адсорбционного обмена и катализа, содержащим в себе весь набор необходимых для нормального функционирования организма элементов в легкоусвояемой форме, таких, как калий, кальций, кремний, цинк, фосфор, медь, натрий, магний, железо и т.д. Благодаря этим свойствам цеолиты путем ионного обмена «выкачивают» из организма тяжелые металлы, ртуть, радионуклиды, нитраты и фенолы, очищая организм от шлаков.

Природный цеолит в комплексе с метионином - серосодержащей аминокислотой выпускается под фирменным названием «Цамакс-М» (ТУРФ 9197-003-42748853-98, Патент № 98117105). Этот препарат обладает широким спектром воздействия на организм, нормализует минеральный обмен, улучшает работу желудочно-кишечного тракта, восстанавливает кислотно-щелочной баланс, омолаживает и тонизирует организм. Выпускается в упаковке по 100 и 250 г. Суточная доза для взрослого человека – 10 г убраться, употребляется утром и вечером по 5 г

после еды. Передозировка никаких побочных эффектов не вызывает. Курс лечения – 24 дня. Рекомендуется принимать в зимне-весенний и осенне-зимний период. Он не токсичен и побочных осложнений не вызывает. Противопоказаний к применению нет.

Природный цеолит в комплексе с метионином оказывает положительное воздействие при остром и хроническом гастрите, колите, гастроэнтероколите, снижает воспалительные процессы, восстанавливает двигательную и пищевую функцию желудка и кишечника, а также кислотно-щелочной баланс. Он восстанавливает тонус мышечного слоя желчного пузыря и отток желчи в кишечник, снижает воспалительные процессы желчного пузыря.

Принимается при сахарном диабете, участвует в регулировании сахара в крови, активизируя выделение инсулина из поджелудочной железы, а также в жировом обмене.

При ревматоидных болезнях (артрозе, артрите, остеохондрозе позвоночника, подагре) способствует восстановлению коллагена структурного белка, который образует основу соединительной ткани костей, хрящей, сухожилий и связок, помогает легче переносить инфекционные заболевания; способствует восстановлению кератина в коже, волосах и ногтях, а также восстановительным процессам после травм, хирургических операций, длительного применения медикаментов после химио- и радиотерапии.

Под фирменным названием «Цеомакс» природный цеолит с метионином – единственный в мире препарат, который уменьшает ожирение и увеличивает мышечную массу птиц при малой их подвижности. Он способствует улучшению качества потомства животных, качества шерсти и шкуры, повышает устойчивость организма животных к различным заболеваниям (трихифитил, псориаз, демодекоз, энтеробиоз и др.).

Природная глина под фирменным названием «Ловус», употребляемая в качестве добавки к кормам животных и птиц, оказывает благоприятное воздействие на их организм, предотвращает желудочно-кишечные заболевания, снижает заболеваемость в 3-5 раз, затраты на медикаменты на 20-40 %, на корма – 5-9 %.

Наличие в составе природного цеолита более 60 массовых процентов кремния улучшает состояние нервного аппарата и стенок кровеносных сосудов, нормализует электролитный баланс, улучшает свойства крови, препятствует дальнейшему росту и коагуляции тромба и, активизируя процессы фибринолиза, способствует его уничтожению. Достигнут положительный эффект при варикозной болезни.

Сотрудники Института ветеринарной медицины Даль ГАУ, город Благовещенск, М.Г. Гамидов, И.П. Диких и др. предполагают, что порошок природного цеолита, попадая в желудок, раздражает рецепторный аппарат слизистых оболочек пищеварительного тракта, оказывая рефлекторное воздействие не только на секреторную функцию железистого аппарата, но, возможно, и на сократительную функцию желудка и кишечника. Ими было установлено, что добавка цеолита в рацион два раза в день в дозе 0,5 г на 1 кг массы тела замедляет частоту сокращений желудка в сравнении с контрольным на 30-40 % в течение первых четырех часов после вскармливания. Частота же ритмических сокращений тонкого кишечника не отличается от контрольной. Исследования состава желудочного сока при этом показали, что концентрация кислот и пепсина в нем на 30-40 % ниже, чем у контрольной группы.

Высказано мнение о том, что добавка цеолита в состав корма стимулирует увеличение напряжения секреции желудочного сока, кислоты и пепсина. Но цеолит является активным сорбентом, адсорбирует часть компонентов сока, особенно гидрофильных.

В опыте и контроле было по 8 собак, все из них в конечном счете выздоровели.

Препарат, изготовленный из природного цеолита, под фирменным названием «Литовит» обладает детоксикационными свойствами внутренней среды организма, способствует поглощению и выводу избыточного количества одних химических элементов, поступивших в организм с продуктами питания, и вводит в него элементы, поступившие с теми же продуктами в недостаточных количествах для физиологических потребностей.

Установлено, что посредством обменных процессов поддерживается необходимый минеральный гомеостаз организма. Восстановление баланса микро-макроэлементов в организме с помощью биологической добавки (БАД) типа «Литовит» обуславливает следующие эффекты:

- антианемический,
- оптимизация работы ферментов,
- десенсибилизирующее действие,
- оптимизация функций эндокринной системы,
- стимуляция регенеративных процессов,
- увеличение площади биохимических реакций в кишечнике,
- гепатопротекторный эффект,
- улучшение репродуктивной функции,
- антигипоксический эффект,

1 L - повышение стрессоустойчивости и др.

Растительный компонент, работая синергично с минеральным (цеолитом), обуславливает преимущественное воздействие того или иного вида БАД типа «Литовит» на какой-то орган или систему органов.

Один из видов БАД под фирменным названием «Нутрикон» нормализует функции кишечника, устраняет запоры, способствует выведению из кишечника токсичных продуктов обмена (после 4-6 дней приема), снижает уровень желчных пигментов, оказывает желчегонный эффект и уменьшает риск желчнокаменной болезни; препятствует усвояемости жиров, тем самым понижает уровень холестерина в крови, уменьшая при этом риск атеросклероза и инфаркта миокарда; предупреждает возникновение сахарного диабета и способствует компенсации этой патологии у больных, препятствует всасыванию из продуктов питания радиоактивных, канцерогенных и токсичных веществ: нитратов, пестицидов, гербицидов, антибиотиков и др.; способствует нормализации обмена веществ и гормонального баланса в организме.

Препарат, полученный из природного цеолита, под фирменным названием «Ловус» имеет многоцелевое назначение. Благодаря своим уникальным сорбционным и ионообменным свойствам, содержанию многих макро- и микроэлементов оказывает благоприятное действие на организм человека и животных.

«Ловус» удаляет избыток жидкости, эндокситы, вредные газы (NH_3 , CO_2 и др.), способствует профилактике заболеваний органов дыхания и пищеварения, нарушения обмена веществ, иммобилизации ферментов желудочно-кишечного тракта, повышает их активность и стабильность, что способствует лучшему усвоению питательных веществ, и др.

Способность природных цеолитов сорбировать и выводить из организма радиоактивные тяжелые металлы позволяет использовать их в кормлении животных в зоне расположения атомных станций и других предприятий, использующих радиоактивные вещества.

Препарат «Ловус» и вообще природные цеолиты почти всех месторождений бывшего Советского Союза, в т. ч. Закавказья, являются природными мелиораторами почв, позволяющими существенно повысить их плодородие, получить экологически чистые продукты, предотвратить деградацию и улучшить микробиологический состав почвы.

Природный цеолит используется в косметике при производстве геля-скраба (ТУ 9158-003-16921875-967), косметической маски «Клеопатра» (ТУ 936545-005-16925875), грязевой маски (ТУ 936545-006-16925875-98), пудры-сорбента (ТУ 2163-002-16925875-97) и косметической пудры (ТУ 9158-011-16925875-98). Все эти косметические

средства применяются для любых типов кожи, безопасно очищают, массируют ее, улучшают питание клеток, поставляя им комплекс микроэлементов – натрий, калий, магний, сульфаты, хлориды, бром, йод, ионы органических и неорганических кислот, витамины, гормоноподобные соединения, антибиотики. Они употребляются для проблемной кожи, при юношеских угрях, а также для профилактики жирной и сухой себореи.

Пудра, состоящая из окиси аммония и природного цеолита, обладает регенерирующим и тонизирующим кожу эффектом, она сорбирует с поверхности кожи излишек жира и пота, а из подлежащих слоев эпидермиса извлекает продукты метаболизма клеток, токсины и др. вредные для кожи соединения. Входящий в состав цеолитовой пудры оксид цинка (ZnO) усиливает противовоспалительные и бактерицидные свойства пудры, пчелиный воск препятствует потере влаги, а витамин А необходим для развития клеток покровного эпителия кожи. Она хорошо всасывается в кожу и делает ее гладкой и нежной. В то же время пчелиный воск обладает противомикробными свойствами по отношению к некоторым микроорганизмам, например, стафилококкам, стрептококкам и др.

Пудра, полученная на основе природного цеолита, обладает также хорошим кроющим эффектом, придает коже лица свежесть и бархатистость, защищает кожу от ультрафиолетового излучения и других неблагоприятных атмосферных воздействий. Для придания пудре цветовой гаммы используются натуральные компоненты, не обладающие раздражающими кожу действиями, например, какао и минералы.

Природные цеолиты и их модифицированные формы в виде порошка, таблеток, капсул, мазей и свечей используют почти во всех сферах медицины.

Согласно данным Украинской фармацевтической академии (Т.В. Крутских, В.И. Чутов и др.) [61], при применении природного цеолита из Закарпатья, пропитанного одним процентом метилурацила и с 30% яблочного пектина (в качестве связующего), удалось снизить язвенный индекс желудочно-кишечного тракта с 32,3 до 1,85, т.е. более чем в 7 раз. В качестве связующего были использованы картофельный крахмал от 5 до 35 % и активный компонент метилурацила от 0,1 до 5 %. В этом случае также были получены положительные результаты. Язвенный индекс желудочно-кишечного тракта в этом случае снизился с 32,3 до 3,24, т.е. почти в 10 раз. По нашему мнению, добавка в состав цеолита до 30% яблочного пектина или картофельного крахмала хотя и не влияет отрицательно на терапевтический эффект лекарственного препарата под условным названием «Грацем», изготовленного в виде таблеток, но

значительно повышает его себестоимость. Можно было бы просто до 1% метилуроцила адсорбировать цеолитом и приготовить препарат в виде порошка в желатиновых капсулах или же в виде таблеток без связующего.

Метилурацил – белый кристаллический порошок без запаха, широко применяется в медицинской практике для лечения алиментарнотоксической алейкии, хронических бензольных отравлений, лейкемии и др.; вяло заживающих ран, ожогов, переломов костей, язвенных болезней желудка и желудочно-кишечного тракта, хронических гастритов, гепатитов и панкреатитов.

В начале 70-х годов XX столетия в Азербайджанской Республике были открыты крупные и уникальные месторождения природных цеолитов. В ходе многолетних исследовательских работ было установлено, что природные цеолиты Айдагского месторождения обладают совокупностью уникальных свойств избирательной адсорбции, ионообменника и катализатора. Они содержат в себе весь набор макро- и микроэлементов в легкоусвояемой форме, необходимых для нормального обмена веществ в организме, таких, как калий, кальций, кремний, фосфор, натрий, магний, железо и т.д.

Эти качества природных цеолитов позволили использовать их в процессах детоксикации организма методами гемо- и иммуносорбции. За короткое время во многих странах мира: в США (профессор Д.П. Балинт), в Москве (академик Ю.М. Лопухин), в Киеве (академик В.В. Стрелко, профессор Н.П. Метальников), в Баку (академик М.Д. Джавад-заде, кандидаты медицинских наук А.С. Рагимов, Н.Р. Велиева и др.) созданы и успешно функционируют специализированные научные центры, оборудованные системами экстренной очистки крови и плазмы гемо- и иммуносорбентами, которые позволили значительно сократить количество летальных исходов, особенно среди детей.

Статистические данные этих центров показывают, что изо дня в день растет потребность в аппаратах для очистки крови при острых отравлениях организма экзо- и эндогенными ядами.

Имеются положительные результаты лечения гемо- и иммуносорбцией некоторых форм бронхиальной астмы, многих заболеваний печени, перитонита, сепсиса, аллергических заболеваний, разнообразных поражений кровеносных сосудов, атеросклероза, почечной и печеночной недостаточности и др. Эффективен этот метод при выведении из состояния комы.

В настоящее время почти все исследователи, работающие в области эфферентной медицины, считают первоочередной задачей создание сверхселективных и совместимых с кровью гемо- и иммуносорбентов,

обеспечивающих сохранность форменных элементов крови. Перспективность же исследований по удалению из биологических жидкостей экзо- и эндогенных ядов, вирусов, бактерий и других токсинов не нуждается в доказательстве [376].

В Азербайджанской Республике имеется реальная возможность создания производства совместимых с кровью высокоэффективных гемо- и иммуносорбентов растительного происхождения

За последние годы на базе местного сырья нами синтезированы высокоселективные сорбенты для выделения из сложных жидких смесей особо чистых парафиновых углеводородов нормального строения для производства витаминно-белковых концентратов (БВК) и поверхностнослойный сорбент для селективного удаления сернистых соединений (RSH , H_2S , COS , CS_2 и др.) [23,24]. Получены также образцы высокоселективных углеродных адсорбентов растительного происхождения медицинского назначения.

Установлено, что полученные сорбенты относятся к группе поливалентных физико-химических антидотов и отличаются от аналогичных гемосорбентов высокой поглотительной способностью, пролонгированным действием, химической чистотой, полной инертностью и нерастворимостью при контакте с биологическими жидкостями. По данным Института сорбции и проблем эндозоологии (г. Киев), углеродные гемосорбенты растительного происхождения могут быть использованы при:

- острых хронических экзогенных интоксикациях ядами органической и неорганической природы;
- отравлениях алкалоидами, гликозидами и наркотическими препаратами;
- эндогенных интоксикациях;
- острой и хронической печеночно-почечной недостаточности;
- билиарном и портальном циррозах печени;
- абтурационной желтухе, вирусном гепатите;
- гиперхолестеринемии, аллергиях различной этиологии;
- астме и ожоговом токсикозе;
- химиолучевой терапии рака;
- токсикозе беременных;
- ишемической болезни сердца и стенокардии тяжелого течения.

Следующим этапом развития эфферентной медицины является создание селективных и совместимых с кровью иммуносорбентов, представляющих собой фиксированный на инертной матрице в качестве аффинного лиганда антиген или антитела. При контакте с кровью или плазмой крови фиксированный на поверхности инертного носителя

антиген селективно связывает находящиеся в ней соответствующие антитела. Специфичность взаимодействия антигена и антитела чрезвычайно высока и реализуется на уровне соответствия активных фрагментов молекулы антигена определенным участкам макромолекулы антитела, входящей в него как ключ в замок.

В настоящее время имеются апробированные методы получения антитела практически против любого соединения, которое подлежит удалению из биологической среды. Как было отмечено выше, полученные при этом иммуносорбенты должны быть совместимыми с кровью или с другой биологической жидкостью, не обладать токсичностью, пирогенностью, иметь достаточно высокую механическую прочность, позволяющую исключить опасность эмболии микрочастицами, содержать биологически активные вещества и выдерживать стерилизацию стандартными методами. Она определяет гидродинамический режим в экстракорпоральной колонке при перфузии биологических жидкостей.

В качестве носителей для связывания биологически активных веществ могут быть использованы активные угли типа СКТ, СКН, ИГИ, различные силикатные и алюмосиликатные сорбенты, а также специальные формы природных цеолитов. Для синтеза иммуносорбентов широко используются носители на базе агарозного гранулированного геля. Агароза, представляющая собой высокомолекулярный полисахарид, способна к гелеобразованию за счет физической сшивки полимерных цепей водородными связями. Такие гели устойчивы в широком интервале значений pH, в нейтральной среде, способны выдерживать стерилизацию в автоклавах [37].

В нашей республике имеется возможность использовать для этих целей гранулированные макропористые носители на базе сополимеров стирола и дивинилбензола, которые имеют незначительную набухаемость и высокую механическую прочность. Для данного класса полимеров имеется целый ряд эффективных способов введения реакционноспособных групп разнообразного химического строения. Это дает возможность успешно применять колоночный вариант экстракорпоральной детоксикации организма.

В целях синтеза иммуносорбентов хорошие перспективы имеют пористые кремнеземы. Они имеют высокую механическую прочность, возможность плавного регулирования пористой структуры. Для производства этого сорбента в нашей республике имеются практически неисчерпаемые запасы сырья.

Целенаправленное регулирование пористой структуры подобных сорбентов открывает широкие возможности для ковалентного связывания белковой составляющей практически с любой молекулярной массой.

Выбор типа связывания в каждом конкретном случае определяется максимальным сохранением активности антитела или же антигена, доступностью их активных центров, величиной специфической емкости, а также стабильностью связи в условиях высокой ферментативной и элюирующей способности негативных биологических сред.

Проведенными исследованиями установлено, что центрованный сополимер 3-фторстирола метакриловой кислоты и дивинилбензола может связать от 100 до 300 мг/г альбумина. При сшивке 1% дивинилбензола указанный сорбент фиксирует 311 мг/г белка, а при сшивке 10% дивинилбензола связывается всего 111 мг/г.

В настоящее время возможно получение антител практически против любых веществ, в том числе не обладающих антигенными свойствами. Однако серьезным препятствием к широкому применению иммуносорбентов, содержащих антиген, является эффект специфической сорбции тромбоцитов, моноцитов, гранулоцитов, мембрана которых содержит рецепторы к Fc-фрагменту иммуноглобулинов, гранулоцитов и комплекту. Было выявлено, что контакт сорбированных тромбоцитов с активной чужеродной поверхностью сорбента приводит к их разрушению и образованию тромба в экстракорпоральной системе. В этом случае целесообразно использование иммобилизованных на носителе антител.

В настоящее время имеются сверхселективные и совместимые с кровью сорбенты, иммобилизованные инсулином, ацетилхолиновым рецептором, почечным антигеном, ДНК, антителом против опухолевых антигенов и др. для лечения больных сахарным диабетом, миастенией, системной красной волчанкой, раком толстой кишки и т.д.

В настоящее время за рубежом и у нас имеются значительные технологические трудности, связанные с получением, выделением и очисткой антител, и этим обусловлена их очень высокая стоимость, достигающая нескольких тысяч долларов за 1 г. В связи с этим перед исследователями, работающими в области эфферентной медицины, стоят проблемы, связанные с поиском других природных и синтетических веществ, способных связывать патологические белки.

Ю.М. Лопухин и др. показали, что сорбент, иммобилизованный протеином А, эффективно выводит из крови и плазмы иммуноглобулины класса LgG [67, 66].

Б. Чарлтон выявил возможность связывания иммуноглобулинов класса LgG с иммобилизованным конкавалином А-гемагглюминирующий металлопротеином растительного происхождения.

Реальным шагом в этом направлении стала разработка иммуносорбентов с иммобилизованными на сополимере

диметакрилового эфира пентаэритрита и глицин метакрилата фенилalaniном или триптофаном. [30]

Иммуносорбент подобного типа в производстве и стерилизации не вызывает аллергических реакций.

В настоящее время работы в области синтеза и применения сверхселективных и совместимых с кровью иммуносорбентов ведутся во Всероссийском клиническом центре АН РФ.

Исследования последних лет показали, что проведение иммуносорбции с использованием колонок, содержащих моноспецифические антитела против ЛПНП человека, приводит не только к нормализации показателей липидного обмена, но и снижению адгезивности и агрегационной способности тромбоцитов у этих больных.

Х.А. Хашимовым [120] выявлено, что плазма крови больной, страдающей наследственной формой гиперхолестеринемии, после проведения иммунофореза обладает антиатерогенными свойствами.

При синтезе эффективного иммуносорбента для лечения отравлений препаратами наперстянки предпринята попытка использования микросферических гранул поликролеина, на которых фиксированы антитела против дигоксина. Для подобных целей считаем возможным использование алюмосиликатных природных микросферических цеолитных сорбентов с более высокой связывающей способностью.

В качестве примера использования силикатных сорбентов (носителя) для синтеза иммуносорбентов можно показать протеиновый иммуносорбент, полученный под научным руководством Д.П. Балинта [139]. Связывали очищенный протеин А с силикатной матрицей, которая была модифицирована путем введения в ее структуру amino- или карбоксильных групп. Процесс иммобилизации проходил в присутствии карбодиимида при $pH \approx 3,3-4,5$. Синтезированный таким образом иммуносорбент показал высокую сорбционную активность при удалении из плазмы крови больных саркомой КАПОШИ и СПИД иммуноглобулинов класса LgG.

Не менее перспективным направлением в этой области является использование карбоксилсодержащего катионита - амберлита для селективной сорбции антигена гепатита В из крови или плазмы.

Формирование ассортимента совместимых с кровью селективных гемо- и иммуносорбентов позволит создать на их основе разнообразные композиции для выведения из организма определенного набора целевых компонентов, накапливающихся при конкретном заболевании, с учетом биохимического обследования.

Повышение совместимости с кровью, селективности и емкости гемо- и иммуносорбентов, регулирование скорости сорбции и оптимизация сорбционного процесса дадут возможность создать малогабаритные детоксицирующие устройства, способные работать в течение длительного времени как в стационарном, так и в непрерывном режимах. [84, 159, 160]

Это новое перспективное научное направление, сформировавшееся на стыке физической, аналитической, органической и неорганической, а также биологической химии, медицины, биологии и прикладной математики, требует выполнения ряда последовательных операций, а именно:

- решение технологических аспектов получения на базе местного сырья гемо-, энтеро-, иммуносорбентов нового поколения; оно включает разработку оптимальных способов синтеза сорбентов, их глубокую очистку, обеспечение необходимых физико-химических свойств, придание несовместимости и апригенности, а также соблюдение условий стерилизации;

- создание производства полимерных сорбентов, содержащих синтетические группы, обеспечивающие селективное извлечение иммуноглобулинов, иммунных комплексов и антигенов;

- создание гемо- и иммуносорбентов, способных к реализации реакций окисления-восстановления непосредственно в организме человека с целью получения новых систем детоксикации;

- развитие научных основ новых сфер применения селективных гемо- и энтеросорбентов для целей аппликационной сорбции, энтеро-, плазмо- и лимфосорбции;

- повышение эффективности работы сорбентов с использованием физических методов воздействия, таких, как положительное, отрицательное и магнитное поле, ультразвук, лазерное облучение, электротермическое воздействие и др.;

- разработка простых и эффективных методов контроля обработки гемо- и иммуносорбентов, выявление патологических компонентов, подлежащих удалению из состава биологических жидкостей при конкретных заболеваниях, а также адекватных методов стерилизации гемо- и иммуносорбентов медицинского назначения в условиях клиники;

- рассмотреть возможность производства индивидуальных сорбционных фильтров на основе природных и углеродных адсорбентов растительного происхождения для очистки питьевых вод до санитарно-гигиенических норм.

Указанный выше неполный перечень работ как в научном, так и в практическом плане настоятельно требует концентрации усилий

исследователей-токсикоферментологов с тем, чтобы в возможно короткий срок обеспечить внедрение законченных и уже имеющихся разработок.

В заключение следует отметить, что сочетание селективной целенаправленной сорбции, гемозэкстракции, электрохимического окисления водонерастворимых метабелитов в водорастворимые и другие физические методы воздействия открывают новые перспективы для создания уникальных по своим возможностям, легко приспособляемых к конкретным патологиям устройств, приближающихся по своей эффективности к реальным детоксицирующим системам человека.

4.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ, ЖИВОТНОВОДСТВЕ И ПТИЦЕВОДСТВЕ

По данным японских специалистов, природные цеолиты используются в сельском хозяйстве для кондиционирования почвы с целью увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, для удаления неприятного запаха от экскрементов животных, хранения кормов без порчи. Включение их в рацион домашней птицы способствует увеличению яйценоскости и повышению качества яиц. При добавке клиноптилолитсодержащего туфа в питательный рацион цыплят и поросят в количестве 5-6 % наблюдается увеличение их живого веса от 9 до 16 %.

Мелкодробленый природный цеолит применяется при уборке помещений ферм (без воды), что приводит к практическому устранению дурного запаха; затем природный цеолит с поглощенными им экскрементами используется в качестве удобрения.

Внесение в почву минеральных удобрений вместе с природными цеолитами приносит двойную выгоду: во-первых, обеспечивает длительность действия внесенного удобрения, во-вторых, удобрение, адсорбированное на цеолите, не вымывается под действием сточных вод. Результаты проведенных опытов показали, что применение клиноптилолитсодержащих туфов для кондиционирования почвы ведет к увеличению урожайности пшеницы на 13-15 %, риса на 2-7 %, моркови на 13-14 %, яблок на 10-28 %, картофеля на 30 %, томатов на 20 %, ячменя более чем на 50 %. Повышение урожайности сельскохозяйственных культур связано с увеличением эффективности действия удобрений за счет длительного удерживания полезных компонентов в воде и в почве, а также нейтрализации кислых почв и аккумуляции влаги в почве под действием сорбционных сил.

При внесении в почву аммонийной формы природного цеолита наблюдается увеличение содержания белка в зерне почти в два раза,

причем значительно улучшается всхожесть семян и повышается устойчивость растений к заболеваниям.

Ниже даны некоторые рекомендации по применению природных цеолитов месторождений Азербайджана в сельском хозяйстве.

Тепличное хозяйство. Введение цеолитов в почву повышает урожайность сельскохозяйственных культур, сохраняет влагу, сорбирует аммоний и калий, предотвращает заболевания корней растений, обогащает почву микроэлементами. Вносится цеолит в почву теплицы слоем толщиной 25-30 см (с учетом последующей усадки 25-30%). Цеолит употребляется в качестве компонента питательной среды в следующих соотношениях:

цеолит – 60 %,	навоз – 20 %,	торф – 20 %,
цеолит – 60 %,	навоз – 30 %,	опилки – 10 %.

Применение цеолита в тепличном хозяйстве повышает урожайность от 20 до 100 % в зависимости от разновидности и типа растений. Например, урожай помидоров и огурцов в парниках увеличивается на 20-25 %. Клубника на цеолитизированном грунте созревает на две недели раньше обычного и дает более высокие урожаи. В помидорах и клубнике содержание витамина С увеличивается на 30 %.

Цеолитная питательная среда особенно хорошо влияет на все разновидности тюльпанов.

Для отдельных культур готовятся разные субстраты. Количество основных питательных веществ на 1 м² (при толщине слоя 20 см) составляет: азот - от 0,10 до 0,84 кг, Р₂О₅ 0,5-0,9 кг, К₂О – 1,2-2,0 кг, СаО - 0,7-0,9 кг и MgO – 0,03-0,5 кг. На каждый 1 м² наносится 200 кг субстрата, в результате чего формируется слой толщиной 20 см. Для изоляции субстрата перед его насыпкой почву необходимо покрыть полиэтиленовой пленкой. За время вегетации растений проводится орошение водой.

При сохранении агротехнических правил это приводит к повышению урожайности моркови на 63 %, баклажан на 55 %, пшеницы на 15 %, яблок на 28 %, кукурузы на 10 %, риса на 35-45 %, помидоров и перца на 33 %.

Цеолиты способствуют длительному удерживанию удобрений на сельскохозяйственных площадях, что повышает эффективность действия удобрений. До внесения в почву цеолита землю хорошо взрыхляют, а потом на 100 м² вносят 1 т цеолита.

Под бахчевые культуры (арбузы, дыни, огурцы, томаты, баклажаны, перец, белокачанная капуста и др.) природный цеолит в количестве 1000 кг на га вносится под основную вспашку совместно с установленной нормой органических и минеральных удобрений.

Потребность зерновых культур во влаге возрастает по мере их роста и развития, достигая максимума в период кущения, колошения и перед наливом зерна. В менее обеспеченных влагой условиях богара внесение природного цеолита является одним из эффективных способов покрытия создавшегося дефицита влаги в корнеобитаемой толще, накопления питательных элементов, создания нормальных условий для корневой системы и увеличения урожайности зерновых культур. Природный цеолит из расчета 5-10 т на га вносится под основную вспашку совместно с минеральными удобрениями. Внесение дозы удобрений по азоту, фосфору и калию составляет 25, 60 и 80 % от годовой нормы соответственно. Остальная доза вносится весной в фазе кущения перед боронованием.

При внесении природного цеолита в богарном земледелии желательно применять его в первую очередь на необеспеченном богаре.

Под хлопчатник. Образование корки на почве представляет собой явление, широко распространенное в условиях орошаемого земледелия, особенно в Ширванской степи. Оно выражается в сильном уплотнении почвы, иногда на глубину пахотного и даже подпахотного слоя, что нередко приводит к значительному снижению урожая возделываемых культур, особенно это относится к хлопчатнику. Поэтому меры по предупреждению образования корки и уменьшению ее твердости являются главным условием увеличения урожайности хлопчатника.

В этой связи применение природного цеолита может оказать эффективное воздействие на предупреждение процесса коркообразования, так как при этом, благодаря водоудерживающей способности цеолита, создается запас воды в почве и на ее поверхности после высыхания уже не может образоваться твердая корка, что также сохраняет структуру почвы от разрушения водой.

Природный цеолит в количестве 5-10 т на га может быть внесен по-разному, в зависимости от задачи. Когда цеолит предназначен для улучшения пахотного слоя, желательно половину нормы его вносить при подготовке почвы к посеву под основную вспашку, а другую половину вносить в почву непосредственно после внесения минеральных удобрений перед посевом хлопчатника.

Предпочтительным считается способ, когда достигается равномерное перемешивание внесенного цеолита с пахотным горизонтом почвы.

В целях предотвращения коркообразования на почве желательно 50 % нормы цеолита вносить под основную вспашку или непосредственно после внесения минеральных удобрений перед посевом. Остальную дозу

следует разбрасывать с помощью навесных машин в качестве мульчи после посева хлопчатника или же после получения нормальных всходов.

Под виноградники. В условиях нашей республики не везде почвы удовлетворяют требованиям, необходимым для развития виноградарства. Для улучшения свойств почв и создания благоприятных условий для виноградных насаждений наиболее эффективным приемом является использование различных почвоулучшателей.

Внесение природного цеолита создает возможности для более эффективного использования элементов минерального питания, что улучшает водный режим растений, усиливает рост, развитие, устраняет хлороз, повышает урожайность насаждений.

При посадке новых виноградников, для создания здоровых полноценных насаждений, природный цеолит в количестве 5-10 т на га следует вносить совместно с минеральными удобрениями под плантажную вспашку.

В условиях плодоносных виноградников почвоулучшатель перед обработкой почвы осенью разбрасывают в соответствии с рекомендациями агрохимслужбы, а предусмотренную норму минеральных удобрений (допускается также их перемешивание) поздней осенью при вспашке вносят в почву.

Природный цеолит вместе с минеральными удобрениями желательно заделывать глубоко в зону распространения основной массы деятельных корней виноградников (25-35 см).

На широкорядных виноградных насаждениях природный цеолит, также как и минеральные удобрения, вносят с помощью навесных машин типа РПВН-2,5 и ПРВН-1,5.

На узкорядных виноградных насаждениях почвоулучшатель разбрасывают в междурядьях под осеннюю вспашку и перекопку почвы.

В отличие от внесения минеральных удобрений, рекомендуемую дозу почвоулучшателя (5-10 т на га) можно вносить разом или же дробно ежегодно.

Под картофель. Производство картофеля в республике не полностью удовлетворяет потребности населения. В основном это происходит из-за крайне низкой урожайности, что связано с предъявлением этой культурой большого требования к плодородию почвы, ее водно-воздушному и пищевому режиму. Картофель обладает относительно слаборазвитой корневой системой и в первый период роста плохо усваивает труднорастворимые питательные вещества из почвы.

Картофель хорошо отзывается на внесение навоза на всех почвах и, как показывают исследования, получение наиболее высокой прибавки

урожаю может обеспечить совместное внесение природного цеолита и навоза, так как при этом уменьшается интенсивность процесса нитрификации аммиачного азота, освобождающегося при минерализации органических удобрений, и большее его количество используется растениями.

При совместном внесении навоза и природного цеолита жиже-разбрасывателем вносят на поверхность почвы принятую для конкретных условий норму навоза, а на его поверхность равномерно разбрасывают с помощью навесных машин почвоулучшатель в количестве 5 т на га и одновременно заделывают на одинаковую глубину осенью под зяблевую вспашку. Минеральные удобрения можно вносить под вспашку или предпосевную культивацию.

Если навоз под картофель не вносится, то с природным цеолитом следует применять полное минеральное удобрение. В этом случае половинную дозу рекомендуемого (5-10 т на га) почвоулучшателя целесообразно вносить осенью перед вспашкой на зябь, после чего вносят в принятой форме суперфосфат. Остальное количество почвоулучшателя, фосфорных, также как азотных и калийных удобрений, следует вносить перед посадкой.

Под многолетние травы. Совместное внесение природного цеолита и органических удобрений (навоз крупного рогатого скота, птичий помет, навоз свиной) под люцерну улучшает почвенное питание растений, в результате чего увеличивается урожай зеленой массы и сена люцерны на 18 %.

Почвоулучшатель вносится перед посевом люцерны совместно с минеральными и органическими удобрениями.

Диетическая добавка к кормам животных. Введение в корм природного цеолита приводит к значительному повышению эффективности питания и увеличению живой массы животных; обеспечивает сохранность поголовья и увеличение его продуктивности; предотвращает заболевание органов пищеварения животных, а также плесневение кормов в процессе их хранения; способствует сокращению расхода кормов, служит дезодорантом.

При кормлении молодняка крупного рогатого скота комбикормами с содержанием 5, 8, 10 % цеолита среднесуточный прирост живой массы составляет 25, 30 и 40 гр. соответственно, а расход кормовых единиц на получение каждого килограмма прироста сокращается на 0,4; 0,6; 0,7 кг.

При кормлении молочных коров увеличиваются надой молока на 1,4 %, жирность молока на 0,1-0,2 %. Повышается живая масса полученного приплода в 4-месячном возрасте на 1,04-1,38 кг.

Применение 3-5 % цеолита в кормлении поросят дает среднесуточный прирост живой массы на 9,5 и 16 % больше, а расход кормовых единиц на каждый кг прироста уменьшается на 11,8 и 10,8 %.

У откормочных свиней, получивших комбикорма с содержанием 5 и 8 % цеолита, среднесуточный прирост живой массы на 6,2 и 9,3 % больше, а расход кормовых единиц на единицу прироста на 9,3 и 9,9 % меньше. Кроме этого, цеолитовая подкормка улучшает сортность свинины из-за повышения содержания мяса и снижения сальности.

В кормлении животных употребляется цеолит с размерами гранул 0,2-1,0 мм. Вводят его в состав корма в количестве 3, 5, 8 и 10 % в зависимости от вида и возраста животных. После внесения цеолита корм тщательно перемешивают, чтобы равномерно распределить цеолит по всей его массе.

Подстилки на птицеводческих фермах. Клиноптилолит применяется для дезодорации помещений, так как он хорошо поглощает влагу, аммиак и некоторые другие вещества.

Накопление колоссального количества животных экскрементов, продуцируемых ежедневно на фермах и пастбищах, создает большую проблему для охраны окружающей среды и здоровья людей.

В то же время экскременты являются ценным источником удобрений. Птичий помет является хорошим органическим удобрением, но применение его возможно лишь после долгого хранения (2-3 года) в навозохранилище для «созревания».

Высококремнистый природный цеолит используется на птицефабриках в качестве одного из компонентов подстилов, который уменьшает неприятный запах, поглощает влагу экскрементов и позволяет использовать птичий помет без предварительной выдержки в навозохранилищах. Употребление его с птичьим пометом в качестве удобрения оказывает пролонгирующее действие; вносят цеолит на поверхность почвы специальным разбрасывателем.

Цеолит в качестве подстилочного материала птичника используется из расчета 3-4 кг на 1 м².

Распыление цеолита на поверхности помета, накопленного на пометных противнях, производят каждые три дня из расчета 150 г/м².

Смешивание цеолита с накопленным в помехранилище пометом производится в пропорции 200 г цеолита на 1 кг помета; нанесение на поверхность хранившегося помета ровного слоя цеолита – из расчета 1,6 кг/м² пола.

Использование природных цеолитов Азербайджана в кормлении сельскохозяйственной птицы, изыскание и использование новых сырьевых ресурсов для производства кормов и кормовых добавок

является актуальной проблемой укрепления кормовой базы современного птицеводства.

В последнее десятилетие в нашей стране и зарубежом в значительной мере возрос интерес к природным цеолитам как кормовым добавкам. Эти минералы, благодаря своей высокой биологической активности, поступая в организм птицы, благоприятно влияют на жизненность и рост, конверсию корма и в конечном итоге повышают продуктивность при снижении себестоимости продукции.

Первые комплексные опыты по использованию природных цеолитов Азербайджана в качестве кормовой добавки в рацион кур-несушек яичного направления были начаты в 1983 году в условиях Гянджинской птицефабрики. В результате длительных опытов на разных половозрастных группах птиц и на значительном поголовье была изучена эффективность добавок этого минерала в дозах 1, 3, 4, 5 и 7 % к готовому комбикорму в измельченном виде с размером частиц 0,6-2,5 мм. Наиболее эффективной оказалась доза 3 % к рациону маточного и 5 % - товарного стада кур-несушек. Было установлено, что цеолитовые добавки способствуют укреплению и утолщению на 0,01-0,03 мм яичной скорлупы, в результате на 65 % снижается бой яиц и таким образом повышается яичная продукция несушек в среднем на 3-5 яиц в год. Эти добавки способствовали также повышению как абсолютной, так и относительной массы желтка яиц, увеличению абсолютной массы яиц на 2-3 г, повышению коэффициента рефракции желтка, улучшению индекса формы.

Положительное влияние добавок цеолитов в дозах 3 и 5 % в рацион цыплят яичного направления с 10-дневного возраста в течение 4-х месяцев было выражено в повышении сохранности на 1,5-3,0 %, увеличении темпов роста. Так, цыплята, получавшие цеолитовые добавки в 120-дневном возрасте, превосходили контрольных на 62-105 г каждый, или на 8,6 % у курочек и 12,7 % у петушков.

Последующие производственные испытания цеолитов в качестве добавок в рацион кур-несушек в дозе 5 % на более значительном поголовье (в 1984-1985 году на Гянджинской и в 1985-1986 годах на Бакинской птицефабриках) подтвердили ранее полученные положительные опытные данные. В условиях производственного опыта на Бакинской птицефабрике (Хырдалан) были достигнуты лучшие результаты: в течение 90 дней от 1000 несушек был получен ощутимый экономический эффект. На этой же птицефабрике по решению Азерптицепрома с 11 июня по 14 сентября проводились мероприятия по внедрению цеолитовых добавок в рацион кур-несушек промышленного стада одной бригады - № 4 с начальным поголовьем 121,9 тысячи. Через

95 дней при сравнении с базовыми (контрольными) показателями – 112,6 тысяч кур-несушек соседней бригады № 7 - было установлено, что за этот период, за счет существенного снижения яичного боя и повышения продуктивности, опытная бригада № 4 реализовала 5753 яйца, а контрольная № 7 – 4560, или яйценоскость 1 курицы-несушки за 95 дней соответственно составила 49,9 и 47,9 яйца.

При этом за счет экономии дефицитных комбикормов, снижения расходов корма на единицу продукции и увеличения яичной продуктивности от всего поголовья кур-несушек бригады № 4, получавших цеолитовые добавки в дозе 5 % к рациону, был достигнут большой экономический эффект.

Повторное внедрение в 1987 году на Бакинской птицефабрике мероприятий по цеолитовым добавкам в рацион кур-несушек и молодняка яичного направления в дозе 3 и 5 % вновь подтвердило их высокую экономическую эффективность.

В 1986 году были проведены опыты по применению цеолитов в кормлении цыплят-бройлеров кросса «Бройлер-6». Опыты, продолжавшиеся 2 месяца, проводились в условиях Ново-Бакинской бройлерной птицефабрики № 2 ПО «Азерптицепром». В ходе проведенных экспериментов на 30000 цыплятах-бройлерах, разделенных на 3 группы по батареям по 10000, была исследована на фоне контрольной группы эффективность 3- и 5-процентных добавок природного клиноптилолита Айдагского месторождения. Из двух испытанных доз эффективной оказалась 5 %-ная добавка. При таких добавках клиноптилолита в рацион цыплят-бройлеров клеточного содержания с 10-дневного возраста увеличивается сохранность на 0,2 %, прирост живой массы на 2,1-2,6 %, выход мяса – на 0,26 % и на 9,92 % снижается расход комбикорма на 1 кг прироста живой массы. Добавки цеолитов ежедневно в течение 2-х месяцев не отразились на анатомии внутренних органов и качестве мяса цыплят-бройлеров.

На 1 кг прироста живой массы бройлеров, получивших 3 %-ную добавку цеолитов, потрачено на 0,27 кг меньше, а при 5 %-ной добавке – еще меньше, на 0,38 кг – комбикорма в сравнении с контрольными. При этом, при добавках в рацион бройлеров цеолитов в дозе 5 % увеличился процент выхода тушек до 55,5 % против 53,4 % в контрольной группе, соответственно снизился выход тушек 2-й категории и нестандартных.

Значительный экономический эффект был получен от цеолитовых добавок в рационы 10000 цыплят-бройлеров в дозе 3 % и 10000 цыплят-бройлеров в дозе 5 % в течение 60 дней.

Таким образом, проведенные опыты, производственные испытания и внедрение на значительном поголовье птиц мясного и яичного

направлений дают полное основание считать целесообразным использование природных цеолитов Азербайджана в качестве эффективной минеральной добавки.

4.6.1. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ЦЕОЛИТОВУЮ КОРМОВУЮ ДОБАВКУ

Цеолитовая минеральная добавка, используемая в кормах сельскохозяйственной птицы, должна соответствовать техническим условиям, указанным в таблице 32.

При производстве клиноптилолитовой добавки для птиц особое внимание уделяется крупности помола. Желательная калибровка минеральной добавки с выделением фракций с размером частиц от 0,6 до 1,5 мм для цыплят до 30-дневного возраста и от 1,5 до 2,5 мм - для ремонтного молодняка и взрослой птицы.

Введение большого количества цеолитовой муки с крупностью помола менее 0,6 мм не оказывает отрицательного влияния на рост птицы и затраты кормов, но может вызвать повышенную запыленность комбикормов, что снижает их поедаемость.

Цеолитовая добавка, имеющая крупность помола более 2 мм, плохо смешивается с основной массой комбикорма, что также снижает эффективность использования добавки. При производстве цеолитовой добавки для кормления птиц необходимо соблюдать в ней достаточно высокое содержание действующего вещества (клиноптилолита, морденита) - не менее 50 %. Добавка с меньшим содержанием клиноптилолита не оказывает никакого влияния на организм - ни положительного, ни отрицательного.

Завод-изготовитель должен гарантировать, что в цеолитовой добавке содержание вредных элементов не превышает допустимой нормы, а именно, %, не более: фтора - 0,040; мышьяка - 0,010; свинца - 0,003; ртути - 0,0007; кадмия - 0,05.

Качество минеральной добавки гарантируется поставщиками на основании анализа проб цеолитовых пород, отобранных из разведочных скважин карьера, а также из партий, подготовленных к отправке.

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВУЮ ДОБАВКУ

Наименование показателей	Характеристика и норма
Внешний вид	Порошкообразный
Цвет	От зеленого до серого
Запах	Без запаха
Массовая доля влаги, % не более	10,0
Масса клиноптилолита в туфе, % не менее	50
Статическая влагоемкость, % не менее	6,0
Крупность-остаток на сите с сеткой № 067, не более 5,0%	или менее 2 мм
Массовая доля:	
фтора, % не более	0,040
мышьяка, % не более	0,010
кадмия, % не более	0,05
свинца, % не более	0,003
ртути, % не более	0,0007
Массовая доля металломагнитных примесей с неострыми краями размером частиц до 2 мм включительно, мг/кг не более	100
Наличие металлических частиц с острыми краями	не допускается
Токсичность	отсутствует

4.6.2. СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВОЙ ДОБАВКИ В КОРМЛЕНИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ

Цеолитовые добавки можно включать в состав рациона сельскохозяйственной птицы двумя путями:

1. непосредственно на комбикормовых заводах, не взамен какого-либо ингредиента, а как дополнительную добавку к уже готовому рецепту комбикорма. Этот способ удобен тем, что оборудование комбикормовых заводов позволяет более тщательно перемешивать цеолитовую добавку с основной массой комбикорма;
2. непосредственно в условиях птицеводческих хозяйств, на кормоскладах, в кормоцехах. Здесь также цеолитовую добавку

включают в состав готового комбикорма. Для этой цели необходимо наличие смесителей сухих рассыпных кормов. Преимущество этого способа заключается в том, что наряду с цеолитовыми добавками появляется возможность включать в состав комбикорма и другие добавки: стимуляторы, витамины, жиры, ветеринарные препараты и др.

Цеолитовые добавки включают в состав готового комбикорма независимо от способа в следующих количествах:

- для цыплят-бройлеров, индюшат, цыплят яичных и мясных пород, ремонтного молодняка, кур-несушек промышленного стада 5 %;
- для взрослых кур, индеек, петухов маточного, племенного стада – 3 %.

Комбикорма с цеолитовыми добавками скармливают птицам по рационам и по той же технологии кормления, которые приняты в данном хозяйстве. Более высокие нормы ввода клиноптилолитовой добавки затрудняют составление рецептов комбикормов, снижают их питательность и могут оказаться неэффективными. Меньшие нормы ввода снижают эффективность применяемой добавки. Необходимо помнить, что при включении в состав комбикорма цеолитовой добавки питательность корма несколько снижается, однако это несколько не отражается на продуктивности птицы, так как повышение перевариваемости и усвояемости питательных веществ комбикорма полностью компенсирует эти сдвиги. Напротив, 3-5 %-ная цеолитовая добавка в состав комбикорма, создавая эквивалентную по массе экономию дефицитного корма, способствует повышению продуктивности птицы. Нормы потребления комбикорма с цеолитовой добавкой для птиц приведены в таблицах 33, 34 и 35. Установлено, что внесение в рацион птицы природного цеолита повышает ее жизнеспособность и улучшает использование питательных веществ корма, способствует интенсивному росту молодняка и повышению продуктивности взрослой птицы, предотвращает некоторые желудочно-кишечные заболевания (в частности, расстройство желудка), улучшает качество скорлупы, служит дезодорантом для птицепомещений, предотвращает плесневение кормов в процессе их хранения, обеспечивает экономию эквивалентного количества комбикормов, увеличивает сохранность поголовья на 1-2 %, массы тела - на 6-8 % и повышает категориальность тушек. До последнего времени широкое применение природных цеолитов в указанных выше областях ограничивалось из-за отсутствия производственной базы этих цеолитов.

В настоящее время создано научно-производственное объединение «Азерцеолит» в городе Таузе Азербайджанской Республики, организована добыча и выпуск различных модифицированных форм природного цеолита Айдагского месторождения.

Таблица 33

**НОРМЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЕЙ
КОРМОСМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВЫЕ ДОБАВКИ**
(г на голову в сутки)

Возраст (недели)	Ремонт. молод.. яичных пород	Ремонт. молод.. мясных пород	Цыплята – бройлеры	Молодняк индеек
1	7	13	15	10
2	14	26	30	25
3	21	45	60	40
4	28	55	90	60
5	36	65	105	75
6	43	70	110	90
7	50	75	115	110
8	55	80	130	130
9	60	80	130	155
10	64	80		175
11	74	80		200
12	77	80		220
13	79	80		235
14	81	85		250
15	83	85		260
16	86	90		280
17	88	90		250
18	91	90		290
19	95	90		295
20	100	100		295
21	100	110		300
22	100	115		305
23		120		310
24		130		310
25		140		310
26		145		310

Таблица 34

**НОРМЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ ВЗРОСЛОЙ ПТИЦЕЙ КОРМОСМЕСЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВУЮ ДОБАВКУ**
(г на голову в сутки)

Вид птицы	Нормы скормливания
Куры-несушки яичных пород	115-120
Куры мясных пород	155
Индийки: самцы	500
самки	260

Таблица 35

**НОРМЫ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И ОБМЕННОЙ ЭНЕРГИИ В
КОРМОСМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ
(% от массы кормосмеси)**

Вид и возраст птицы (недели)	Обменная энергия (в 100 г)		Сырой протеин	Сырая клет- чат- ка	Каль- ций	Фос- фор	На- трий
	Ккал	МД					
Куры – несушки	262,0	1,10	16,6	5,5	3,1	0,7	0,3
Куры мясные	262,0	1,10	15,5	5,5	2,8	0,7	0,3
Индейки	272,0	1,13	15,5	5,5	2,8	0,7	0,3
Молодняк яичных кур в возрасте:							
1-8	273,0	1,14	18,8	5,0	1,04	0,76	0,3
9-27	234,0	1,02	13,2	7,0	1,08	0,66	0,3
Молодняк мясных кур в возрасте:							
1-7	273,0	18,8	18,8	5,0	1,04	0,76	0,3
9-23	234,0	12,6	12,6	7,0	1,13	0,66	0,3
Цыплята – бройлеры в возрасте:							
1-4	292,0	1,22	20,0	4,5	1,00	0,80	0,3
5 и старше	296,0	1,24	17,8	4,5	0,90	0,70	0,3
Молодые индейки в возрасте:							
1-4	273,0	1,14	26,5	4,0	1,70	1,00	0,4
5-13	282,0	1,18	20,7	5,0	1,70	0,80	0,3
14-17	282,0	1,18	18,8	6,0	1,70	0,80	0,3

4.7. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССАХ ОСУШКИ И СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВ [143, 163]

В результате комплекса научно-исследовательских работ, опытных и опытно-промышленных испытаний природных цеолитов в реальных условиях эксплуатации было установлено, что дробленая исходная порода кроме активной массы цеолита содержит до 15-20 % неактивных компонентов, которые во время эксплуатации измельчаются, образуя пыль. Такое явление способствует повышению гидравлического сопротивления слоя и загрязнению газопровода, что считается недопустимым явлением. При этом увеличивается удельный расход адсорбента и тепла для регенерации неактивной породы.

В целях удаления неактивной части породы исходное сырье подвергалось обработке в среде различных солей и кислот. На основании лабораторных исследований была разработана технологическая схема и проект первой в стране установки получения различных катионозамещенных форм природного цеолита производительностью 1000 т в год.

Строительство, пуск и освоение установки получения различных модифицированных форм природного цеолита были осуществлены на опытно-производственной базе АзНИПИгаза.

Процесс включает в себя стадии обработки природного цеолита жидким реагентом, горячей газовой смесью и охлаждения готового продукта холодным воздухом.

Процесс обработки природного цеолита осуществлялся в реакторе. Природный цеолит заливался жидким реагентом, выдерживался в течение 2-х часов при температуре 80 °С. При этом в зависимости от применяемых реагентов получались различные катионозамещенные формы природного цеолита.

Далее природный цеолит обрабатывался паровоздушной смесью с целью повышения его активности.

Сырьем для установки служил дробленый природный цеолит месторождения Айдаг Азербайджанской Республики.

Размер частиц	- 4-6 мм
Насыпная масса	- 0,9-1,0 т/м ³
Содержание неактивных примесей	- 20-30 % мас.
Угол естественного откоса	- 40°
Теплоемкость	- 0,23 ккал/кг, °С
Порог термостойчивости	- 700 °С
Механическая прочность	- 0,75-0,8 кг/мм ²

Количество адсорбированной влаги	- 5,3-6,0 мас.
Химический состав сырья, % мас.	SiO ₂ - 64-68
Al ₂ O ₃ - 10-12	MgO - 2,7-3,0
Fe ₂ O ₃ - 1,2-1,5	Na ₂ O - 2,1-2,5
TiO ₂ - 0,15-0,2	K ₂ O - 1,2-1,5
CO - 3,5-3,8	П.П.П.- 12-13

В качестве реагента для обработки природного цеолита использовали 10%-ный водный раствор одного из нижеперечисленных реагентов:

- натриевые соли нафтеновых кислот; - хлористое железо;
- аммоний хлористый; - щелочи; - кислоты.

Удельный расход раствора составил 0,8 м³/м³ цеолита.

Процесс обработки природного цеолита растворами проводился под атмосферным давлением при температуре 80 °С с последующей активацией паровоздушной смесью при 300-500 °С.

Для предварительной оценки осушающей способности модифицированного природного цеолита он загружался в нечетные адсорберы (1,3,5,7) установки цеолитовой сероочистки ГПУ "Шуртангаз" (см. рис. 67). До загрузки цеолита в промышленный адсорбер определялись его физико-химические и сорбционные свойства согласно ТУ 38.10.281.80. Результаты проведенных анализов представлены в таблице 36.

Таблица 36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

№ пп	Наименование показателей	Величина показателей	Методы испытания
1.	Внешний вид и цвет	Неправиль- ной формы, коричнево- кирпичный	Визуально
2.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	4-10	ТУ 38.10281.80
3.	Насыпная масса, г/см ³	0,89	ТУ 38.10281.80
4.	Механическая прочность, кг/см ²	0,82	ТУ 38.10281.80
5.	Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	30-40	ТУ 38.10281.80

В адсорбер (А-2-7) второго блока установки цеолитовой сероочистки (ЦСО) в качестве лобового слоя были загружены МПЦ в количестве 20 т, в адсорбер А-1-7 первого блока - окись алюминия, 15 т, а в адсорбер А-3-5 третьего блока - синтетический цеолит NaA, 30 т. Рис. 67.

Результаты испытания в идентичных условиях работы ЦСО представлены в таблице 37.

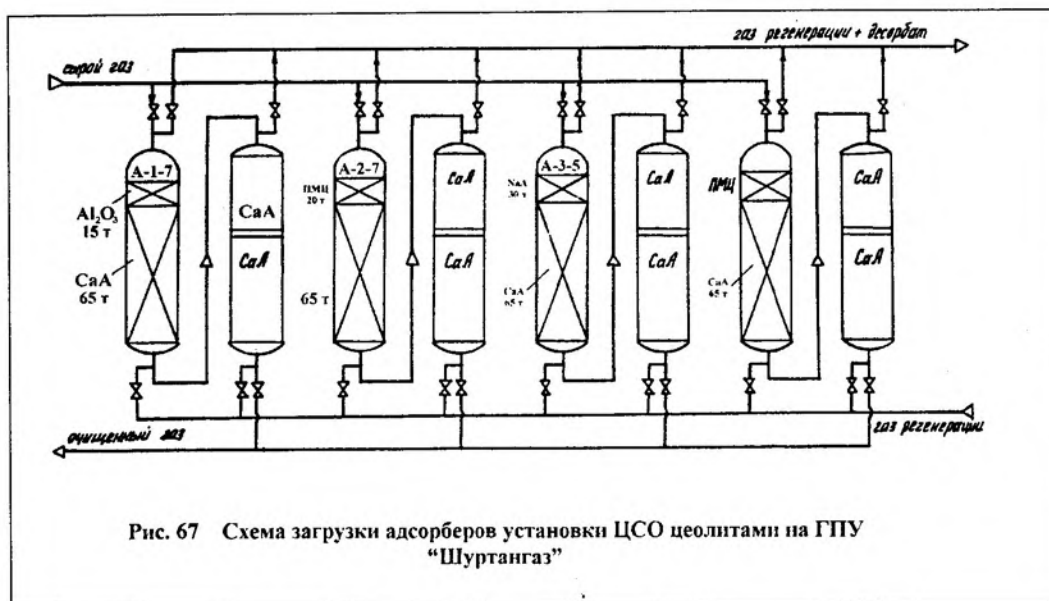


Рис. 67 Схема загрузки адсорберов установки ЦСО цеолитами на ГПУ "Шуртангаз"

Таблица 37
РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

№ пп	Наименование показателей	I блок	II блок	III блок
		A-1-7	A-2-7	A-3-5
		A-1-8	A-2-8	A-3-6
		Al ₂ O ₃ /CaA	МПЦ/CaA	NaA/CaA
1.	Количество цеолитов в адсорберах			
	осушки/очистки, т	15/65	20/65	30/65
2.	Температура газа, °С	39-42	37-42	37-42
3.	Количество очищенного газа до проскока H ₂ S, тыс. м ³	980	960	1080
4.	Время работы адсорберов до проскока, H ₂ S	12	12	12
5.	Точка росы газа при давлении 5,8 МПа, °С	минус 3-7	минус 3-7	минус 3-7
	Сырьевого после защитного слоя	минус 30-34	минус 40-46	минус 42-46

Как видно из таблицы, МПЦ по осушающей не уступает синтетическому цеолиту NaA и окиси алюминия. При влагосодержании сырьевого газа по точке росы минус 7-10 °С, при давлении 5,8 МПа точка росы осушенного газа после слоя окиси алюминия составила минус 30-34 °С, синтетического цеолита NaA – минус 42-46 °С и модифицированного природного цеолита – минус 40-46 °С.

Для определения количества улавливаемых из газа природным цеолитом ингибиторов коррозии, гидратообразования и других примесей, на линии поступающего в адсорберы газа были установлены адсорберы с модифицированным цеолитом. Через эти адсорберы пропускали 1 м³ газа до проскока сероводорода и определяли суммарное количество улавливаемых из газа примесей. При анализе состава газа после адсорберов было установлено, что под атмосферным давлением углеводороды C_{5+высш.} природным цеолитом практически не улавливаются, а количество улавливаемых из газа ингибиторов коррозии, гидратообразования с водой составило 5,0-5,5 г/нм³. При этом активность слоя по сумме указанных примесей составила 3 % мас. (30 мг/см³).

В период обследования установки ЦСО в цикле адсорбции изучена динамика изменения влажности газа после лобовых слоев, результаты которого показаны на рис. 68.

Как видно из рисунка, точка росы после слоя МПЦ во времени остается стабильной и находится на уровне минус 38-40 °С до конца цикла адсорбции.

Согласно программе, аналогичные обследования работы установки ЦСО с лобовыми слоями из природного цеолита, синтетического NaA и окиси алюминия были проведены в январе 1987 года.

Результаты этих обследований приведены в таблице 38.

После шести месяцев эксплуатации были проведены повторные обследования работы установки ЦСО с лобовыми слоями из окиси алюминия, МПЦ и синтетического цеолита NaA.

Результаты обследования показали, что динамическая активность модифицированного природного цеолита по парам воды после шестимесячной эксплуатации сохранялась практически неизменной (таблица 38).

В августе-сентябре 1987 года была перегрузка адсорберов на I, II и III блоках установки ЦСО ГПУ «Шуртангаз».

Таблица 38

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА УСТАНОВКЕ ЦСО ГПУ
«ШУРТАНГАЗ» ПОСЛЕ ПЕРЕГРУЗКИ**

№ пп	Наименование Показателей	I блок	II блок	III блок
		A-1-7	A-2-7	A-3-5
		A-1-8	A-2-8	A-3-6
		Al ₂ O ₃ /CaA	МПЦ/CaA	NaA/CaA
1.	Количество цеолитов в адсорберах			
2.	осушки/очистки, т	15/65	20/65	30/65
3.	Температура газа, °С	40-42	35-40	40-42
3.	Количество очищенного газа до проскока H ₂ S,			
	тыс. м ³	1000	960	1080
4.	Время работы адсорберов до проскока, H ₂ S	12	12	12
5.	Точка росы газа по влаге при давлении 5,8 МПа, °С			
	- сырьевого	минус 3-7	минус 3-7	минус 3-7
	- осушенного	минус 30-34	минус 40-46	минус 42-46

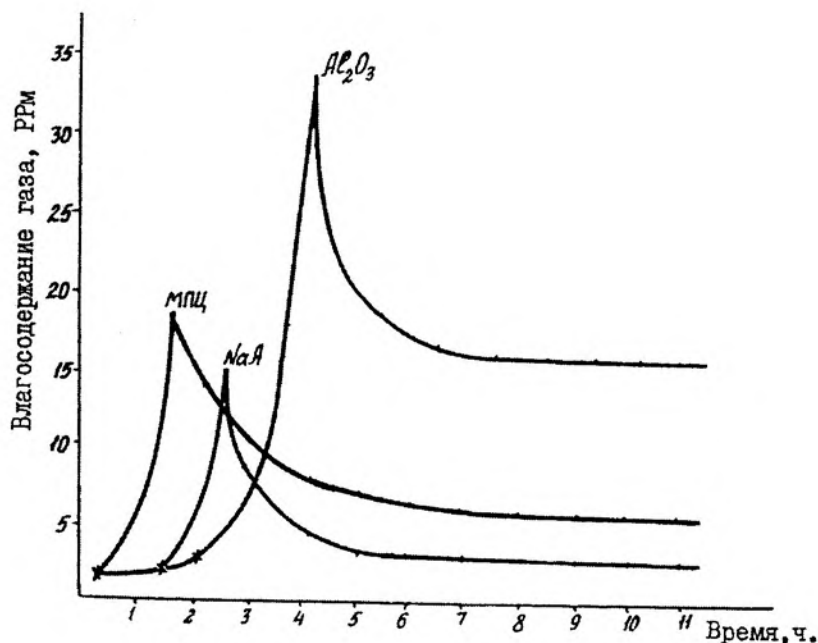


Рис. 68. Динамика изменения влажности газа после лобовых слоев при цикле адсорбции на установке цеолитовой сероочистки ГПУ "Шуртангаз."

Сравнительные показатели процесса осушки газа различными сорбентами после 6 месяцев работы приведены в таблице 39.

Анализы проводились прибором влагомер «Байкал» лаборатории ГПУ «Шуртангаз». Параметры процесса ЦСО:

- время цикла: адсорбция – 12 час., регенерация – 6 час., охлаждение – 6 час.,
- количество товарного газа на: первом блоке – 160 тыс.нм³/час; втором блоке – 160 тыс.нм³/час; третьем блоке – 150 тыс.нм³/час;
- количество газа регенерации и охлаждения на: первом блоке – 36 тыс.нм³/час; втором блоке – 15-20 тыс.нм³/час; третьем блоке – 38 тыс.нм³/час;
- температура регенерации слоя нечетных адсорберов:
А-I-7 – (270-280)⁰С; А-II-7 – (250-260)⁰С; А-III-5 – (275-280)⁰С;
- давление в системе – 5,6-5,8 МПа;
- температура сырого газа – 39-42⁰С.

Таблица 39

**РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСЛЕДОВАНИЯ УСТАНОВКИ ЦСО НА ГПУ
«ШУРТАНГАЗ» С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
АДСОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ЛОБОВОГО СЛОЯ ПОСЛЕ
6 МЕСЯЦЕВ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

I блок, А-I-7 (Al ₂ O ₃)			II блок, А-II-7 (МЩЦ)			III блок, А-III-5 (NaA)		
Дата и время отбора, час	Показание прибора, ррт	Точка росы °С при 5,8 МПа	Дата и время отбора, час	Показание прибора, ррт	Точка росы °С при 5,8 МПа	Дата и время отбора, час	Показание прибора, ррт	Точка росы °С при 5,8 МПа
4.06.87			5.06.87			4.06.87		
10-00	Начало	-	11-00	Начало	-	12-30	Начал	-
11-30	26	- 28	11-30	3,5	- 48	13-45	о	- 36
12-00	20	- 30	12-00	9,5	- 38	14-00	12	- 42
12-30	12	- 36	12-30	16,5	- 35	15-00	8	- 43
13-00	10	- 38	13-00	6,5	- 43	15-30	7	- 43
13-30	8	- 42	13-30	5,5	- 44	16-15	7	- 44
14-00	-	-	14-00	5,0	- 44	16-45	6	- 44
14-30	9	- 40	14-30	5,0	- 44	17-00	5,5	- 44
15-00	8	- 42	15-00	5,0	- 44	17-30	5,5	- 44
15-30	8	- 42	15-30	5,0	- 44	18-00	5,5	- 44
16-00	8	- 42	16-00	5,0	- 44	19-00	5,5	- 44
17-00	8	- 42	17-00	4,5	- 46	20-00	5,0	- 44
18-00	7,5	- 42	18-00	4,0	- 46	20-30	5,0	- 44
19-00	7,5	- 42	19-00	4,0	- 46	20-45	5,0	- 46
20-00	7,5	- 42	20-00	4,0	- 46	22-10	4,5	- 46
20-30	7,5	- 42	21-00	4,0	- 46	22-45	4,5	- 46
21-00	7,5	- 42	22-00	4,0	- 46	23-00	4,5	- 46
21-15	8,0	- 42	22-30	4,0	- 46	23-30	4,5	- 46
21-30	9,0	- 40	22-45	4,0	- 46	24-00	4,5	- 44
22-00	16,0	- 34	23-00	4,0	- 46	24-15	5,0	- 44
-	-	-	23-30	4,0	- 46	24-30	5,0	- 44
			24-00	переключе- ние адсор- беров			5,5	

По результатам проведенных длительных промышленных испытаний было установлено, что:

- модифицированный природный цеолит по осушающей способности не уступает синтетическому цеолиту NaA и окиси алюминия, закупленных по импорту;

- при влагосодержании сырьевого газа по точке росы минус $7-10^{\circ}\text{C}$ при давлении 5,8 МПа и минус $3-4^{\circ}\text{C}$ при давлении 5-6 МПа точка росы осушенного газа после слоя NaA составила минус $40-41^{\circ}\text{C}$, окиси алюминия - минус $26-30^{\circ}\text{C}$ и для модифицированного природного цеолита - минус $38-40^{\circ}\text{C}$;

- образование сероокиси углерода и заметного снижения концентрации двуокиси углерода за слоем природного цеолита не было обнаружено;

- перепад давления слоя природного цеолита в адсорбере А-II-7 при расходе газа $200 \text{ тыс. м}^3/\text{час}$ не превышал 0,3 атм.

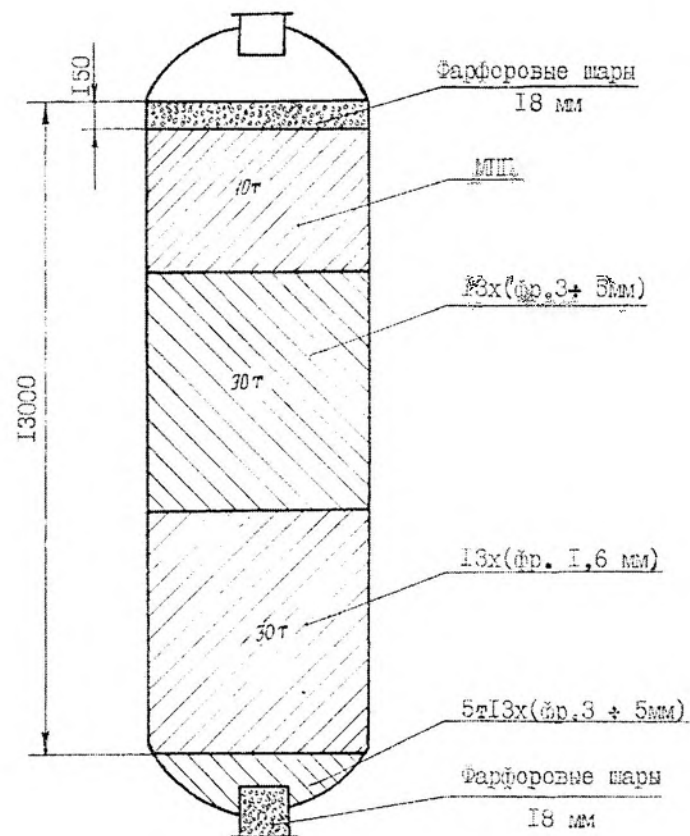


Рис. 69. Схема загрузки адсорбера А-01, отделение 510 установки 25 Оренбургского гелиевого завода

Микропримеси: влага, ДЭГ, ингибиторы коррозии и др. в период испытания за слоем природного цеолита не были обнаружены.

Опытная партия модифицированного природного цеолита в количестве 20 т (10+10) была испытана на установке У-25 Оренбургского гелиевого завода в качестве адсорбента для предварительной осушки газа.

Схема загрузки адсорбера показана на рис. 69.

В период обследования работы адсорбера А-01 У25 были сняты также показатели работы адсорбера А-03, где в качестве защитного слоя использовался синтетический цеолит NaA.

Перед загрузкой адсорбера А-01 сотрудниками ЦЗЛ Оренбургского гелиевого завода, согласно ТУ-38,1028-80, были определены физико-химические и сорбционные свойства модифицированного природного цеолита:

- насыпная масса, г/см ³	- 0,89
- водостойкость, %	- 99,5
- динамическая емкость по парам воды, мг/см ³ (% массы)	- 91,75(10,3)
- массовая доля потери при прокаливании, %	- 2,40

Основные параметры установки У25:

- давление адсорбции, МПа	- 4,9-5,0
- температура адсорбции, °С	- 25-30
- расход газа на очистку, тыс.м ³ /час	- 190-200
- давление регенерации, МПа	- 4,5-4,6
- температура регенерации, °С	
на входе	- 340
на выходе	- 280-290
- продолжительность циклов, час:	
адсорбции	- 12
регенерации	- 6
охлаждения	- 6
- перепад давления при адсорбции, МПа	- 0,07-0,10

Количество загружаемых в адсорберы цеолитов: в А-01 - синтетический цеолит NaX - 65 т, модифицированный природный цеолит - 10 т; в А-03 - синтетический цеолит NaX - 65 т; NaA - 10 т.

Газ, поступающий на установку, имел следующий состав: He - 0,055; N₂ - 5,11; CH₄ - 88,45; C₂H₆ - 3,92; C₃H₈ - 1,59; C₄H₁₀ - 0,25; nC₄H₁₀ -

0,43; C_5H_{12} – 0,13; nC_5H_{12} – 0,067; C_6 – 0,0032% об. CO_2 – 108,3 мг/м³; амины+гликоли – 0,15-0,20 мг/м³; H_2S – 4,99-11,92 мг/м³; RSH – 361,2-386,7 мг/м³.

Результаты работы адсорберов А-01 и А-03 приведены в таблицах 40 и 41.

Таблица 40

ПОКАЗАТЕЛИ АДсорБЕРА А-01 С ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ МПЦ

Вре- мя	CO ₂ , мг/ м ³	Т _р , °C	Компонентный состав							
			N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅	C ₅
После слоя МПЦ										
15-00	99,8	-65	5,29	87,0	4,8	1,74	0,30	0,60	0,17	0,10
17-00	77,11	-77	5,77	88,19	4,04	1,26	0,22	0,40	0,08	0,04
19-00	49,90	-80	6,01	86,4	5,0	1,66	0,25	0,45	0,14	0,09
21-00	40,82	-78	6,45	85,7	4,69	1,84	0,33	0,65	0,20	0,16
0-30	68,04	-69	4,76	86,8	4,7	2,42	0,37	0,69	0,14	0,09
На выходе из адсорбера										
15-00	72,6	-70	5,97	87,6	3,9	1,41	0,29	0,54	0,14	0,10
17-00	18,14	-78	5,38	86,6	4,7	1,94	0,37	0,70	0,19	0,11
19-00	22,68	-80	6,96	84,3	6,41	1,51	0,22	0,42	0,12	0,07
21-00	36,29	-80	5,90	88,08	3,90	1,32	0,25	0,43	0,08	0,04

В результате проведенных исследований было установлено, что точка росы газа по влаге после слоя модифицированного природного цеолита снижается до минус 70 °C, а после слоя синтетического цеолита NaA – минус 75-80 °C (под атмосферным давлением).

Согласно программе исследования было определено влагосодержание газа до и после слоев природного и синтетического цеолитов.

Результаты этих исследований представлены в таблице 40.

Как видно из таблицы, точка росы осушенного газа после МПЦ составляет минус 65-80 °C, а после цеолита NaA – минус 70-80 °C.

Было отмечено, что степень извлечения из газа CO_2 природным и синтетическим цеолитами в конце испытания практически не изменялась и составила 40 и 84 % соответственно.

В одинаковых условиях эксплуатации установки У25 в период января-апреля снимались показатели работы адсорберов А-01 – А-06, которые представлены в таблице 41.

Таблица 41

РЕЖИМ РАБОТЫ АДСОРБЕРОВ УСТАНОВКИ У25 ОГПЗ

Номера адсорберов	Содержание меркаптана, мг/м ³			
	январь	февраль	Март	апрель
A-01	148,32	153,59	149,31	251,08
A-02	31,36	154,36	144,79	196,35
A-03	18,43	3,05	3,13	96,29
A-04	105,21	65,31	15,63	18,69
A-05	84,1	141,11	137,50	12,46
A-06	21,19	58,65	276,57	202,81

В ходе обсуждения было установлено, что неудовлетворительная работа адсорберов в период января-апреля связана с низким качеством газа, подаваемого на гелиевый завод.

В связи с низкой кондицией газа после установки У25 в мае 1987 г. была осуществлена перегрузка адсорбентов. В адсорбер А-06 в качестве лобового слоя был загружен модифицированный природный цеолит в количестве 10 т. В адсорберы А-01 и А-05 был загружен синтетический цеолит NaA по 10 т в каждый в качестве защитного слоя.

Параметры установки У25:

- время адсорбции, час	- 16
- время регенерации, час	- 4
- время охлаждения, час	- 4
- расход сырьевого газа на один адсорбер, тыс.м ³ /час	- 239-252
- давление газа в циклах, МПа	
адсорбции	- 5,0
охлаждения	- 4,8
регенерации	- 4,6
- температура адсорбции, °С	- 18-20
- температура охлаждения (конец), °С	- 40-43
- температура регенерации в лобовом слое в течение 2,5 час., °С	- 210-290

В начальный период эксплуатации (июль-октябрь, 1987), по данным завода, содержание меркаптанов в очищенном газе из адсорбера А-06 в последний час адсорбции превышало допустимую норму.

Это, прежде всего, объясняется низкой температурой регенерации модифицированного природного цеолита, проводимой в течение не более

1,5-2,0 часов нагрева, и регенерации в связи с переходом на режим двухступенчатой регенерации цеолита.

Согласно данным завода, пропуск RSH за слоем цеолита NaX в адсорбере происходил в 15-й час его работы при продолжительности цикла адсорбции 16 часов.

В таблице 42 приведены данные по часовому обследованию работы адсорбера А-06, по которым видно, что адсорбер в течение 15 часов работал в пределах нормы.

Таблица 42

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ АДСОРБЕРА А-06

Время анализа	Время работы адсорбера, час.	Содержание, мг/м ³	
		H ₂ S	RSH
0-1 ⁰⁰	8	2,06	2,60
1-2	9	0,29	1,09
2-3	10	0,23	0,43
3-4	11	0,72	7,05
4-5	12	0,33	9,98
5-6	13	1,30	18,37
6-7	14	1,06	36,87
7-8	15	0,56	58,58
8-9	16	4,46	67,07

После шестимесячной и годичной эксплуатации были отобраны пробы цеолитов из адсорберов установки ЦСО и изучены их физико-химические и сорбционные свойства.

Результаты исследования показали, что сорбционные свойства природного цеолита после шести месяцев работы в условиях ГПУ «Шуртангаз» практически не изменились.

Регенерацию цеолитов проводили при температуре 350 °С с продувкой природным газом со скоростью 0,015 м/сек. в течение 2-х часов, определялся объем выделенного десорбента, в том числе воды и углеводородов C_{5+высш}. Результаты анализа приведены в таблице 43.

Как видно из таблицы, адсорбционная емкость синтетических цеолитов СаА и NaА по влаге составляет 14,3 и 15,9 г/100г соответственно. В отличие от синтетических цеолитов, в составе десорбата, выделенного из модифицированного природного цеолита, кроме воды, содержатся также жидкие углеводороды.

Таблица 43

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ЦЕОЛИТОВ, ОТОБРАННЫХ ИЗ
АДСОРБЕРОВ УСТАНОВКИ ЦЕОЛИТОВОЙ СЕРООЧИСТКИ
ГПУ «ШУРТАНГАЗ», ПОСЛЕ ПОЛУГОДОВОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Наименование параметров образцов цеолитов	Единица измерения	Величина параметра		
		СаА	NaА	МПЦ
1. Масса исходного образца	г	277,7	167,7	-
2. Масса образца после регенерации				
3. Масса десорбата, в т.ч.	г	237,3	141,5	-
воды	г	40,4	26,2	-
жидкие углеводор.		34,0	22,5	-
газы		-	-	-
4. Коэф. преломления водной части		6,4	3,7	-
5. Коэф. преломления углеводородной части		1,3330	1,3324	-
6. Насыщенность по влаге		-	-	-
7. То же, по углеводородам	г/100г	14,3	15,9	-
8. То же, по газу	г/100г	-	-	-
суммарная	г/100г	2,7	2,6	-
насыщенность	г/100г	17,0	18,5	-

Было установлено, что динамическая активность цеолитов по парам воды находится практически на уровне свежих.

Результаты анализа проб цеолитов и окиси алюминия, отобранных из адсорберов установки ЦСО ГПУ «Шуртангаз» после годичной работы, приведены в таблице 44.

Как видно из таблицы, насыщенность их по влаге составляет для цеолита NaA 22,2 г/100г, а для окиси алюминия – 15,4 г/100г.

В отличие от цеолита NaA и окиси алюминия, в составе десорбата, выделенного из модифицированного природного цеолита, кроме воды были обнаружены жидкие углеводороды. Насыщенность природного цеолита по влаге и углеводородам составила 8,3 и 1,1 г/100г соответственно.

В лабораторных условиях исследовались также физико-химические свойства природного цеолита, доставленного с Оренбургского гелиевого завода. Результаты этих исследований показали, что общее количество десорбата, выделенное из образца МПЦ, составляет 7,8 % мас., из которых 1,3 % мас. попадает на долю жидких углеводов.

Таблица 44

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ ИЗ ГПУ «ШУРТАНГАЗ» ПОСЛЕ
ГОДИЧНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Наименование параметров	Единица измерен.	Величина параметров		
		СаА	NaА	МПЦ
Масса исходного образца	г	130,35	127,9	139,0
Масса образца после регенерации	г	102,8	108,5	127,0
Масса десорбата, в т.ч.	г	27,45	19,4	12,0
Вода		22,8	16,7	10,6
Жидкие углеводороды		-	-	-
Газы		4,65	2,7	-
Козф. преломления водной части		1,3338	1,3330	1,3334
Козф. преломления углеводородной части		-	-	1,472
Насыщенность по влаге	г/100г	22,2	15,4	8,3
Насыщенность по углеводородам	г/100г	-	-	1,1
Насыщенность по газу	г/100г	4,5	2,5	-
Суммарная насыщенность	г/100г	26,7	17,8	9,4

Динамическая активность образцов МПЦ по влаге из ГПУ «Шуртангаз» и с Оренбургского гелиевого завода после шестимесячной эксплуатации определялась согласно ТУ 37.10281.80 и составила:

ГПУ «Шуртангаз»	- 2,8 % мас.
Оренбургский ГЗ	- 1,3 % мас.

После полугодовой эксплуатации снижение активности образцов МПЦ по влаге составило:

ГПУ «Шуртангаз»	- 17,6 %
Оренбургский ГЗ	- 61,8 %

Заметное снижение активности образца с Оренбургского гелиевого завода связано с низким качеством газа, поступавшего на гелиевый завод в период января-апреля.

Определялась также активность указанных образцов по пентану, она составила для образцов из:

ГПУ «Шуртангаз»	- 0,2 % мас.
Оренбургского ГЗ	- 0,6 % мас.

Результатами спектрального анализа установлено, что структурные характеристики образцов МПЦ после эксплуатации остались без изменения (рис. 70).

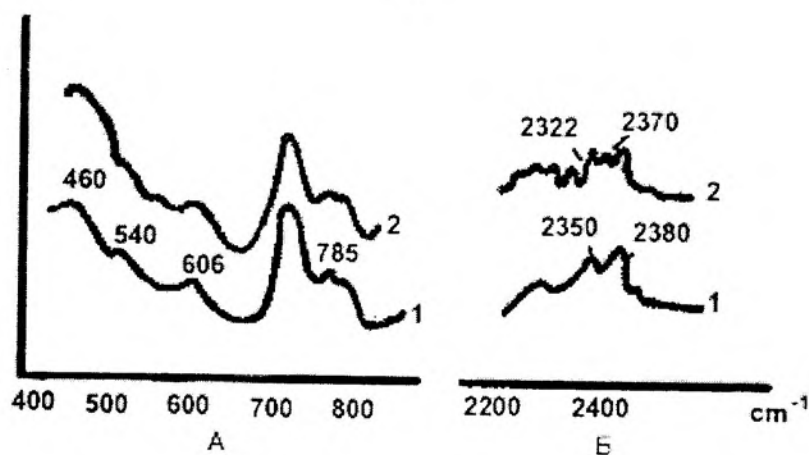


Рис. 70. ИК – спектры природного цеолита Айдага
 А – структурные изменения
 Б – поверхностные изменения
 1 – исходный; 2 – отработанный.

Результатами предварительных и длительных испытаний модифицированного природного цеолита в качестве лобового слоя в процессах очистки газа от сероводородов в ГПУ «Шуртангаз» и меркаптанов на Оренбургском гелиевом заводе установлено, что природный цеолит по осушающей способности практически не уступает синтетическому цеолиту NaA и окиси алюминия импортной поставки.

Испытание модифицированного природного цеолита в процессе осушки импульсного газа проводилось на КС двух линейно-производственных управлений магистрального газопровода – «Сумское» и «Диканьское» УМГ «Киевтрансгаз».

Из-за отсутствия узла регенерации исходная партия загруженного в адсорбер цеолита была активирована путем продувания слоя сухим газом под атмосферным давлением в изотермических условиях.

Схема адсорбера показана на рисунке 71. Адсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный опорной решеткой, на которую засыпается слой адсорбента, и встроенным фильтром тонкой очистки газа. Установка была укомплектована приборами КИПиА. Влажность в период испытания измерялась в течение часа через каждые 15 мин. с помощью влагомера «Байкал-3». Результаты испытаний цеолита в условиях КС «Роменская», Сумское ЛПУ МГ УМГ «Киевтрансгаз» представлены ниже:

- | | |
|---|-------------|
| - давление газа на входе в адсорбер, МПа | - 5,2 |
| - давление газа на выходе из адсорбера, МПа | - 5,2 |
| - температура точки росы на входе, °С | - минус 0,7 |
| - температура точки росы на выходе, °С | - минус 37 |

Как показывают результаты указанных испытаний, значения осушающей способности модифицированного природного цеолита по точке росы намного выше, чем значения, полученные в лабораторных условиях (-70 °С). Из-за отсутствия узла регенерации цеолита его осушающая способность оказалась намного ниже, чем исходного цеолита, регенерированного при температуре 300 °С в лабораторных условиях.

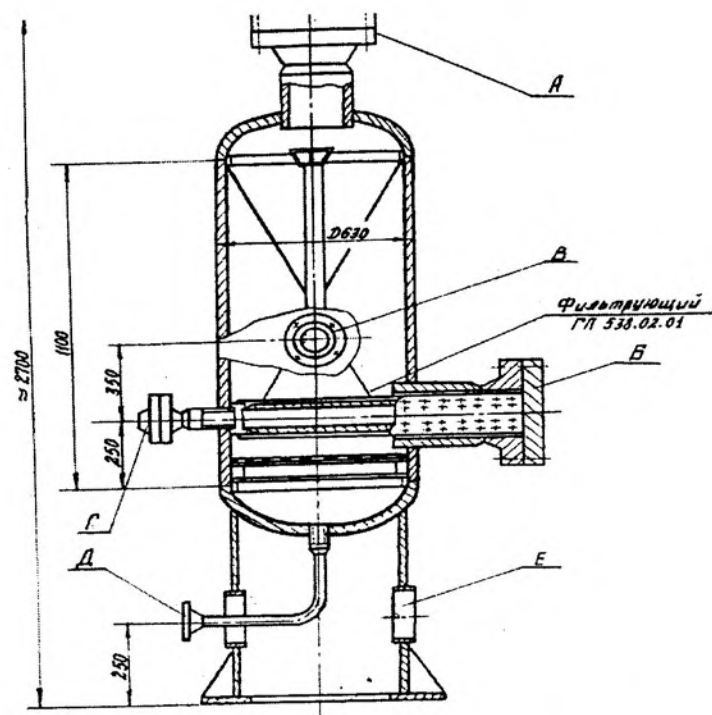


Рис.71. Схема адсорбции осушки импульсного газа.
Таблица штуцеров.

Обозначения	Наименование	Кол.	проход.условн. d мм
А	Для загрузки адсорбента	1	200
Б	Для выгрузки адсорбента	1	200
В	Вход газа	1	50
Г	Выход газа	1	50
Д	Дренаж	1	25
Е	Окно	2	200

Вторым объектом внедрения модифицированного природного цеолита в процессе осушки импульсного газа была КС «Решетиловская» Диканьского ЛПУ МГ, УМГ «Киевтрансгаз».

Результаты замеров параметров газа показаны ниже:

- | | |
|---|------------|
| - давление газа на входе в адсорбер, МПа | - 6,7 |
| - давление газа на выходе из адсорбера, МПа | - 6,7 |
| - температура точки росы на входе, °С | - минус 20 |
| - температура точки росы на выходе, °С | - минус 40 |

Расхождения в значениях точки росы газа, полученных в лабораторных условиях (-70 °С) и в условиях промышленных испытаний, в данном случае связаны с отсутствием узла регенерации адсорбента.

В целях повышения эффективности использования модифицированного природного цеолита в процессе осушки импульсного газа было рекомендовано разработать и внедрить узел термической регенерации отработанного цеолита с использованием в качестве динамического агента сухого газа. Регенерация адсорбента должна проводиться не реже одного раза в квартал горячим газом при температуре 300 °С в течение 8 часов.

В результате проведенных работ было установлено, что природный цеолит, обработанный 0,25 N соляной кислоты, по осушающей способности удовлетворяет требования ГОСТа на осушку импульсного газа и может быть использован в качестве адсорбента взамен ранее применяемого синтетического цеолита импортной поставки.

Рекомендовано данный адсорбент внедрить и на других компрессорных станциях ЛПУ МГ Украины.

Очередная партия цеолита, полученная путем его активации 0,25N соляной кислотой, внедрена на Оренбургском газоперерабатывающем заводе в процессе осушки воздуха КИПиА взамен окиси алюминия импортной поставки и на Новонефтьчалинском йодо-бромном заводе в процессах осушки газов КИПиА, а также для перекачивания жидкого хлора взамен силикагеля. Результаты проведенных работ представлены в таблицах 45 и 46.

Таблица 45

**РЕЖИМНЫЙ ЛИСТ ПО УСТАНОВКЕ ОСУШКИ ВОЗДУХА
КИПиА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА БЕЗ
ТЕПЛОВОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ**

Дата и время опыта	t воз- ду- ха, °C	Давл. в адсор. $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	Расх. осуш. возд., $\text{м}^3/\text{час}$	Расх. про- дув., возд. $\text{м}^3/\text{час}$	Вре- мя ад- сорб- ции	Вре- мя де- сорб- ции	Точка росы воздуха, °C		
							актив окись алюм	Пр. цео- лит	конт -рол. ана- лиз
19.08.82									
10-00	91	5,9	400	80	5	5	-23	-21	-23
12-00	81	5,9	400	80	5	5	-23	-22	
14-00	82	6,2	400	80	5	5	-24	-23	
16-00	82	6,2	400	80	5	5	-24,5	-23	
20.08.82									
10-00	82	6,0	400	80	5	5	-24	-22	-22
12-00	74	6,0	400	80	5	5	-24	-23	
14-00	74	6,0	400	80	5	5	-23	-22	
16-00	76	6,0	400	80	5	5	-23	-22	
21.08.82									
10-00	73	6,0	400	80	5	5	-24,5	-22	-22
12-00	73	6,0	400	80	5	5	-24,5	-22	
14-00	73	6,0	400	80	5	5	-24	-23	
16-00	73	6,0	400	80	5	5	-24	-23	
22.08.82									
10-00	72	6,0	400	80	5	5	-24	-22	-22
12-00	72	6,0	400	80	5	5	-24	-22	
14-00	72	6,0	400	80	5	5	-23	-22	
16-00	72	6,0	400	80	5	5	-24	-22	
23.08.82									
10-00	40	6,0	400	80	5	5	-23	-23	-24
12-00	40	6,0	400	80	5	5	-24	-23	
14-00	40	6,0	400	80	5	5	-26	-26	
16-00	40	6,0	400	80	5	5	-28	-27	
24.08.82									
10-00	72	6,0	400	80	5	5	-24	-23	-24
12-00	72	6,0	400	80	5	5	-24	-24	
14-00	72	6,0	400	80	5	5	-25	-24	
16-00	72	6,0	400	80	5	5	-25	-24	

Таблица 46

**РЕЗУЛЬТАТЫ ОСУШКИ ВОЗДУХА КИПИА ДЛЯ ПЕРЕДАВЛИВАНИЯ
ЖИДКОГО ХЛОРА НА НОВОНЕФТЧАЛИНСКОМ ЙОДО-БРОМНОМ
ЗАВОДЕ**

Наименование параметров процесса осушки	Единица измерения	Показатели процесса осушки
Производительность	нм ³ /час	1200
Давление адсорбции	Мпа	0,6-0,8
Давление регенерации	Мпа	0,04
Температура адсорбции	°С	20-25
Температура десорбции	°С	280-290
Время адсорбции	час	8
Время десорбции	ас	5
Время охлаждения	час	3
Количество воздуха, подаваемого на регенерацию	нм ³ /час	180
Температура точки росы воздуха: до осушки	°С	20
после осушки	°С	минус 40-42

Дробленая партия природного цеолита с месторождения Айдаг, обработанная 0,5 N соляной кислотой в условиях завода, с содержанием более 60 % клиноптилолита была внедрена и на Чирчикском заводе тугоплавких и жаропрочных металлов в процессе осушки водорода взамен окиси алюминия. Результаты этой работы приведены в таблице 47.

Таблица 47

**РЕЗУЛЬТАТЫ ОСУШКИ ВОДОРОДА ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ПО
СРАВНЕНИЮ С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКИМ
ЦЕОЛИТОМ NaA**

Показатели	A-1 NaA	A-2 Al ₂ O ₃	A-3 Природный цеолит
Производительность, нм ³ /час.	120	120	120
Температура точки росы водорода: до осушки	20-25	20-25	20-25
после осушки	минус (30-45)	минус (32-42)	минус (40-48)
Время защитного действия, час.	34-89	18-23	26-40

4.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В СОСТАВЕ ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА

Одним из перспективных направлений получения новых видов пуццолановых цементов — тампонажных материалов, является использование распространенных в природе цеолитсодержащих туфов, представляющих собой большую группу минералов, в основном натриевую и кальциевую формы алюмосиликатов, которые иногда замещаются на: K, Ba, Sr и др.

Многие минералы, например известный гарадагский трасс, который использовался в цементной промышленности многие десятилетия, оказался цеолитсодержащим минералом.

Исследование физико-химических, структурных и структурно-механических, а также электрокинетических свойств природных цеолитов Айдагского месторождения Азербайджанской Республики, их взаимодействия с гидроксидом кальция, продуктами гидратации портландцемента позволило выявить значительные преимущества клиноптилолитсодержащих туфов как минеральных добавок по сравнению с известными пуццоланами (диатомитами, перлитами и др.) и микронаполнителями (карбонатами, кварцевым песком, золой и др.).

До самого последнего времени цеолиты, как природные, так и синтетические, широко использовались в процессах осушки и очистки газов от кислых компонентов в газовой, нефтяной и химической промышленности [103]. Из других областей использования следует указать на их применение при производстве тампонажных смесей [104]. Причиной незначительного использования природных цеолитов в технологии приготовления цеолитсодержащего тампонажного цемента является недостаток знаний об их реакционной способности и влиянии на процессы гидратационного структурообразования.

В данной главе приведены результаты научно-исследовательских и экспериментальных работ, показывающие пригодность природного цеолита Айдагского месторождения Азербайджанской Республики как активной минеральной добавки, улучшающей физико-механические свойства тампонажного цемента с регулируемым временем загустевания и твердения.

4.8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАГУСТЕВАНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТА

Расширение объемов буровых работ в нашей республике оставляет актуальной проблему разработки новых видов пуццолановых цементов, которыми можно было бы заменить цементно-глинистые смеси.

Исследование природы поверхности, электрокинетических свойств и структуры клиноптилолитсодержащих пород месторождения Айдаг, компонентов, их взаимодействия с поверхностно-активными веществами, известью, фильтратом портландцементной дисперсии, позволило выявить и объяснить более высокую гидравлическую активность клиноптилолитовой минеральной добавки по сравнению с применяемыми в тампонажных материалах глинами, перлитом, карбонатами, золами и песком [108].

Распространение коллоидно-химических принципов на подбор активных природных пуццолановых добавок к цементам, когда помимо реакционной способности кремнеземистого компонента учитывается природа поверхности минерала, позволило разработать эффективные цементно-цеолитовые композиции различного назначения [33, 96, 122].

Расширение объемов бурения нефтяных скважин в нашей республике, особенно в морских условиях, и широкое распространение двухступенчатого метода цементирования оставляют, по-прежнему, актуальной проблему разработки облегченных пуццолановых цементов, которыми возможно заменить цементно-глинистые и цементно-песчаные растворы.

Необходимость снижения энергоемкости процесса производства цемента, вероятно, усилит тенденцию выпуска вяжущих материалов с безобжиговыми гидравлическими активными минеральными добавками.

При изучении физико-химических и сорбционных свойств природных цеолитов было замечено, что в зависимости от содержания цеолитовой породы в составе силикатного цемента значительно меняется время загустевания цементного камня. В целях изучения механизма действия цеолитсодержащей породы на физико-механические, геологические и технологические свойства тампонажного цемента, были поставлены специальные опыты с силикатными и глиноземными цементами, в состав которых были добавлены клиноптилолитсодержащие породы – от 5 до 25 %.

В природе известны более 30 разновидностей цеолитов, среди которых наиболее ценными для промышленности считаются

высококремнистые их разновидности — клиноптилолит, морденит, шабазит, эрионит, натролит и др.

Цеолиты природного происхождения представляют собой новый и уникальный вид минерального сырья. При рациональном практическом использовании в народном хозяйстве, они могут дать большой экономический эффект, обеспечить высокий вклад в дело научно-технического прогресса. В этой связи, в последние годы особое внимание обращается на возможность использования цеолитов природного происхождения с низким содержанием цеолита в составе тампонажного цемента взамен глин, песка и др. Выявлено, что из-за наличия в цеолите протонодонорных активных центров и координационных ненасыщенных ионов алюминия и др., они являются структурно активным компонентом, ускоряющим процесс гидратации вяжущего, создающим благоприятные условия для массопереноса в объеме дисперсии, понижающим контракцию цементного камня в период схватывания и раннего твердения.

В настоящее время в нашей республике имеется несколько месторождений природных цеолитов с общим запасом более 240 млн. тонн. Цеолитоносность в нашей республике связана, в основном, с верхнемеловыми вулкано-осадочными отложениями, развитыми в северо-восточной части Малого Кавказа, и эоценовыми отложениями Нахчыванской Автономной Республики и Талыша.

Наиболее изученным из них является Айдагское месторождение с установленным запасом порядка 40 млн. тонн с высоким содержанием клиноптилолита. На этом месторождении имеется все необходимое оборудование для выпуска нескольких тысяч тонн дробленой цеолитовой породы с различным фракционным составом (от микрона до 4-6 мм и более).

Типичная окисная формула клиноптилолита — $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а его кристаллохимическая формула — $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$. До сих пор кристаллическая структура клиноптилолита не установлена, но он имеет сходство с морденитом и несколько отличается от гейландита. Клиноптилолитсодержащий туф Айдагского месторождения содержит от 30 до 85 % клиноптилолита, коэффициент преломления его колеблется от 1,471 до 1,484 при очень малой величине двулучепреломления. В составе природного цеолита Айдагского месторождения содержание кварца меняется от 14 до 16 %, кальцита — 2,0-2,5 %, бонита и хлоритов — 2,0-3,0 % и прочих минералов — 2,1-2,4 %. В состав туфа в виде примесей входят также гейландит, диоктаэдрический монтифиллонит, гидрослюда, полевые шпаты и другие примеси.

Установлено, что цеолиты типа клиноптилолита и гейландита принадлежат к пространственной группе цеолитов типа С и имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a=17,73$; $b=17,82$; $c=7,43$; $\beta=116^{\circ}20'$; $z=4,0$. Кристаллическая структура таких минералов характеризуется наличием достаточно открытых каналов, образованных 10- и 8-членными тетраэдрическими кольцами. Пустоту кристаллической решетки клиноптилолита занимают катионы, компенсирующие отрицательный заряд каркаса и молекул воды. Геометрическая характеристика каркаса в значительной мере определяет некоторые важные свойства клиноптилолита, особенно стойкость в агрессивных средах, высокую механическую прочность, ионообменные, молекулярно-ситовые свойства вещества. В составе клиноптилолитсодержащего туфа Айдагского месторождения содержание глинистых минералов не превышает 30-40 %.

Дериватографические исследования образцов туфов Айдагского месторождения дают на термограмме растянутый во времени эндотермический эффект с максимумом от 115 до 135 $^{\circ}\text{C}$. Этот эффект вызван выделением адсорбированной в порах цеолита воды и характерен для высококремнистых разновидностей цеолитов, таких, как клиноптилолит.

Количество выделяющейся воды меняется по кривой ТГ от 5,6 до 13,0 % и находится в прямой зависимости от содержания цеолитов в породе. Как показали наши опыты, кристаллическая вода (связанная вода) выделяется из каркаса при температуре 640-700 $^{\circ}\text{C}$, и происходит разрушение кристаллической решетки цеолита, т.е. как натриевые, так и кальциевые формы природных цеолитов – клиноптилолитсодержащие туфы – характеризуются температурной устойчивостью не выше 550-600 $^{\circ}\text{C}$.

По катионному составу природные цеолиты Айдагского месторождения являются многокомпонентными со значительным преобладанием катионов натрия и кальция при подчиненном количестве магния и калия. Количество радиоактивных элементов не превышает тысячной доли процента, а содержание редких элементов, например рубидия, доходит до сотых долей процента. В некоторых образцах вообще отсутствовали уран и торий.

На рис. 72, 73 и 74 даны типичные ИК-спектры, дериватограмма и дифрактограмма исходного образца природного цеолита Айдагского месторождения. Компонентный и окисный состав образцов природного цеолита показан в таблицах 48 и 49.

Резюмируя сказанное выше, можно сделать следующие выводы:

- природные цеолиты Айдагского месторождения Азербайджанской Республики практически «стерильны» в отношении ряда элементов: содержание ртути меньше 10^{-6} ‰, бора – менее 10^{-7} ‰, хрома, ванадия и кобальта – менее 10^{-3} ‰.

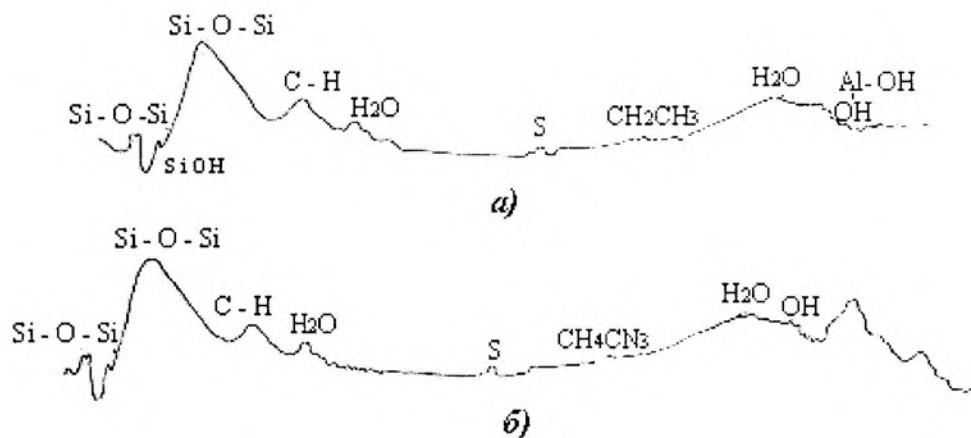


Рис. 72. ИК-спектры: а) – Исходный образец
б) – Образец раб. 20 циклов

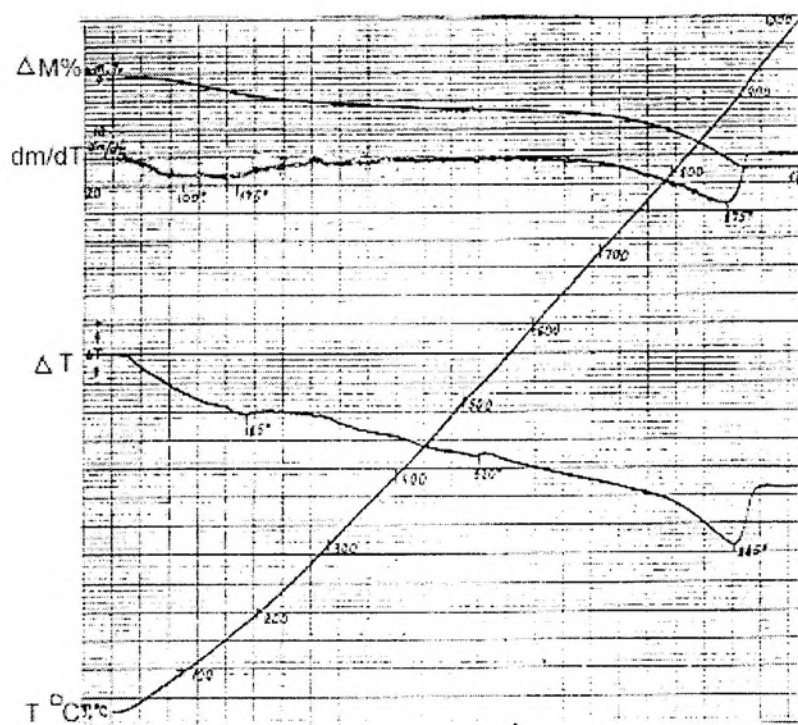


Рис. 73. Дериватограмма цеолита Айдагского месторождения, где:
 ΔM – потеря веса; $dm/d\tau$ – скорость изменения веса;
 ΔT – температурный градиент в образце относительно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

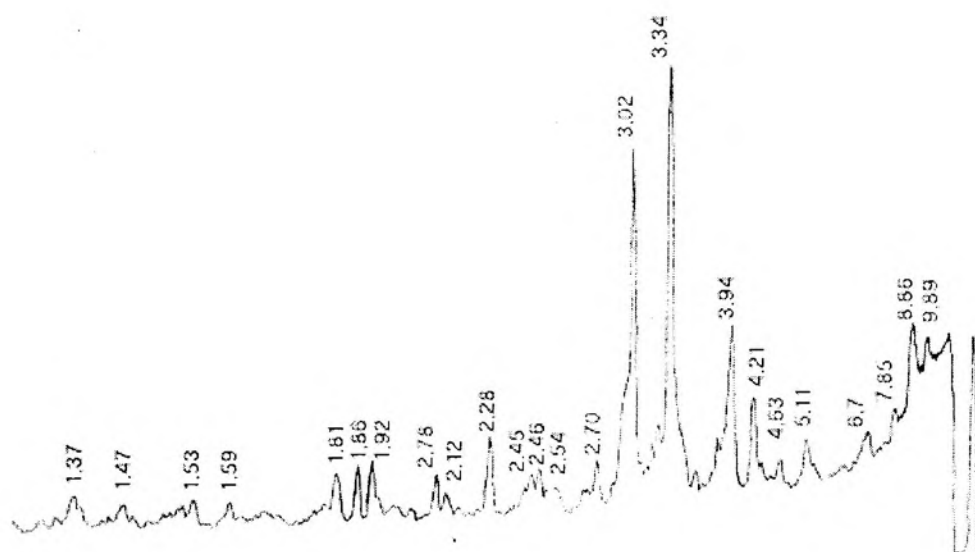


Рис. 74. Дифрактограмма исходного образца природного цеолита Айдагского месторождения.

Таблица 48

**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНОГО
ЦЕОЛИТА АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Хим. сост.	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 6
1	2	3	4	5	6	7
Be	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Te	н.об.	н. об.	н.об.	н.об.	н. об.	н. об.
Tl	н.об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
B	-	-	-	-	-	-
Sb	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Mn	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05	0,04
P	н. б	н. об	н. об	н. об	н. об	н. об
Sc	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ta	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ce	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Au	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Pt	н.об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Pb	0,002	0,005	0,002	0,005	0,006	0,02
Mg	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Si	> 1%	>1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
As	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
W	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
U	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н.об.
Th	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ga	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002
Nb	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н.об.
Hf	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Cr	н. об.	0,001	н. об.	0,002	0,001	0,003
Fe	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Sn	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
In	н. об	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ni	н. об.	0,001	н. об.	0,001	н. об.	0,003
Bi	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Al	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%
Ti	0,1	0,06	0,1	0,1	0,2	0,08
Y	н. об.	н. об.	н. об.	н.об.	н. об.	н. об.
Mo	н. об.	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
V	0,003	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001
Cu	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002	0,004
Cd	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.

1	2	3	4	5	6	7
Ag	н. об.	н. об.	н. об.	< 0,00001	н. об.	0,0001
Zn	0,01	0,01	0,01	н. об.	0,02	0,01
Co	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	0,001	н. об.
Zr	0,002	0,001	0,001	0,001	0,006	0,003
Sr	0,03	0,03	0,03	0,03	1,0	0,9
La	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ce	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Yb	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.	н. об.
Ba	0,06	0,03	0,05	0,03	0,06	0,03
Ca	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%	> 1%

Таблица 49

**ОКИСНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ
АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

Окисный состав	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
SiO ₂	64,80	58,00	63,90	56,30
Al ₂ O ₃	10,80	10,50	13,50	10,70
Fe ₂ O ₃	1,30	1,20	1,20	1,30
TiO ₂	0,23	0,05	0,20	0,05
CaO	2,92	11,82	3,65	10,46
MgO	3,83	0,20	1,40	1,99
P ₂ O ₅	0,08	0,06	0,08	0,06
MnO	10,02	10,02	10,02	10,02
K ₂ O	1,54	3,76	1,54	3,76
Na ₂ O	2,48	2,48	2,48	2,08
SO ₃	0,02	0,07	0,02	0,10
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ППП	11,69	12,03	11,57	12,75
Ss	99,69	100,17	99,55	99,56
H ₂ O	5,32	2,76	5,62	3,26

Во многих образцах радиоактивных элементов не обнаружено, а в некоторых образцах их содержание не превышало тысячных долей процента. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Дрон-УМІ на CuK_α излучении в интервале углов 8-80⁰, щели 1.0 и 0.5. U-30kV, I – 20mA.

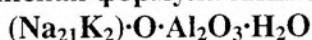
На основе рентгеноструктурного анализа можно констатировать, что:

1. в образце № 1 – морденит $\{Ca, Na(Al_2(AlSi))O_{24}\} + 14,01H_2O$ выявлено наличие MgO ($3 CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 - 3,297 \text{ \AA} - 100\%$;

2. образец № 2 – клиноптилолит, содержит Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO .

Пик – $2,99 \text{ \AA} - 100\% - CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$.

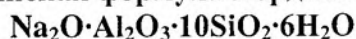
Окисная формула клиноптилолитсодержащей породы –



$Si/Al - 4,25 - 5,25$

- Удельный объем пор $V = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$
- Удельный объем микропор – $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$
- Плотность $\gamma = 1,75 \text{ г/см}^3$
- Диаметр пор $d_k = 4 \pm 0,5 \text{ \AA}$
- Индекс механической прочности – $0,75 \text{ кг/мм}^2$
- Термостойкость – $\leq 640^\circ\text{C}$

Окисная формула морденитсодержащей породы –



$Si/Al - 4,1 - 5,2$

- Удельный объем пор $V = 0,28 - 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$
- Удельный объем микропор – $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$
- Плотность $\gamma = 1,75 \text{ г/см}^3$
- Диаметр пор $d_k = 3,9 - 6,2 \text{ \AA}$
- Индекс механической прочности – $0,82 \text{ кг/мм}^2$
- Термостойкость – $\leq 650^\circ\text{C}$

Известно, что активные центры клиноптилолита энергетически неоднородны. Это обусловлено как неэквивалентностью положения обменных катионов в структуре цеолита, так и наличием в клиноптилолите (цеолите) других центров адсорбции, а именно протонодонорных $SiOH$ группировок, координационно ненасыщенных ионов алюминия и других [22, 26, 110]. Было показано, что значительная часть этих центров расположена на внешней поверхности частиц клиноптилолита и может легко вступать во взаимодействие с ионами и ассоциатами зон цементной дисперсии.

По этой причине в цементных растворах цеолит является химически-структурноактивным компонентом системы, ускоряющим процесс гидратации вяжущего, создающим благоприятные стерические условия для массопереноса в объеме дисперсии, понижающем контракцию камня в период схватывания и раннего твердения.

Добавление в состав портландцементного клинкера 15-20 % клиноптилолитсодержащего туфа не только уменьшает интенсивность выкристаллизовывания новообразований, но даже усиливает ее, о чем

свидетельствуют более высокие величины тепловыделения при схватывании. Установлено, что добавка в цементный раствор около 20 % цеолита незначительно уменьшает тепловыделение, но степень гидратации вяжущего при этой концентрации остается на уровне чисто цементных дисперсий.

Ускорение цеолитом процесса образования гидратов, улучшение их фазового состава позволяет обосновать применение для цементирования эксплуатационных колонн при температурах 20-95 °С вместо цементно-песчаных, сравнительно тяжелых и медленно набирающих прочность тампонажных составов, цементно-цеолитные, легированные, в необходимых случаях, добавками полимеров, латексов и аэросилов, с которыми они хорошо совмещаются. Цеолиты, введенные в состав тампонажных растворов из шлаковых цемента, также значительно активизируют их твердение и улучшают структуру цементного камня.

Опыты, проведенные в производственном объединении «Юганскнефтегаз», показали, что при одинаковой с гелецементом низкой плотности (1,5 г/см³) тампонажного раствора цементно-цеолитовое вяжущее обеспечивает ускорение процесса гидратации и впоследствии – снижение проницаемости и повышение физико-механических свойств затвердевшего материала. Было выявлено, что при помоле цеолитового цемента, содержащего от 8 до 20 % клиноптилолитсодержащего туфа, целесообразно проводить частичное модифицирование активных центров его поверхности микродобавками (0,001 %) кремнеорганических жидкостей, двучетвертичных аммоний солей, конденсированных ароматических углеводородов и некоторых других поверхностно-активных веществ.

Если приготовление смешанного цемента осуществляется непосредственно на буровой, можно вводить органические вещества в воду затворения. При этом ультрамикрорегетерогенность поверхности модифицированного цеолита несколько изменяет энергию межчастичных взаимодействий в пространственной структуре тампонажной дисперсии, пластифицируя ее путем уменьшения на ранних стадиях гидратации долей фазовых и кристаллизационных контактов. В результате, после отвердения состава улучшается заполнение гидратами порового пространства, происходит образование ориентированных текстур в некоторых участках цементного камня. Следует отметить, что при этом значительно увеличивается долговечность и коррозионная стойкость цеолитсодержащего тампонажного цементного камня, с одной стороны, значительно активизируется процесс твердения и улучшается структура цементного камня, с другой.

На рис. 75 показано изменение теплоты смачивания в зависимости от содержания природного цеолита, добавленного в цементный камень.

Как видно, теплота смачивания цементного камня увеличивается всего на одну единицу с изменением содержания цеолита в растворе до 8% и, как не парадоксально, при дальнейшем увеличении содержания цеолита в составе цементного раствора, теплота смачивания снижается до 2,3 ккал/г и остается постоянной, степень гидратации вяжущего при этом остается почти на уровне чисто цементных дисперсий.

По данным Г.Р. Вагнера [32], цементный камень, полученный по обычной технологии после 28 суток твердения при температуре 20-23 °С, имеет плотно упакованную структуру, т.к. гидратные новообразования в ней не вступили в фазовые контакты по большому числу активных центров. На это указывают повышенные значения теплоты смачивания (Q), удельная поверхность (S) чистого цемента, чистого цеолита, цеолита модифицированного ГКЖ (гидрофобизирующая кремнеорганическая жидкость) – 94 и количество адсорбированной воды (а). Эти данные подтверждены электронно-микроскопическими исследованиями, т.е. подтверждена высокая дисперсность частиц новообразований, возникающая в присутствии цеолитов (см. табл. 50).

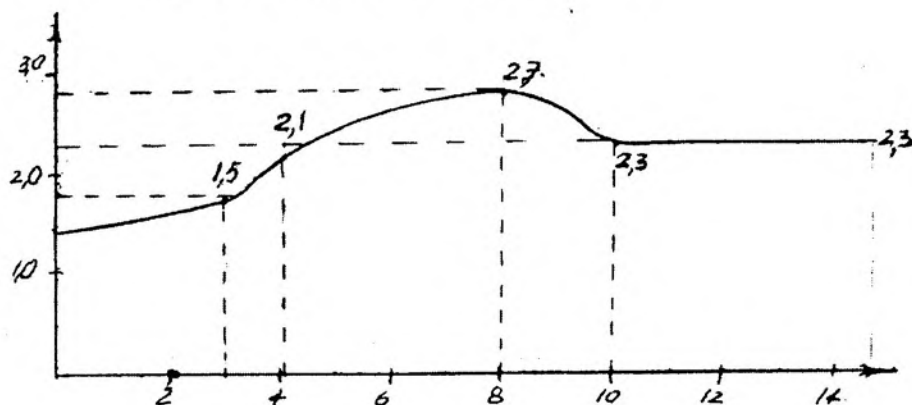


Рис. 75. Изменение теплоты смачивания в зависимости от содержания цеолита в растворе.

Таблица 50

**ПРОЧНОСТЬ, ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ И АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ЧИСТОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, ЦЕМЕНТА,
СОДЕРЖАЩЕГО ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ И ПРИРОДНЫЙ
ЦЕОЛИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГКЖ- 94**

Состав, %			Прочность, кг/см ²		Теплота (Q) смачивания, ккал/г		Уд. п. S, м ² /г	p/p _s , H ₂ O	
це- мент	цео- лит	МПЦ	изгиб	сжа- тие	H ₂ O	C ₆ H ₆	по АРУ	а, мм/ г	а, мм/ г
100	0	0	60	400	9,24	0,16	18,8	6,4	9,7
75	25	0	67	440	9,11	0,15	16,6	6,1	8,4
75	0	25	72	430	6,97	0,13	15,3	4,2	8,3

Было установлено, что после двух лет твердения при температуре 75 °С модифицированный цементно-цеолитовый образец имел прочность, примерно в 2 раза большую, чем цементно-глинистый состав (41 кг/см² против 19 кг/см²) такого же удельного веса (1,5 кг/см³).

Добавка 2 %-ной водной эмульсии гидрофобизирующей жидкости в состав цеолитсодержащего цемента позволяет снизить плотность тампонажного раствора до 1,3 г/см³ путем микроаэрирования раствора водородом. В результате микроаэрирования на поверхности частиц вяжущего было образовано полимолекулярное покрытие, блокирующее процесс гидратации и сильно замедляющее схватывание бетона. Было выявлено, что гидрофобизация поверхности частиц вяжущего значительно влияет на расслоение и в то же время весьма подвижная объемная структура тампонажной дисперсии оказывается значительно менее водопроницаемой, чем схватившийся цементный раствор, и может быть особенно полезной при устранении зон поглощения в нагнетаемых скважинах.

Основным преимуществом клиноптилолитовых минеральных добавок в тампонажный раствор по сравнению с другими силикатами (аморфными и полукристаллическими), пуццоланами является не их способность к быстрому поглощению извести (активность по СаО), а к созданию повышенной диффузионной активности компонентов реакции. В процессе адсорбции новообразований на поверхности вяжущего и на пуццолане этот фактор уплотнения структуры цементного камня в обычном смешанном цементе очень быстро перестает действовать, а в

цеолитсодержащем вяжущем из-за особой структуры каркаса алюмосиликата массоперенос через каналы цеолита осуществляется длительное время, вплоть до полного превращения частиц цеолита в новые химические соединения. В зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ меняются структурные параметры и, следовательно, размеры каналов. Эти факторы контролируют специфику химического строения и локализацию вновь образующихся гидратных фаз.

С этих позиций, в целях получения тампонажного цемента с низкой проницаемостью, высокой механической прочностью и регулируемым временем загустевания, наиболее эффективными добавками являются Наклиноптилолитовые породы с пластификатором типа ПДК (плав дикарбоновых кислот). Оптимальная добавка комплексного действия состоит из 20 % клиноптилолитсодержащего туфа и 0,7 % плава дикарбоновых кислот (ПДК).

Выявлено, что переход от индукционного периода твердения к схватыванию сопровождается резким возрастанием удельной энергии связи. Сравнительные данные подготовленных нами образцов из чистого цемента (М-400), цемента с добавками от 5 до 20 % цеолитсодержащего туфа, цемента, содержащего глину и песок, представлены в таблице 51.

Таблица 51

**ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ЗАГУСТЕВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО
ТЕСТА ОТ СОДЕРЖАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО
ТУФА**

	Содержание цеолита, в % масс								
	0	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	25,0
Время за- густева- ния, мин.	90- 120	123	125	126	128	131	134	137	140

Добавление в состав цементного теста 15 – 20 % природного цеолита, содержащего не более 45 % клиноптилолита, способствует увеличению времени загустевания всего на 20 минут, что объясняется низким содержанием цеолита в составе туфа. На практике, для наполнения тампонажных растворов используется цеолитсодержащий туф с невысоким содержанием порообразующего минерала, в нашем случае

клиноптилолита (не более 50 % масс), а эти солесодержащие породы едва ли могут быть использованы в качестве адсорбента или же катализатора.

4.8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНО-ЦЕОЛИТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

Как известно, процесс затвердевания цементного раствора происходит в 3 стадии.

Первая стадия – загустевание цементного раствора путем взаимодействия поверхностных слоев частичек цемента с водой по реакции:



Вторая стадия – схватывание цемента, т.е. образовавшаяся в первой стадии гидроокись кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обволакивает цементные зерна и превращает в связанную массу.

Третья стадия – процесс кристаллизации или начало твердения цементного камня.

В составе обычного тампонажного портландцемента содержание окиси кальция (CaO) достигает 68 %, окиси кремния (SiO_2) – 25 %, окиси алюминия (Al_2O_3) – не более 8 %, а остальные окислы (т.е. окислы железа, магния, натрия, калия и титана) – не более одного процента. Иногда процентное содержание окиси магния в тампонажном растворе доходит до 4,2-4,5 %.

Физико-химические и механические свойства тампонажного раствора существенно зависят от содержания перечисленных выше окислов. Как было отмечено выше, активные свойства тампонажного портландцемента, в основном, определяются химически связанной окисью кальция с кремнеземом, глиноземом и окисью железа.

Физико-механические свойства тампонажного цемента для нефтяных и газовых скважин должны соответствовать ГОСТ-1581-21. За последние годы начато производство тампонажного портландцемента по ГОСТ-10178-85 под индексом ПЦ-400, ПЦ-500, ПЦ-550, ПЦ-600 с минеральными добавками до 25 %. Тампонажные цементы с минеральными добавками имеют ряд преимуществ по сравнению с ныне применяемыми растворами.

Минералсодержащие тампонажные растворы водонепроницаемы, прочны и обладают регулируемым временем загустевания в зависимости от содержания и качества добавляемого в раствор минерала (перлит,

керамзит, цеолит, гильсонит, нефтяной кокс, углеродистые материалы и др.). Водоцементное отношение тампонажных растворов (В:Ц) обычно находится в пределах 0,4-0,5.

Исследовали природный цеолит Айдагского месторождения следующего состава: SiO_2 – 62,8 %, Al_2O_3 – 12,1 %, Fe_2O_3 – 1,1 %, CaO – 4,0 %, Na_2O – 2,5 %, K_2O – 1,0 %, MgO – 0,5 %, TiO_2 – 0,09 %, H_2O – 10,5 %.

В состав цемента вводили 10 % природного цеолита указанного выше состава. В результате проведенных опытов было установлено, что основным преимуществом клиноптилолитовых минеральных добавок по сравнению с другими силикатами (аморфными и полукристаллическими) пуццоланами является не их способность к быстрому поглощению извести (активность по CaO), а создание повышенной диффузионной активности компонентов реакции.

В процессе адсорбции новообразований на поверхности вяжущего и на пуццолане этот фактор уплотнения структуры камня в обычном смешанном цементе очень быстро перестает действовать, а в цеолитсодержащем вяжущем из-за особой структуры каркаса алюмосиликата массоперенос через каналы осуществляется длительное время, вплоть до полного превращения частицы цеолита в новые химические соединения.

Прочность вяжущего, проницаемость и коррозионная стойкость цементного камня сильно зависят от однородности и плотности микроструктуры камня. В этом случае положительный эффект от действия минеральной добавки может быть получен лишь при нормированном водосодержании.

Другими факторами, влияющими на эффективность применения цеолитсодержащих растворов, являются состав обменного комплекса, соотношение алюминия к кремнию (Al/Si), а также размер входных каналов цеолита.

Ниже приведены результаты изучения кинетики процесса твердения цеолитной массы методом ИК – спектроскопии.

4.8.3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАССЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ИКС)

Процессы твердения цементных структур представляют собой химические реакции, протекающие с поглощением воды и образованием гидратированных соединений. Переход цемента из тестообразного состояния в твердое, таким образом, представляет собой медленно

протекающий процесс и характеризуется так называемым временем «схватывания». При изготовлении, в зависимости от технических назначений, цементов используются всевозможные минеральные добавки, регулирующие время «схватывания». Для более точных рекомендаций цементных составов необходимы более тщательные методы контроля кинетики «схватывания».

Наряду с измерением механофизических характеристик дериватографическим методом, проследить за процессами гидратации и схватывания можно с помощью метода ИКС. Данный метод позволяет определить поведение молекул воды в цементной массе в процессе схватывания, переход их из адсорбированного в химически связанное состояние, а также выявить особенности в структуре, связанные с процессом твердения.

ИК-спектры цемента и цементного теста, а также минеральной добавки, в частности, цеолита, были получены на инфракрасном спектрофотометре «Spercord 71 JR» в области $650-4600\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились прессованием совместно с солью KBr ($1-300\text{ мг}$, $\rho=8\text{ т/см}^3$), а также в виде пасты в вазелиновом масле.

На рис. 76 представлен спектр исходного цемента, полученного прессованием с солью KBr. Данная методика была использована для получения полного спектра исходного цемента ввиду прозрачности соли KBr. Однако, из-за сильной гигроскопичности, поглощение в области гидроксильных групп искажалось адсорбированной влагой и оказалось неконтролируемым. В связи с этим кинетика гидратации была исследована на образцах, приготовленных в виде пасты в вазелиновом масле.

Как видно из рис. 76, в высокочастотной области проявляются валентные колебания гидроксильных групп. Максимум при 365 см^{-1} следует отнести к поглощению химически связанных гидроксильных групп, а широкую полосу при 3400 см^{-1} – к ОН-группам адсорбированных молекул воды. Полоса при 1625 см^{-1} относится к деформационным колебаниям ОН-групп. Широкую интенсивную полосу при 1430 см^{-1} и максимум при 880 см^{-1} следует отнести к валентным и деформационным колебаниям карбонатных ионов CO_3 соответственно.

Полоса $1100-1050\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями Si-O связи кремнекислородных тетраэдров. Дублет при 780 см^{-1} и максимум при 700 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи Al-O – в структуре трехкальциевого алюмината.

На рис. 77 приводятся ИК-спектры исходного цемента и цеолита, полученных в виде пасты в вазелиновом масле. Здесь же приводится ИК-спектр вазелинового масла. Как видно, область $3000-3650\text{ см}^{-1}$ в вазелине

свободна от побочных поглощений, а полосы поглощения в области 2900 см^{-1} и 720 см^{-1} не искажают спектры цемента и цеолита. Исключение составляет область $1380\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, где деформационные колебания C-H вазелина перекрываются с деформационными колебаниями карбонатных ионов, которые не представляют особого интереса в поставленной нами задаче.

Различия в ИК-спектрах цемента и цеолита, в основном, наблюдаются в области поглощения гидроксильных групп $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ и в области 1100 см^{-1} , относящейся к колебаниям связей Si-O. По спектрам, полученным прессованием с KBr, проявляются также различия в соотношении карбонатных и силикатных групп (1430 см^{-1}).

В ИК-спектре цемента в области $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ из-за меньшего содержания адсорбированной воды (область 3400 см^{-1}) наблюдается четкое разрешение полос 3630 и 3580 см^{-1} , относящихся к свободным и связанным поверхностным гидроксильным группам. Полосы поглощения в области 1100 см^{-1} , характерные как для цемента, так и для цеолита, различаются своей полушириной. Это различие связано с упорядоченным строением силикатного каркаса в цеолитах, для которых имеет место меньшая полуширина полосы.

Для контроля эффективности воздействия цеолитной добавки на время твердения были получены ИК-спектры цементного теста с различным процентным содержанием добавки на различных стадиях процесса.

На рис. 78 представлены ИК-спектры цементного теста в начальной стадии процесса твердения (а), через 7 и 28 суток. Для ИК-спектра цементного теста в начальной стадии характерно большое поглощение ОН-групп адсорбированных молекул воды при 3400 см^{-1} и большая полуширина полосы 1100 см^{-1} , относящейся к колебаниям связей Si-O, в то время как по мере твердения интенсивность поглощения при 3400 см^{-1} уменьшается, одновременно наблюдается сужение полосы при 1100 см^{-1} . Для более наглядного представления кинетики протекания процесса твердения построены зависимости интенсивности полосы поглощения 3400 см^{-1} и полуширины полосы 1100 см^{-1} от времени (рис. 79).

Как видно, по мере твердения исходного цемента, интенсивность полосы 3400 см^{-1} и полуширина 1100 см^{-1} (J_1 и Γ_1 соответственно) уменьшается. Введение цеолитовой добавки (25%) приводит к замедлению процесса твердения цементной массы, о чем можно судить по слабому спаду кривых J_2 и Γ_2 . Рис. 78.

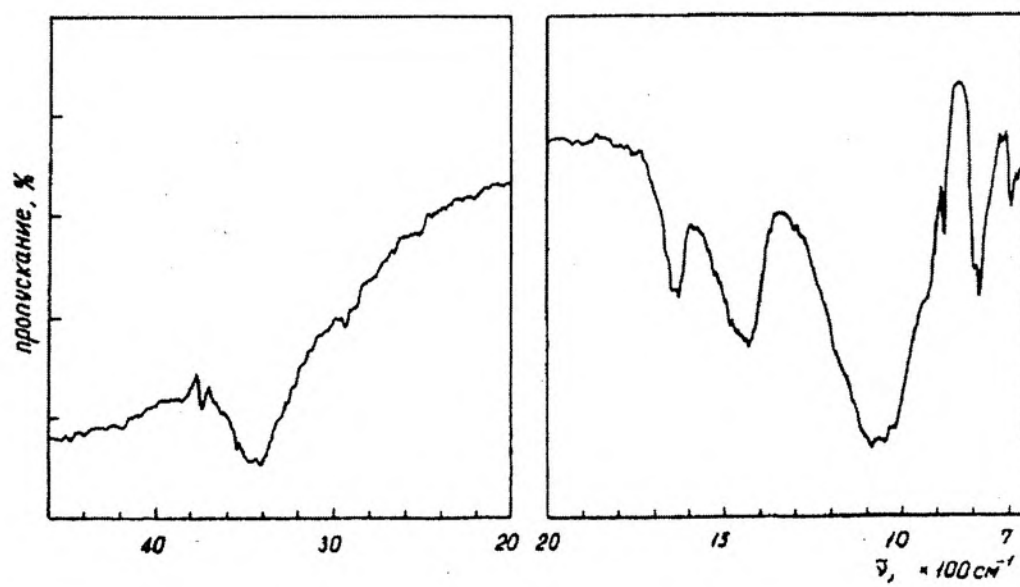


Рис. 76. ИК – спектр исходного цемента, полученного прессованием с солью KBr .

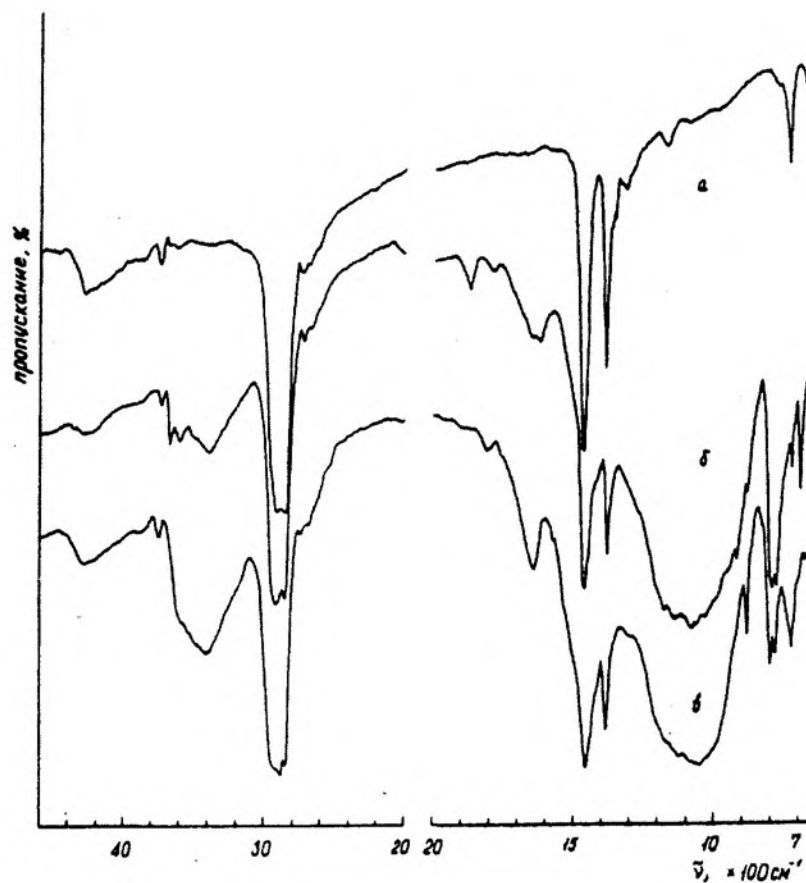


Рис. 77. (а) – ИК-спектр вазелинового масла,
(б) – ИК-спектр исходного цемента в вазелиновом масле,
(в) – ИК-спектр цеолита в вазелиновом масле.

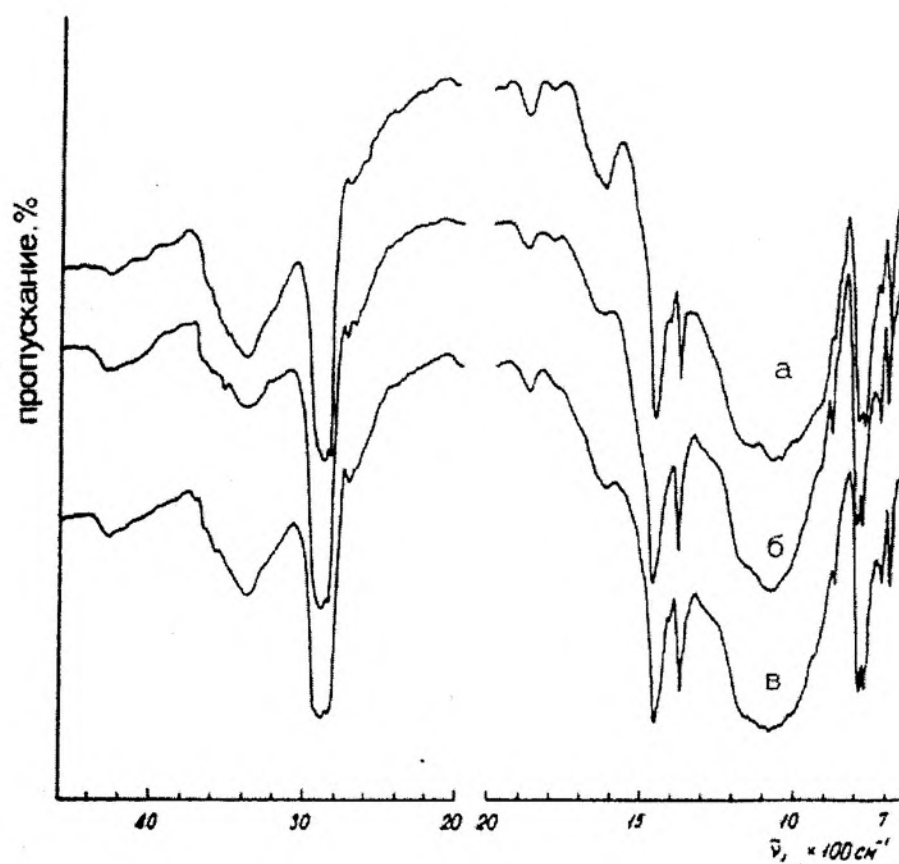


Рис. 78. (а) – ИК - спектр цемента, затворенного водой (начальная стадия),
 (б) - ИК-спектр цементной массы после затвердения (через 7 суток),
 (в) – ИК - спектр цементной массы с добавкой 25% цеолита после затвердения (через 28 суток).

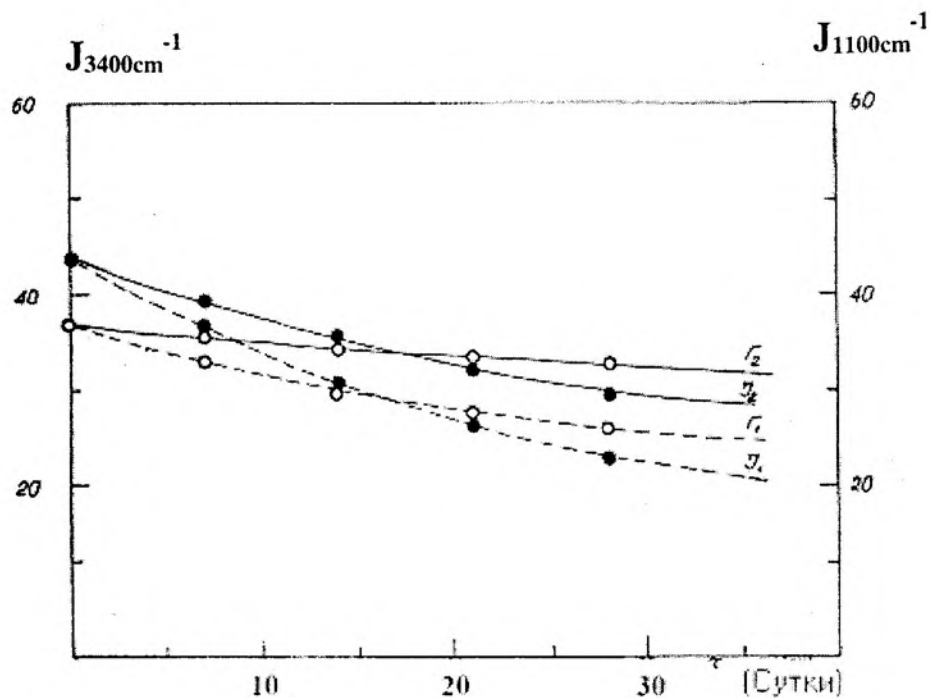


Рис. 79. Зависимость интенсивности полосы 3400 см^{-1} и ширины полосы 1100 см^{-1} от времени затворения для исходного цемента (1) и цемента с добавкой 25 % цеолита (2).

Известны механизмы [22] действия добавок на кинетику гидратации цемента и твердения бетона, позволяющие смоделировать ситуацию, возникающую при затворении бетонной смеси водой. Однако в данной работе необходимо было исследовать взаимосвязь таких свойств, как структура и физико-химические свойства цементного камня зависят от состава цементного теста и времени затворения.

4.8.4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА С ДОБАВКАМИ ЦЕОЛИТА

Целью данного исследования явилось изучение кинетики гидратации цемента с добавками цеолита для продления времени

затворения цементного теста, применяющегося на нефтепромыслах для цементирования буровых скважин.

Условия эксперимента.

ДТ-анализ проводился на дериватографе Q-1500D, МОМ в следующих условиях: вес исследуемого образца составлял 1 г, чувствительность термогравиметрической (ТГ) шкалы равнялась 1000. Образцы исследовались в температурном интервале 20-1000⁰С со скоростью подъема температуры в печи, равной 10 ⁰/мин., чувствительность гальванометров ДТА и ДТГ равнялась 500μv, скорость движения бумаги в самописце 2,5 мм/мин.

Объектом исследования являлись композиции на основе цемента:

- цемент (37,5г) + Н₂О (12,5г);
- цемент (33,75г) + цеолит (3,75г) + Н₂О (12,5г) во второй
- композиции отношение цеолита к цементу равнялось 10 %;
- цеолит исходный.

Целью исследования явилось изучение кинетики гидратации и твердения цементного раствора и сопоставление этих данных с кинетическими данными по твердению цементного раствора с 10%-ной добавкой цеолита.

После приготовления цементного раствора снимались дериватограммы исходного композита, а также через 1, 2, 12 суток и спустя месяц после затворения.

Известно, что при затворении цемента водой происходит тепловыделение, сопровождаемое экзотермическим эффектом. Однако при исследовании ДТА цемента, затворенного водой (композиция 1), не было зарегистрировано экзотермического эффекта (обусловленного тепловыделением), сопровождающего смачивание цементного порошка водой.

Поэтому необходимая информация была получена нами с использованием данных температурного градиента (ДТА-кривая), а именно: эндотермического эффекта, сопровождающего десорбцию несвязанной воды.

Как видно из дериватограммы цементной массы (рис. 80), по термогравиметрической кривой (Δm, % вес.) можно оценить количество несвязанной воды в зависимости от времени затворения. По ДТГ-кривой (dm/dt) можно судить о скорости протекания процесса десорбции Н₂О. И наконец, по ДТА-кривой (ΔТ) можно получить информацию о количестве теплопоглощения, сопровождающего десорбцию несвязанной Н₂О в зависимости от времени затворения.

На рис. 81 представлены ДТА-кривые, а именно: эндотермические эффекты, сопровождающие десорбцию несвязанной H_2O в двух композициях - на основе цемента (образец I) и с добавкой цеолита образец II.

Если обозначить глубину эндоэффекта десорбции на ДТА-кривой ($H_{ДТА}$) в условных единицах, то на дериватограммах (рис. 80) можно проследить зависимость площади эндоэффекта десорбции от времени твердения цементной массы.

Так, построение графической зависимости величины $H_{ДТА}$ от времени твердения (рис. 82) приводит к выводу о том, что наибольшее количество воды участвует в затворении цемента уже в первые двое суток. В последующее время скорость твердения композиции с добавкой цеолита уменьшается, следовательно, возрастает время затворения цементной массы.

На ДТА-кривой цементной массы с цеолитом (рис. 83) зафиксированы эндоэффекты при 520, 570 $^{\circ}C$, которые относятся к дегидратации гидроокиси кальция, а также при 790 $^{\circ}C$ - обусловленный разложением карбоната кальция.

Для сравнения на рис. 81 представлена дериватограмма цеолита Айдагского месторождения.

Из кинетических данных по убыванию эндоэффекта (H) ДТА-кривой, свидетельствующих о связывании свободной воды в зависимости от времени, можно сделать вывод о том, что добавка цеолита в цементный раствор приводит к увеличению времени затворения, очевидно, из-за наличия в структуре цеолита воды, подпитывающей цементный раствор длительное время.

Экспериментальные данные обрабатывались нами с целью получения математической модели процесса десорбции воды в цементном тесте от времени затворения. С помощью математической модели будут решены задачи оптимизации процесса затворения цементной массы с добавками цеолита Айдагского месторождения.

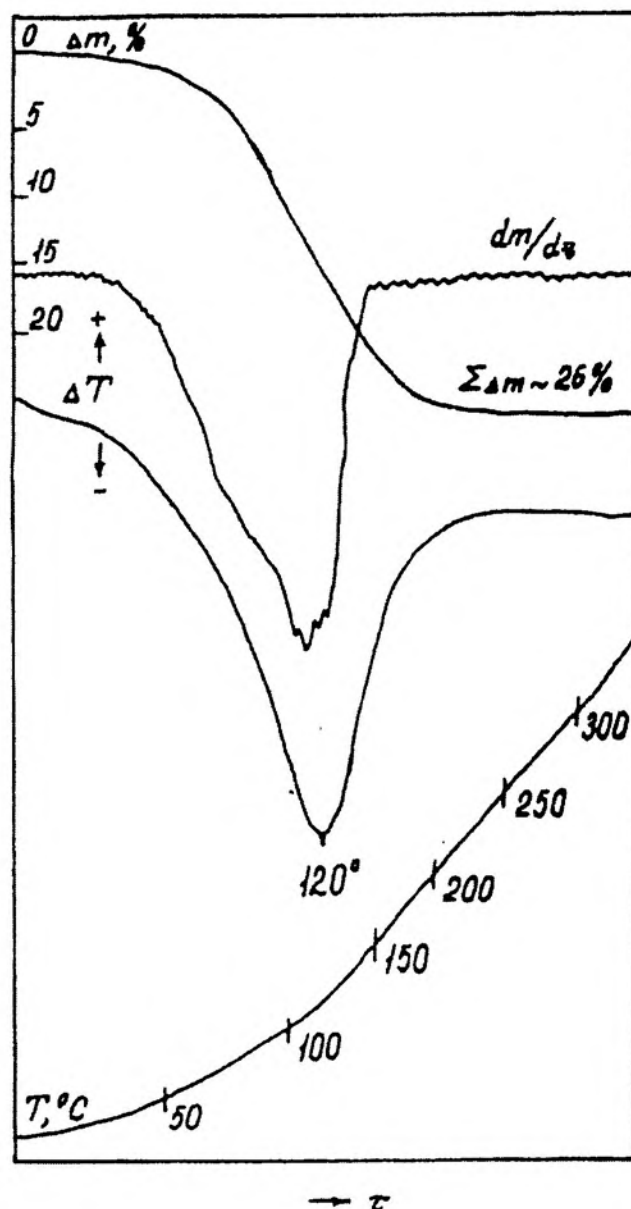


Рис. 80. Дериватограмма цемента, затворенного водой, где Δm – термогравиметрическая (ТГ) кривая; ΔT – ДТА-кривая; $dm/d\tau$ – скорость изменения веса, ДТГ – кривая; T – температурная кривая.

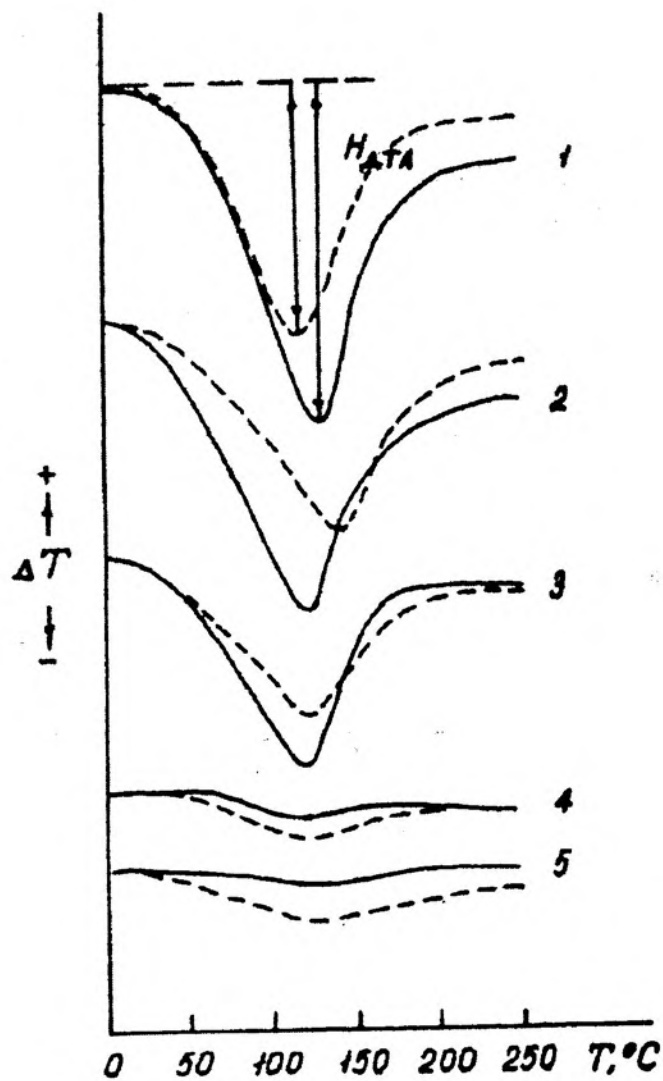


Рис. 81. ДТА - кривые цементной массы с водой и цементной массы с водой + 10% цеолита (пункт. линией) при разном времени затворения;

1 - свежеприготовленная масса;

2 - $\tau = 24$ часа; 3 - $\tau = 48$ часов;

4 - $\tau = 12$ суток; 5 - $\tau = 1$ месяц.

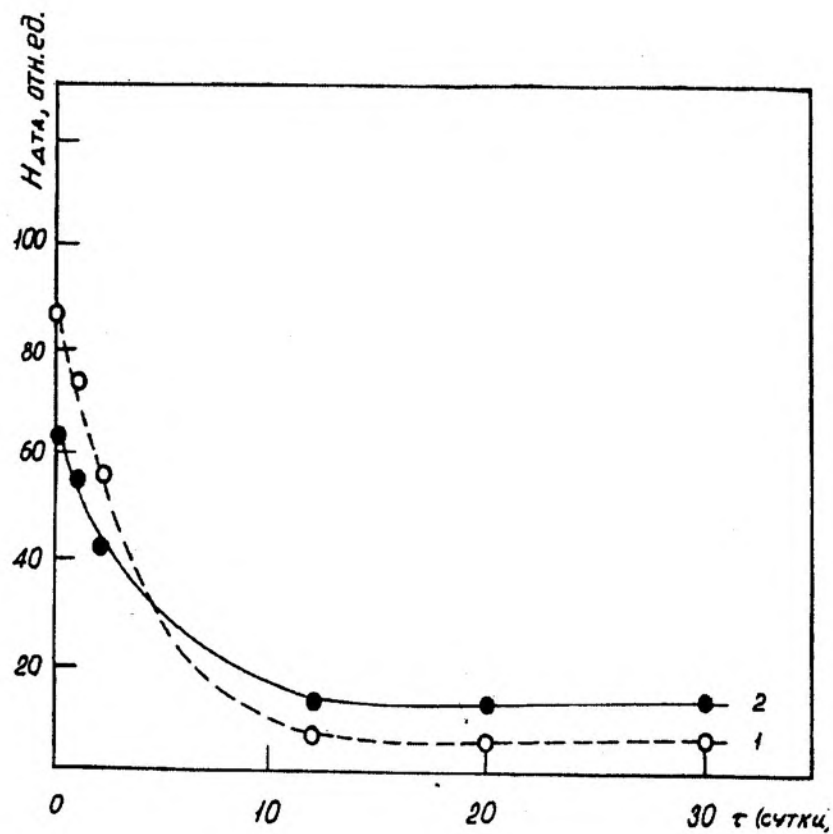


Рис. 82. Зависимость площади эндозфекта десорбции воды ($H_{дта}$) от времени твердения цементной массы; где 1 - цемент + H_2O ; 2 - цемент + 10% цеолита + H_2O .

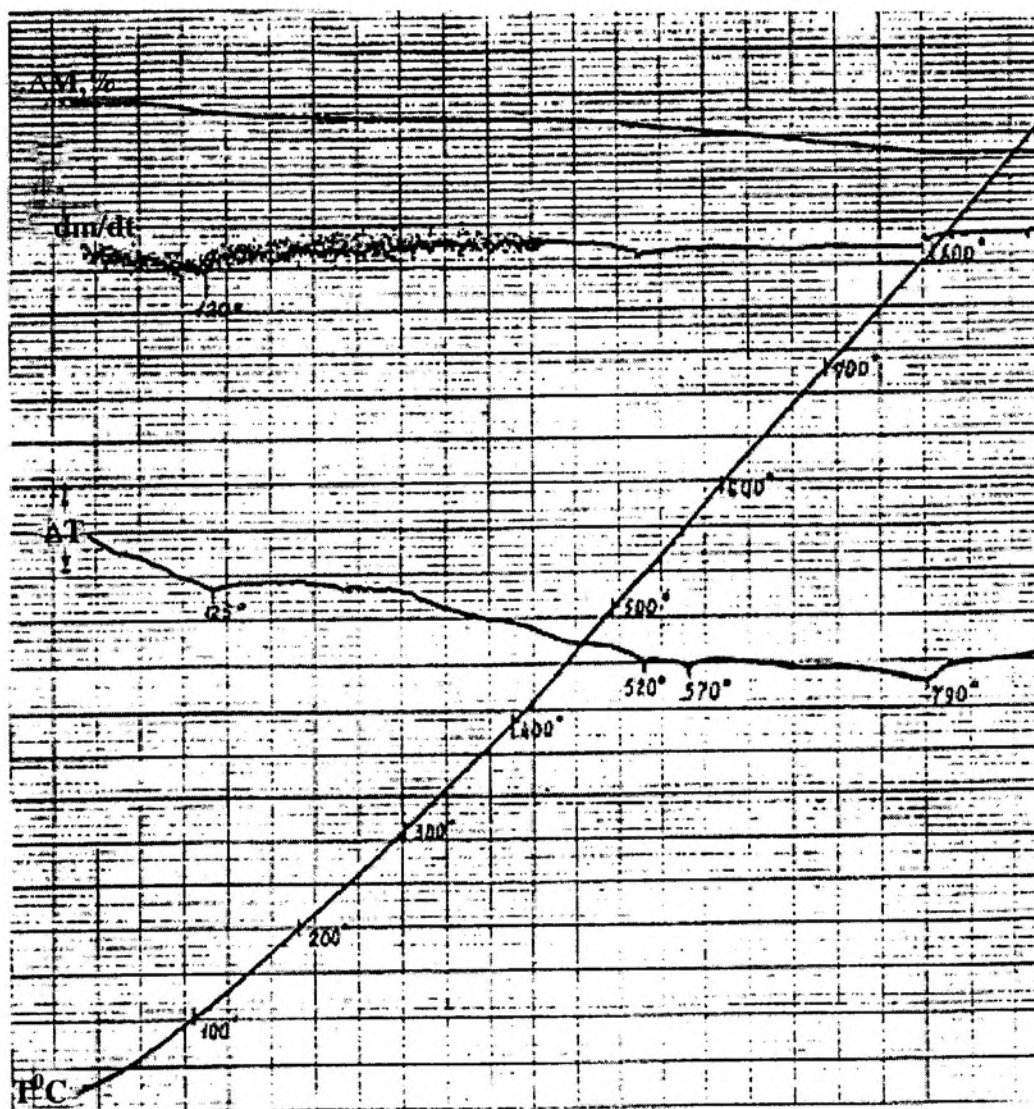


Рис. 83. Дериватограмма цементной смеси с цеолитом (10%) + H_2O , где Δm - потеря веса; $dm/d\tau$ - скорость изменения веса; ΔT - температурный градиент в образце относительно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Следует отметить, что физико-механическая оценка реакционной способности цеолита и влияние его на ранние стадии гидратации цементов выполнена также методом изотермической дифференциальной микрокалориметрии [149]. По термокинетическим зависимостям $dQ/d\tau = J(\tau)$ было обнаружено наличие одного, довольно значительного по абсолютной величине экзоэффекта, относящегося к смачиванию порошка водой. Рост удельной поверхности цеолита закономерно приводит к росту как интенсивности, так и интегрального тепловыделения.

Введение цеолитов в состав твердеющего цемента обуславливает некоторое усиление адсорбционного взаимодействия с водой, что характеризуется ростом абсолютного значения первого экзоэффекта пропорционально содержанию цеолита в породе.

Выявлено, что тампонажный цементный камень, содержащий 10-12 % природного цеолита Айдагского месторождения, на 11 % прочнее чистоцементного камня (67 кг/см^2 – против 60 при изгибе и 440 кг/см^2 против 400 на сжатие).

Результаты проведенных исследований позволяют обосновать применение цементно-цеолитового тампонажного раствора для цементирования эксплуатационных колонн при температурах от 20 до 100°C вместо цементно-песчаных, сравнительно тяжелых и медленно набирающих прочность тампонажных составов. Следует добавить, что цеолиты, введенные в состав тампонажных растворов из шлаковых цементов, также значительно активизируют их твердение и улучшают структуру цементного камня. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что природный цеолит Айдагского месторождения, содержащий до 50 % клиноптилолита, может быть использован в качестве минеральной добавки в состав тампонажного цемента.

Применяемый для указанных целей в объединении «Юганнефтегаз» цеолитовый порошок с месторождения «Тедзами» Грузинской Республики как по составу, так и по содержанию цеолита в породе отличается от химического, силикатного и элементного состава цеолита Айдагского месторождения Азербайджанской Республики, что обуславливает необходимость данного исследования (рис.84).

При исследовании методом дифференциально-термического анализа (ДТА) цементных композиций необходимая информация была получена с использованием данных температурного градиента (ДТА-кривая). Количество теплотогощения, сопровождающего десорбцию несвязанной воды в зависимости от времени затворения, представлено в виде эндоэффекта ДТА-кривой на рис. 85-88.

Обозначив глубину эндоэффекта десорбции на ДТА-кривой ($H_{\text{ДТА}}$) в условных единицах и построив графическую зависимость величины

Н_{ДТА} от времени твердения (рис. 89), можно судить о скорости времени твердения цементной массы. Для решения задачи оптимизации процесса затворения цементной массы с добавками цеолита необходимо получить математическую модель процесса десорбции воды из цементного теста. Для этого на ЭВМ обрабатывались экспериментальные данные, полученные методами ДТА и ИКС.

Для расчета по методу ДТА были представлены зависимости (рис. 80) максимума энтальпии десорбции от времени твердения, взятые из дериватограмм (рис. 86-88) для 3-х серий композиций цемента с водой и добавками цеолита Айдагского месторождения в количестве 5, 10, 17 % вес.

$$\frac{dH}{d\tau} = -k(H - H_p)^\alpha,$$

Уравнение, описывающее десорбцию воды из композиции цемент + цеолит + вода, в общем виде представляет:

где k – константа скорости десорбции воды; H_p – равновесное значение энтальпии; α – порядок уравнения десорбции. На основании экспериментальных данных по методу нелинейного программирования были определены значения параметров уравнения (1), которые приведены в таблице 52.

Таблица 52

**ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩЕГО
ДЕСОРБЦИЮ ВОДЫ ИЗ КОМПОЗИЦИИ ЦЕМЕНТ + ЦЕОЛИТ +
ВОДА**

Параметры	Цемент + H ₂ O	Цемент + 5% (цеолит + H ₂ O)	Цемент + 10% (цеолит + H ₂ O)	Цемент + 17% (цеолит + H ₂ O)
Lg k	0,1103	1,024	-0,147	0,786
α	0,5	0,094	0,645	0,126
H _p	4,83	7,1	12,2	14,4

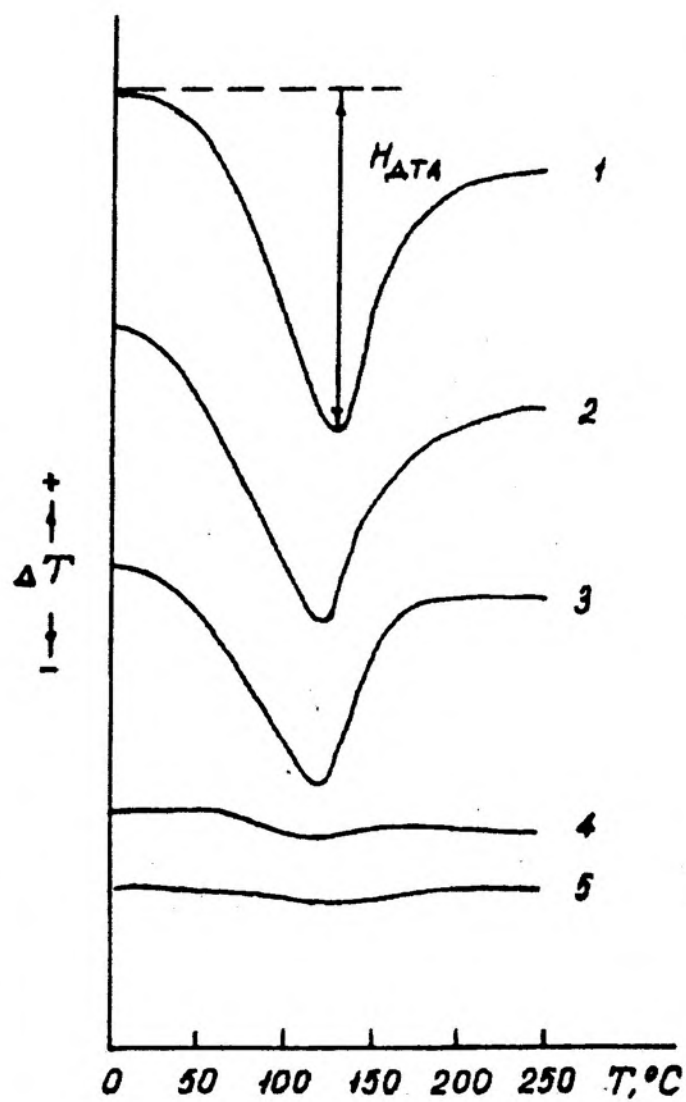


Рис. 84. ДТА - кривые цементной массы с водой при разном времени затворения (τ), где 1 - свежеприготовленная масса;
 2 - $\tau = 24$ часа; 3 - $\tau = 48$ часов;
 4 - $\tau = 12$ суток; 5 - $\tau = 1$ месяц.

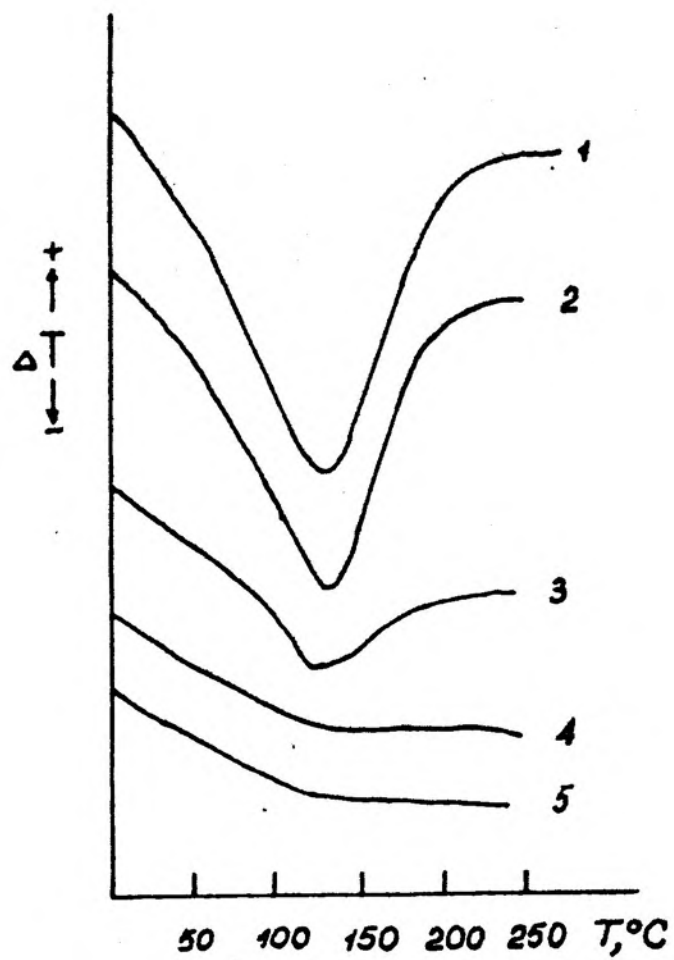


Рис. 85. ДТА - кривые цементной массы с водой + 5 % цеолита при разном времени затворения (τ), где:
 1 – свежеприготовленная; 2- $\tau=24$ часа; 3- $\tau=48$ часов;
 4 - $\tau=72$ часа; 5 - $\tau=7$ суток.

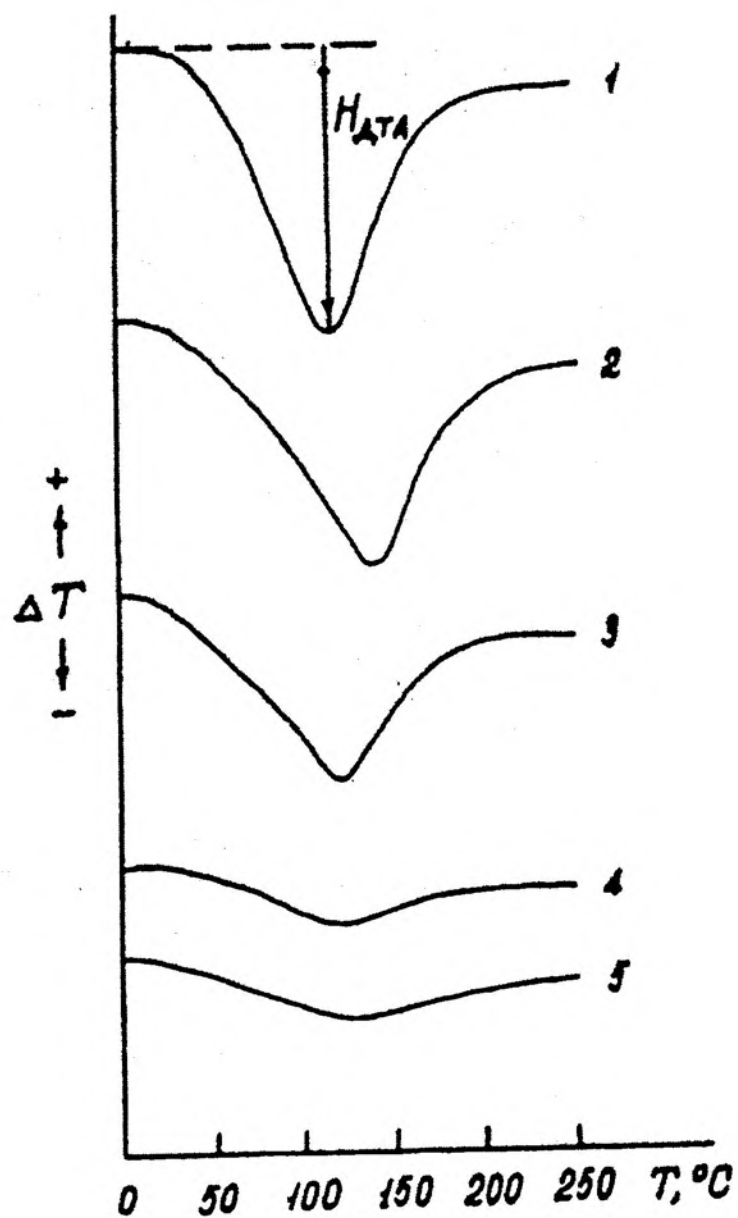


Рис. 86. ДТА - кривые цементной массы с водой + 10 % цеолита при разном времени затворения (τ), где :
 1 - свежеприготовленная масса с цеолитом;
 2 - $\tau = 24$ часа; 3 - $\tau = 48$ часов;
 4 - $\tau = 12$ суток; 5 - $\tau = 1$ месяц.

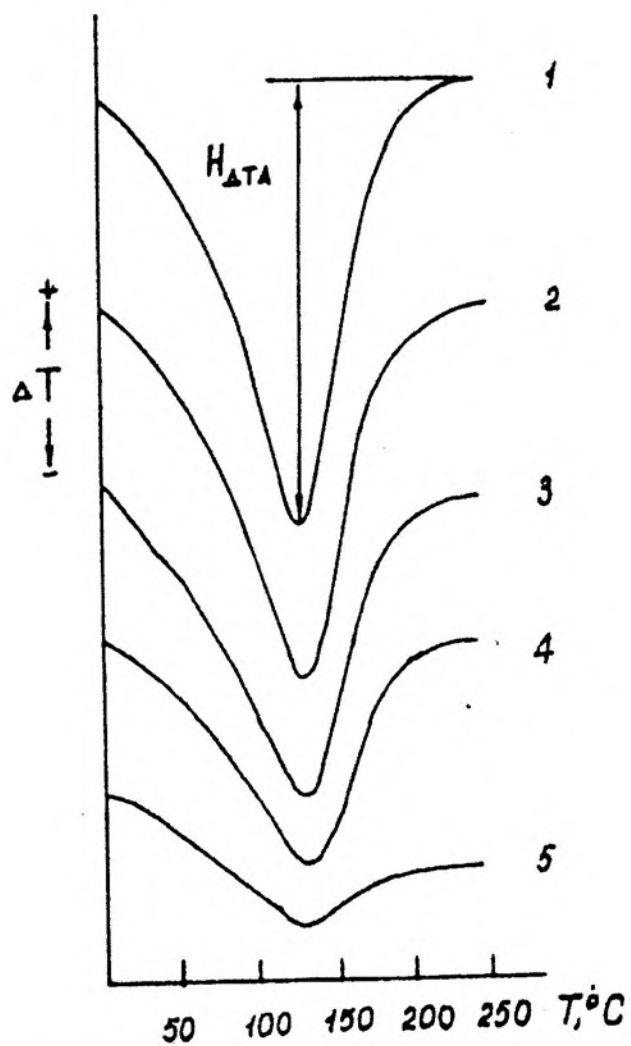


Рис. 87. ДТА - кривые цементной массы с водой + 17% цеолита при разном времени затворения (τ), где:
 1 - свежеприготовленная цементная масса;
 2 - $\tau = 24$ часа; 3 - $\tau = 48$ часов; 4 - $\tau = 72$ часа; 5 - $\tau = 7$ суток.

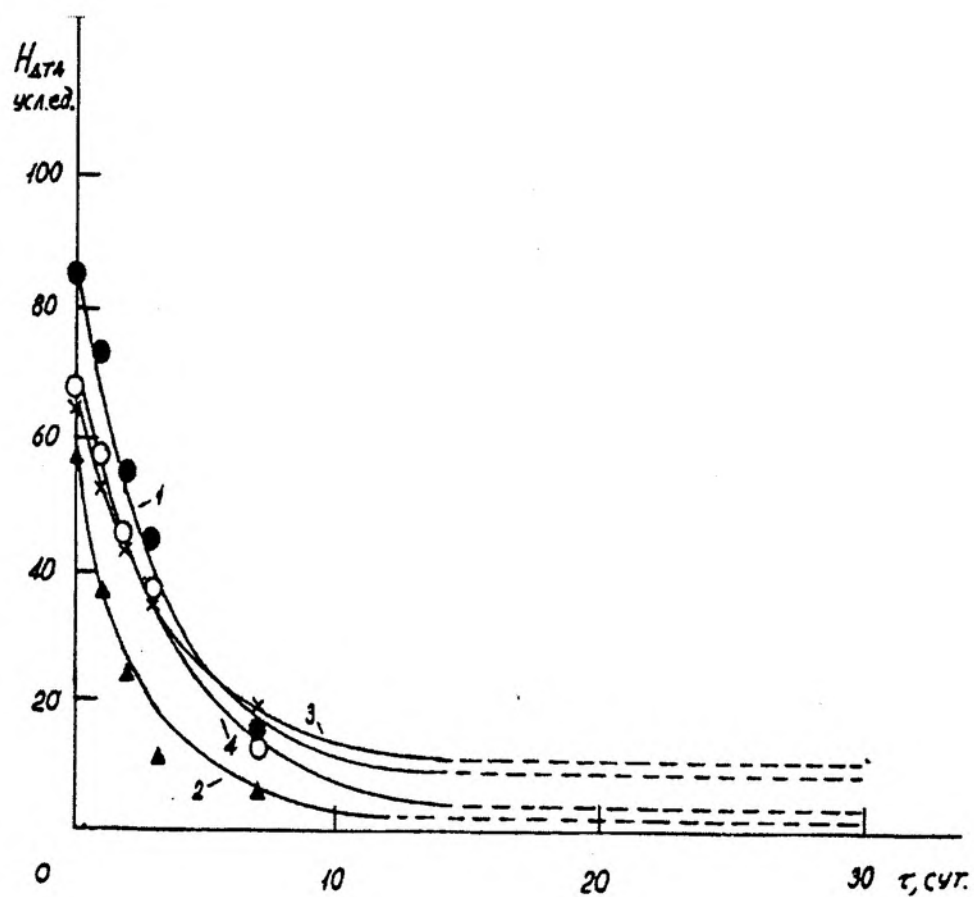


Рис. 88. Зависимость эндозффекта десорбции H_2O ($H_{дтв}$) от времени твердения цементной массы, где:
 1 - цемент H_2O ; 2 - цемент + 5% цеолита + H_2O ;
 3 - цемент + 10 % цеолита + H_2O ;
 4 - цемент + 17 % цеолита + H_2O .

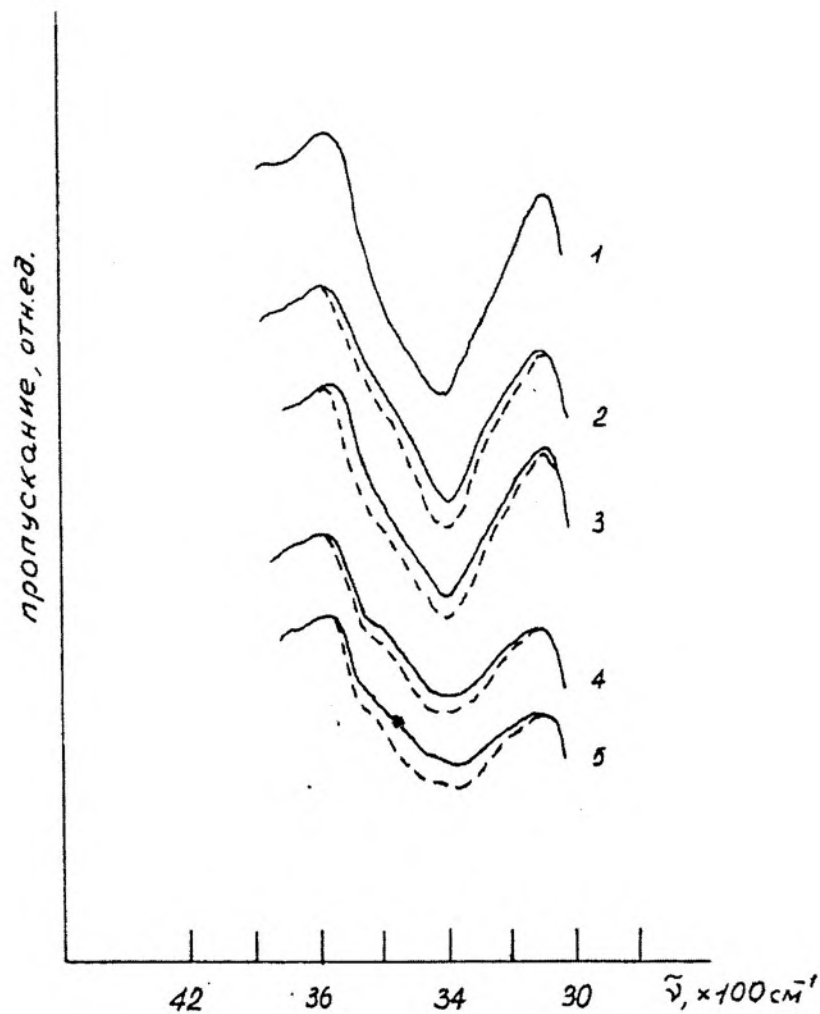


Рис. 89. Зависимость интенсивности полосы 3400 см^{-1} от времени затворения для исходного цемента (сплошная линия) и цемента с добавкой 17% цеолита (пунктирная линия): 1 - нач. стадия; 2 - 7 суток; 3 - 14 суток; 4 - 21 сутки и 5 - 28 суток.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных с достаточной точностью описывает процесс твердения цемента и композиций **цемент + цеолит + вода**.

Значения параметров, приведенных в таблице 52, были обработаны по методу МНК (метод наименьших квадратов) и получены следующие зависимости:

$$\begin{aligned} \alpha &= -1,225 + 0,3405C_{\text{ц}} - 0,01536C_{\text{ц}}^2 \\ H_p &= -0,94 + 1,9C_{\text{ц}} - 0,059C_{\text{ц}}^2 \\ K &= 31,83 - 5,9C_{\text{ц}} + 0,23C_{\text{ц}}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

где $C_{\text{ц}}$ – весовое содержание цеолита в композициях. Учитывая (2) в уравнении (1), получим полную математическую модель процесса затворения цементной массы с различными концентрациями цеолита.

При оптимизации процесса затворения надо задавать концентрацию цеолита в композиции и определять время затворения или, наоборот, при заданном времени затворения можно рассчитать необходимую концентрацию цеолита в композициях.

Закономерности по десорбции воды при твердении цементной массы с различным процентным содержанием цеолита, полученные методом ИКС, также были проанализированы с помощью математического моделирования.

Десорбция воды и твердение цементной массы контролировались по интенсивности полосы ИК-поглощения при 3400 см^{-1} , соответствующей колебаниям связанных ОН-групп, и по полуширине полосы поглощения при 1100 см^{-1} , относящейся к колебаниям Si-O силикатного каркаса (рис. 90, 91).

На рис. 92 представлены зависимости интенсивности полосы 3400 см^{-1} и полуширины полосы 1100 см^{-1} от концентрации цеолита.

Как видно, добавление цеолита позволяет замедлить процессы десорбции воды и твердения цементной массы, контролируемые указанными параметрами.

С помощью математических методов моделирования рассчитаны теоретические значения интенсивностей и полуширины полос ИК-спектров для различных процентных соотношений цемента и цеолита.

Найденные численные значения коэффициентов входят в уравнения, описывающие данные закономерности.

Зависимости численных значений коэффициентов от процентного содержания цеолита в композициях аппроксимированы по МНК и получены следующие зависимости для интенсивности полосы:

$$\begin{aligned}
 k &= 0,18 - 0,003C_{\text{ц}} \\
 a &= 0,634 + 0,00053C_{\text{ц}} \\
 J_p &= 21,55
 \end{aligned}$$

для полуширины полосы:

$$\begin{aligned}
 k &= 0,191 - 0,0135C_{\text{ц}} + 0,000305C_{\text{ц}}^2 \\
 a &= 0,508 + 0,0045C_{\text{ц}} \\
 \xi &= 18,7
 \end{aligned}$$

где $C_{\text{ц}}$ – процентное содержание цеолита в композициях.

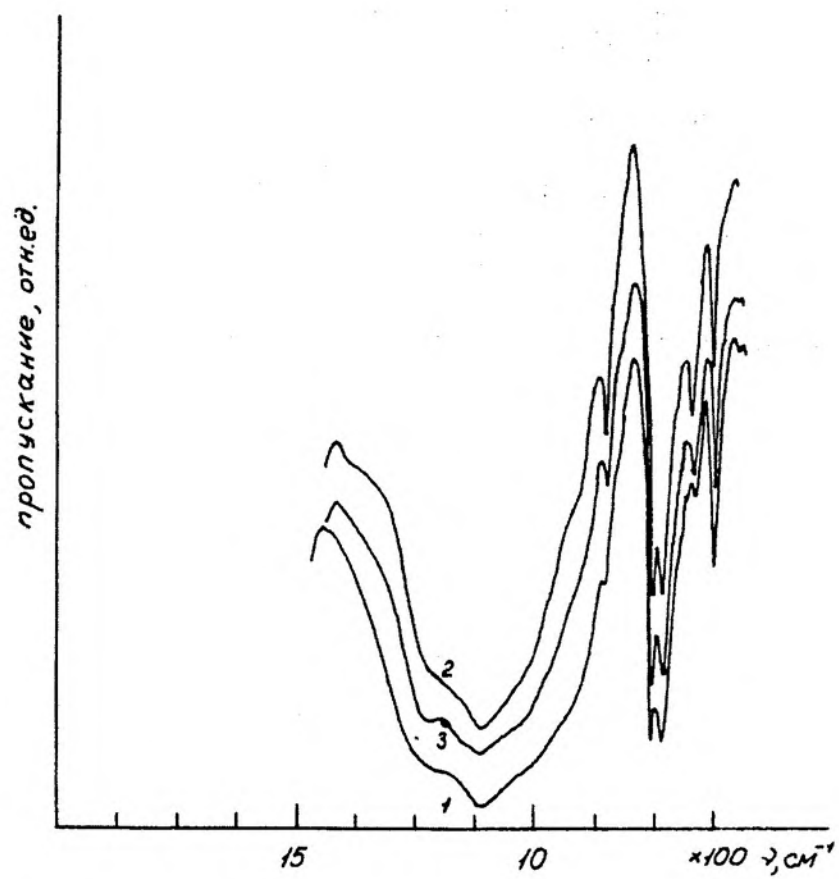


Рис. 90. Изменение ширины полосы 1100 см^{-1} :
 1 - исходный цеолит, начальная стадия;
 2 - цемент отвержден 28 дней;
 3 - цемент + 17% цеолита, отвержден 28 дней.

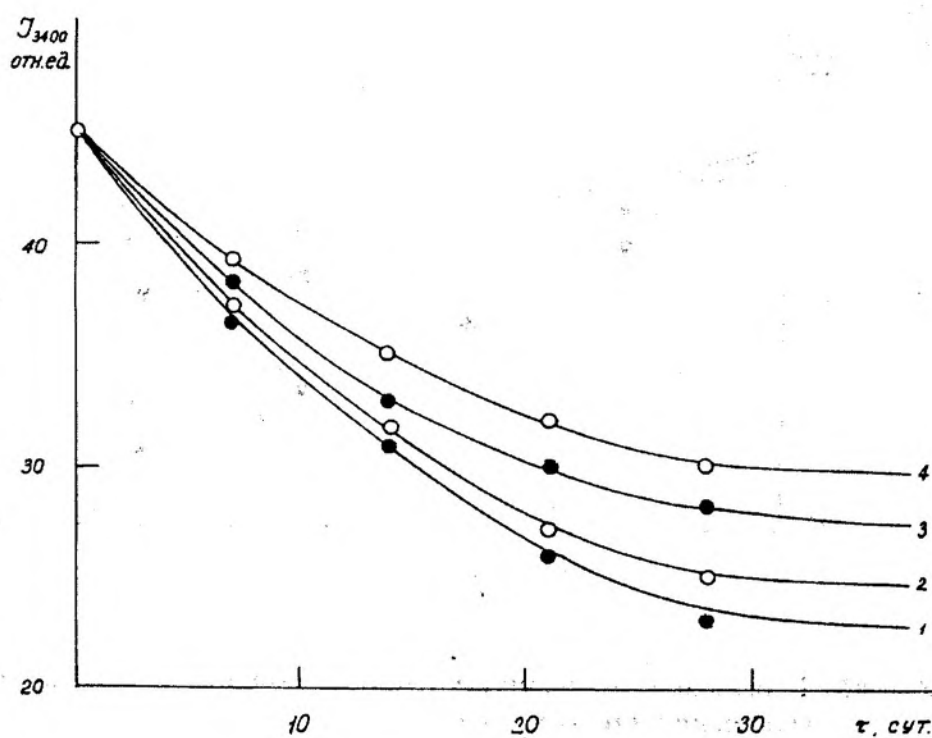


Рис. 91. Зависимость интенсивности полосы 3400 см^{-1} от времени затворения для образцов:
 1 - исходного цемента; 2 - цемента + 5% цеолита;
 3 - цемента + 17% цеолита; 4 - цемента + 25% цеолита.

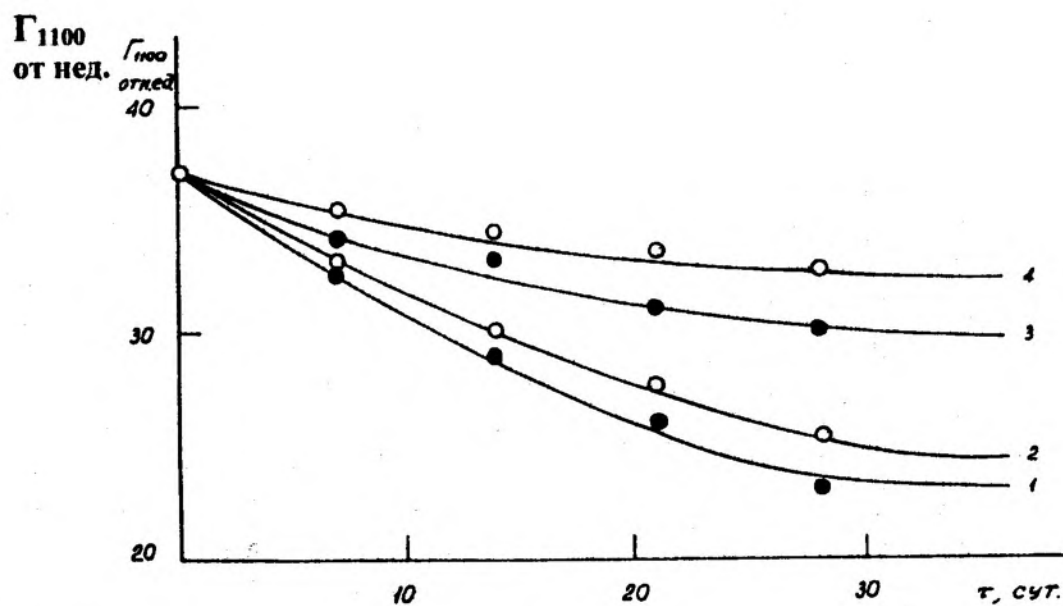


Рис. 92. Зависимость полуширины полосы 1100 см^{-1} от времени затворения для образцов:

1 - исходного цемента; 2 - цемента + 5% цеолита;
 3 - цемента + 17% цеолита; 4 - цемента + 25% цеолита.

В таблицах 53 и 54 приведены сопоставления результатов расчета по математическим моделям и экспериментальных значений для интенсивности и полуширины полосы (табл. 55).

Таблица 53

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ

Вре- мя твер- де- ния	цемент + H ₂ O			цемент + 5% цеолит + H ₂ O			цемент + 10% цеолит + H ₂ O			цемент + 17% цеолит + H ₂ O		
	экс- пер.	рас- чет.	% ош.	экс- пер.	рас- чет	% ош.	экс- пер.	рас- чет	% ош.	Экс- пер.	Рас- чет.	% ош.
0,5	80,0	80,3	-0,4	47,0	41,6	11,6	58,0	58,6	-1,1	60,0	58,0	3,3
1,0	73,0	74,8	-2,5	45,0	34,3	23,9	53,0	54,5	-2,9	56,0	53,2	5,1
1,5	65,0	69,5	-6,9	36,0	27,2	24,6	48,0	50,6	-5,5	50,0	48,3	3,1
2,0	57,0	64,4	-13,0	18,0	20,3	-12,6	44,0	47,0	-6,8	42,0	43,6	-3,9
2,5	52,0	59,6	-14,5	13,0	13,7	-5,6	41,0	43,6	-6,3	36,0	39,0	-8,3
3,0	48,0	54,9	-14,4	8,0	7,8	2,0	39,0	40,4	-3,6	32,0	34,5	-7,7
3,5	45,0	50,4	12,1	7,5	7,1	5,9	36,0	37,4	-4,0	28,0	30,1	-7,4
4,0	42,0	46,2	10,0	7,0	7,1	-0,8	33,5	34,7	-3,5	24,0	25,8	-7,7
4,5	38,0	42,2	-10,9	7,0	7,1	-0,8	31,0	32,1	-3,6	22,0	21,8	0,9
5,0	36,0	38,3	-6,4	7,0	7,1	-0,8	29,5	29,8	-0,9	19,0	18,0	5,2
5,5	33,0	34,7	5,1	7,0	7,1	-0,8	27,5	27,6	-0,3	17,0	14,8	13,2
6,0	30,0	31,3	4,2	7,0	7,1	-0,8	24,5	25,6	-4,4	16,0	14,3	10,5
6,5	28,0	28,0	-0,2	7,0	7,1	-0,8	23,0	23,8	-3,4	14,0	14,3	-2,3
7,0	25,0	25,1	-0,2	7,0	7,1	-0,8	23,0	22,1	3,8	13,0	14,3	-10,2
7,5	23,0	22,3	3,2				21,5	20,6	4,1			
8,0	20,0	19,7	1,6				20,0	19,3	3,6			
8,5	18,0	17,3	3,9				19,0	18,1	4,8			
9,0	16,0	15,1	5,0				18,0	17,0	5,3			
9,5	14,0	13,2	6,0				17,0	16,1	5,2			
10,0	13,0	11,4	12,3				16,0	15,3	4,3			
10,5	11,0	9,9	10,4				15,0	14,6	2,6			
11,0	9,0	8,5	5,4				14,0	14,0	-0,2			
11,5	8,0	7,4	7,8				13,5	13,5	-0,3			
12,0	6,0	6,5	-7,6				13,0	13,2	-1,2			
12,5	5,0	5,7	-14,7				12,0	12,8	-7,0			
13,0	5,0	5,2	-4,5				12,0	12,6	-5,0			
13,5	5,0	4,9	1,6				12,0	12,4	-3,5			
14,0	5,0	4,8	3,5				12,0	12,3	-2,5			
30,0	5,0	4,8	3,5				12,0	12,2	-1,3			

Таблица 54

Вре мя тве- рде- ния	Исходный			C _и = 5%			C _и = 17%			C _и = 25%		
	экс пер.	рас- чет.	% ошиб- ки	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- ки	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- ки	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- ки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1,0	43,5	43,7	-0,4	43,5	43,8	-0,7	44,0	44,0	0,0	44,0	44,2	-0,5
2,0	42,5	42,4	0,3	42,5	42,6	-0,3	43,0	43,1	-0,2	43,5	43,4	0,2
3,0	41,0	41,2	-0,4	41,5	41,5	0,0	42,0	42,1	-0,3	42,5	42,7	-0,4
4,0	40,0	40,0	0,1	40,5	40,4	0,2	41,0	41,2	-0,6	42,5	41,9	1,4
5,0	39,0	38,8	0,4	39,0	39,4	-1,0	40,0	40,4	-0,9	40,5	41,2	-1,7
6,0	37,5	37,7	-0,7	38,5	38,4	0,3	39,0	39,5	-1,3	40,0	40,5	-1,2
7,0	36,5	36,7	-0,5	37,5	37,4	0,2	38,5	38,7	-0,5	39,5	39,8	-0,7
8,0	35,5	35,7	-0,6	36,5	36,5	0,1	37,0	37,9	-2,4	38,5	39,1	-1,6
9,0	34,5	34,7	-0,7	35,5	35,6	-0,2	36,5	37,1	-1,7	38,0	38,5	-1,2
10,0	34,0	33,8	0,5	34,5	34,7	-0,6	36,0	36,4	-1,0	37,5	37,8	-0,8
11,0	33,0	32,9	0,2	34,0	33,9	0,3	35,0	35,6	-1,8	36,5	37,2	-1,9
12,0	32,0	32,1	-0,3	33,0	33,1	-0,3	34,5	34,9	-1,3	36,0	36,6	-1,6
13,0	31,5	31,3	0,6	32,5	32,3	0,5	33,5	34,3	-2,2	35,5	36,0	-1,3
14,0	31,0	30,6	1,4	31,5	32,6	-0,3	33,0	33,6	-1,8	35,0	35,4	-1,1
15,0	30,0	29,8	0,5	31,0	30,9	0,3	32,5	33,0	-1,4	34,5	34,8	-1,0
16,0	29,0	29,2	-0,6	30,0	30,2	-0,8	32,0	32,3	-1,1	34,0	34,3	-0,8
17,0	28,5	28,5	-0,1	29,5	29,6	-0,4	31,5	31,8	-0,8	33,5	33,7	-0,7
18,0	28,0	27,9	0,3	29,0	29,0	0,0	31,0	31,2	-0,6	33,0	33,2	-0,7
19,0	27,5	27,3	0,6	28,5	28,4	0,2	30,5	30,6	-0,4	32,5	32,7	-0,7
20,0	27,0	26,8	0,7	28,0	27,9	0,4	30,5	30,1	1,3	32,5	32,2	0,8
21,0	26,0	26,3	-1,1	27,5	27,4	0,4	30,0	29,6	1,4	32,0	31,7	0,8
22,0	25,5	25,8	-1,3	27,0	26,9	0,4	29,5	29,1	1,3	31,5	30,8	2,1
23,0	25,5	25,4	0,5	26,5	26,4	0,3	29,5	28,6	2,9	31,5	30,8	2,1
24,0	25,0	25,0	0,1	26,0	26,0	0,0	29,0	28,2	2,8	31,0	30,4	1,9
25,0	24,5	24,6	-0,3	25,5	25,6	-0,3	28,5	27,8	2,6	30,5	30,0	1,7

ПОЛУШИРИНА ПОЛОСЫ

Вре- мя твер- де- ния	Исходный			C _п = 5 %			C _п = 17 %			C _п = 25 %		
	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- -ки	экс- пер.	Рас- чет.	% ошиб- -ки	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- -ки	экс- пер.	рас- чет.	% ошиб- -ки
1,0	36,5	36,4	0,4	36,5	36,5	0,1	36,5	36,7	-0,5	36,5	36,8	-0,8
2,0	35,5	35,7	-0,7	35,5	35,9	-1,2	36,0	36,4	-1,1	36,5	36,6	-0,3
3,0	35,0	35,1	-0,3	35,0	35,4	-1,2	35,5	36,1	-1,7	36,0	36,4	-1,1
4,0	34,5	34,5	0,0	44,5	34,9	-1,2	35,5	35,8	-0,8	35,5	36,2	-2,0
5,0	34,5	33,9	1,7	34,5	34,4	0,3	35,0	35,5	-1,4	35,5	36,0	-1,4
6,0	33,5	33,3	0,6	33,5	33,9	-1,2	34,5	35,2	-2,0	35,5	35,8	-0,9
7,0	32,5	32,7	-0,7	33,5	33,4	0,2	34,5	34,9	-1,2	35,5	35,6	-0,3
8,0	32,5	32,1	1,1	33,0	32,9	0,2	34,5	34,6	-0,4	35,0	35,4	-1,2
9,0	31,5	31,6	-0,3	32,5	32,5	0,1	34,0	34,3	-1,0	35,0	35,2	-0,6
10,0	31,0	31,0	-0,1	32,0	32,0	0,0	33,5	34,1	-1,7	34,5	35,0	-1,6
11,0	30,5	30,5	0,0	31,5	31,6	-0,2	33,5	33,8	-0,8	34,5	34,8	-1,0
12,0	30,0	30,0	0,2	31,5	31,1	1,2	33,5	33,5	0,0	34,5	34,7	-0,5
13,0	29,5	29,4	0,2	30,5	30,7	-0,6	33,0	33,2	-0,7	34,5	34,5	0,1
14,0	29,0	28,9	0,3	30,5	30,3	0,8	32,5	33,0	-1,4	34,0	34,3	-0,8
15,0	28,5	28,4	0,3	30,0	29,8	0,6	32,5	32,7	-0,6	34,0	34,1	-0,3
16,0	28,0	27,9	0,3	29,5	29,4	0,3	32,5	32,4	0,2	34,0	33,9	0,2
17,0	27,5	27,4	0,2	29,0	29,0	-0,1	32,0	32,2	-0,5	33,5	33,7	-0,7
18,0	27,0	27,0	0,1	28,5	28,6	-0,4	32,0	31,9	0,3	33,5	33,6	-0,2
19,0	26,5	26,5	0,0	28,5	28,2	0,9	31,5	31,7	-0,5	33,5	33,4	0,4
20,0	26,0	26,1	-0,2	28,0	27,9	0,5	31,5	31,4	0,3	33,5	33,2	0,9
21,0	25,5	25,6	-0,4	27,5	27,5	0,0	31,5	31,2	1,1	33,5	33,0	1,4
22,0	25,0	25,2	-0,7	27,0	27,1	-0,5	31,0	30,9	0,3	33,0	32,8	0,5
23,0	24,5	24,8	-1,1	26,5	26,8	-1,0	31,0	30,7	1,1	33,0	32,7	1,0
24,0	24,5	24,4	0,6	26,5	26,4	0,3	31,0	30,4	1,9	32,5	32,5	0,0
25,0	24,0	24,0	0,1	26,0	26,1	-0,3	30,5	30,2	1,1	32,5	32,3	0,6

4.8.5. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА

Проведенными исследовательскими и опытными работами установлено, что для получения тампонажного цемента низкой

проницаемости, с высокой механической прочностью, с регулируемым временем загустевания наиболее эффективной добавкой в цементный раствор является натриевая форма клиноптилолита с пластификатором плава дикарбоновых кислот (ПДК).

Установлен оптимальный состав цеолитсодержащего тампонажного цемента (ЦТЦ):

- Na – клиноптилолитовый туф с содержанием цеолита в породе не менее 50 % масс,

- содержание туфа в составе цемента – 20 % масс.

- концентрация ПДК в ЦТЦ – 0,7 % масс.

Физико-химические свойства тампонажного цемента для нефтяных и газовых скважин регламентируются ГОСТ 1581-91.

Изготовленный тампонажный цемент с добавкой до 20 % цеолитсодержащего туфа под индексом ЦТЦ-400 и ЦТЦ-500 (основа, цементы М-400 и М-500 соответственно) имеют ряд преимуществ по сравнению с ныне применяемыми цементными растворами. Тампонажные цементы с минеральными добавками, изготовленные на основе портландцемента ПЦ-400 и ПЦ-500, должны отвечать требованиям ГОСТ-10178-85. Эти тампонажные цементы имеют низкую водопроницаемость, более прочны и время загустевания у них меняется в зависимости от содержания и качества цеолита. Установлено, что добавка в цемент более 20 % масс цеолита экономически нерентабельна.

На практике вместо цеолита в качестве добавки используют также перлит, керамзит, нефтяной кокс, различные углеродистые материалы и др. Но самые лучшие характеристики у тампонажного цемента с добавкой Na-клиноптилолита (природного цеолита Айдагского месторождения).

Водоцементное отношение тампонажных растворов обычно находится в пределах 0,4-0,5. В нашем случае, т.е. при применении в качестве минеральной добавки природного цеолита Айдагского месторождения, содержащего SiO_2 – 62,8 %, Al_2O_3 – 12,1 %, Fe_2O_3 – 1,1 %, CaO – 2,5 %, Na_2O – 4,0 %, K_2O – 1,0 %, MgO – 0,5 %, TiO_2 – 0,09 % и H_2O – 10,5, водоцементное отношение ЦТЦ составило – 0,46, с силикатным модулем же – 4,25. В этом случае положительный эффект от действия минеральной добавки может быть получен лишь при нормированном водосодержании. Для контроля эффективности воздействия цеолитной добавки на время загустевания и твердения были сняты ИК-спектры цементного теста с различным процентным содержанием добавки на различных стадиях процесса, где видно интенсивное поглощение ОН-групп адсорбированных молекул воды в начале процесса при 3400 см^{-1} и большая полуширина полосы 1100 см^{-1} , относящейся к колебаниям связей Si-O, в то время как по мере твердения интенсивность поглощения при

3400 см^{-1} значительно уменьшается и одновременно наблюдается сужение полосы при 1100 см^{-1} . По мере твердения исходного цемента, интенсивность полосы 3400 см^{-1} и полуширина 1100 см^{-1} уменьшаются. Как видно, введение цеолитной добавки (около 20 % масс) приводит к замедлению процесса твердения цементной массы, о чем можно судить по слабому спаду интенсивности полос.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что добавка в цементный раствор Na-клиноптилолита приводит к увеличению времени загустевания и, следовательно, времени затворения и твердения, из-за наличия в структуре цеолита связанной воды, подпитывающей цементный раствор длительное время.

4.9. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Высокая сорбционная емкость и энергия активации природных цеолитов позволили использовать их с большой эффективностью в процессах кондиционирования воздуха бытовых и промышленных зданий, выделения из дымовых газов углекислого газа, а также в процессе пожаротушения.

Как известно, адсорбция влаги цеолитом происходит с уменьшением энтальпии системы, а десорбция, наоборот, требует подвода тепла. На основе этих постулатов весьма заманчивым является использование цеолита для кондиционирования атмосферы бытовых и промышленных зданий с помощью энергии Солнца.

Не менее важной областью применения модифицированного природного цеолита является выделение из дымовых газов диоксида углерода. По результатам проведенных опытных работ установлено, что адсорбционная емкость природного цеолита даже при малых концентрациях значительна и может конкурировать с известными поглотителями на основе алканоламинов. Низкая стоимость, высокая механическая прочность, кислотостойкость, термостабильность и селективность позволяют рекомендовать этот вид минерального сырья в качестве адсорбента для извлечения из дымовых газов диоксида углерода [65].

Весьма интересным является использование порошкообразного природного цеолита для тушения пожара. Как известно, в зависимости от соотношения между скоростью выделения ($q_t = dq/dt$) и потери тепла, ($Q_t = dQ/dt$) температура в зоне горения (t_r) снижается, если $q_t < Q_t$, что влечет за собой снижение скорости реакций и выделения тепла, и дальнейшее понижение температуры в зоне горения. При снижении

температуры t_f до t_{kr} процесс горения самопроизвольно заканчивается. Нарушение теплового равновесия и понижение температуры в зоне горения может быть достигнуто путем поглощения тепла, расходуемого на десорбцию поглощенной цеолитом влаги. Твердые огнетушащие средства обычно применяются для ликвидации пожаров, не поддающихся тушению водой или другими огнетушащими средствами. Огнетушащее действие порошкообразных веществ усиливается также их способностью изолировать своей массой зону горения от горючего вещества. Другим вариантом тушения пожара может быть использование пылевидного природного цеолита взамен силикагеля, кальцинированной соды и др. в огнетушителях типа СИ-2, ПСБ, ОПС-10 и ОППС-100. В этих огнетушителях используются также хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, альбуминсодержащие вещества, сухой остаток после выпарки сульфитных щелоков, карналит, двууглекислый и углекислый натрий, поташ, квасцы и др. Чаще всего применяется двууглекислый натрий с примесью небольших количеств кремнезема, талька и инфузорной земли. Как было отмечено выше, огнетушащее действие сухих порошкообразных веществ (подобно пылевидному природному цеолиту) заключается в том, что они при нагревании выделяют адсорбированную воду и тем самым, в результате испарения воды, происходит поглощение тепла, следовательно, понижение температуры в зоне очага горения.

Порошковые огнетушители преимущественно применяются для тушения горящих щелочных и щелочно-земельных металлов, различных металлоорганических соединений и подобных им веществ, обладающих пирофорностью, обуславливающих повышение пожарной опасности ряда производств.

Не менее перспективным направлением использования природных цеолитов является очистка некоторых видов жидких радиоактивных отходов атомных электростанций (АЭС).

Н.Ф. Челищев приводит данные Амберсона и Родса (США) о возможности применения клиноптилолитсодержащей породы для очистки вод бассейнов выдержки от цезия -137 и стронция -90 на заводе в штате Айдахо (США), где ежегодно перерабатывается около 4000 м³ радиоактивных отходов. Замена цеолита производится через каждые 6-8 недель, после чего отработанный цеолит направляется на захоронение вместе с другими твердыми радиоактивными отходами [138].

Стоимость клиноптилолитсодержащей породы, включая засыпку в колонну, обходится 309 \$/м³. При этом стоимость очистки составляет всего 0,28 \$/м³.

В России под руководством Н.Ф. Челищева проводились работы по очистке дебалансных вод АЭС от радионуклидов цезия-137 и стронция-90 с помощью клиноптилолитсодержащего туфа. Изучено влияние на сорбцию различных факторов. Предложено установить на линии сброса дебалансных вод дополнительные фильтры для исключения возможности попадания радиоактивных продуктов в окружающую среду в случае нарушения технологических параметров работы очистных сооружений АЭС.

В Болгарии, Германии и других странах Европы ведутся работы по очистке жидких радиоактивных отходов с помощью клиноптилолитсодержащего туфа (природного цеолита). В Болгарии на АЭС «Козлодуй» проведен цикл работ по очистке вод от радиоактивных элементов с применением природного цеолита местного происхождения. Выявлено, что по влиянию на сорбцию цезия-137 одновалентные катионы могут быть расположены в ряд $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ \leq \text{K}^+$. При сорбции стронция-90 ионы аммония и кальция оказывают конкурирующее воздействие и уменьшают величину коэффициента распределения (K_p).

При повышении рН среды до 10 и выше, т.е. в сильнощелочной среде значительно увеличивается коэффициент распределения

$$K_p = (K_{or} - 1) V/m,$$

где K_{or} – коэффициент очистки, V – объем очищаемого раствора, мл и m – масса сорбента, г.

Обычно, натриевая форма цеолита поглощает радионуклиды (особенно стронция-90) намного лучше, чем природный. Путем обмена других катионов, например, Са, Mg, K, NH_4 и др. на натрий можно увеличить адсорбционную емкость природного цеолита по стронцию-90.

По данным Н.Ф. Челищева, можно рекомендовать природные цеолиты месторождений Дзегви (Грузия), Айдаг (Азербайджан) и Сокирница (Украина) для очистки дебалансных вод АЭС от радионуклидов цезия и стронция. Для загрузки адсорберов рекомендуется использовать фракцию 0,25-1,0 мм при рН среды равной – 8, а скорость протекания растворов не должна превышать 5 колоночных объемов в час. При этом ресурс работы установки в непрерывном режиме составил не менее 1,5-2 месяцев с коэффициентом очистки по радионуклидам до 100.

По этим данным авторы предполагают, что клиноптилолитсодержащие туфы и другие высококремнистые цеолиты могут быть рекомендованы для глубокой дезактивации питьевой воды и жидких молочных продуктов.

Согласно сообщению Главного научно-технического и проектно-конструкторского управления Минатомэнерго, подтверждена высокая эффективность использования природного цеолита для дезактивации

зараженных радионуклидами литосферы и гидросферы, а также при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС.

Перспективными направлениями использования природных цеолитов являются создание и совершенствование технологии получения обогащенных и различных модифицированных форм природных цеолитов, использование их при решении экологических проблем и для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Совершенствование методов подготовки, глубокого обогащения, гранулирования и модифицирования цеолитовых туфов будет способствовать расширению областей применения природных цеолитов в качестве ионообменников и адсорбентов.

Цеолитная технология может явиться основой комплекса природоохранных мероприятий для крупных городов, промышленных центров и сельскохозяйственных территорий, а также для зон, примыкающих к АЭС.

5. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ЦЕОЛИТОВОЙ ИНДУСТРИИ В АЗЕРБАЙДЖАНЕ

5.1. МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ»: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Одним из наиболее эффективных путей развития экономики Азербайджана является расширение рационального использования нетрадиционных видов минерально-сырьевых ресурсов республики.

В Азербайджане до 1993 г. промышленная разработка месторождений природного цеолита не производилась. При Министерстве местной промышленности республики был создан, но к 1993 году фактически уже не функционировал опытно- экспериментальный участок по добыче небольших партий природного цеолита Айдагского месторождения, расположенного в Товузском районе.

Учитывая новые реалии и условия, сформировавшиеся в независимом Азербайджане после распада СССР, Международный научно-технический комплекс «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» обратился в 1993 году в правительство республики с предложением создать совместное с Госкомитетом по геологии и минеральным ресурсам Азербайджана предприятие – Межотраслевое научно-промышленное объединение «АЗЕРЦЕОЛИТ».

Основной предпосылкой этого шага явился пересмотр приоритетных направлений развития промышленности Азербайджана, которая ранее была сфокусирована на реализации задач в масштабах СССР, в соответствии с его потребностями.

Тесная интеграция всей промышленности Азербайджана в рамках производственной инфраструктуры Советского Союза не позволяла локально развивать весьма перспективные направления промышленности в интересах экономики непосредственно Азербайджана.

Группа компаний «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» сформировалась в 1989 году по инициативе и под прямым руководством доктора геолого-минералогических наук, академика Международной Академии Наук (Австрия) Э. Халилова. В марте 1991 года в ходе проведенных преобразований, устав и статус Международного научно-технического комплекса «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» были утверждены Кабинетом Министров Азербайджанской Республики. В результате процесса рационализации и в целях дальнейшего развития, было создано дочернее предприятие МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» - Межотраслевое научно-промышленное объединение «АЗЕРЦЕОЛИТ», утвержденное постановлением Кабинета Министров Азербайджана № 155 от 19 марта 1993 года в качестве совместного предприятия Международного научно-технического комплекса «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» и Госкомитета по геологии и минеральным ресурсам. Основной производственной задачей МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» является разработка Айдагского месторождения природного цеолита.

12 мая 1993 года МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» было передано право на разработку Айдагского месторождения природных цеолитов. На заседании НТС Госкомгеологии 29 ноября 1991 г. были утверждены балансовые запасы природного цеолита Айдагского месторождения в количестве 25,8 млн. т, из которых 10,8 млн. т составляют запасы по категории С₁ (высококачественные природные цеолиты, в которых содержание основного минерала – клиноптилолита составляет 55 %).

В соответствии с действующими законами и нормативными актами Азербайджанской Республики, МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» для ведения горно-добывающих работ имеет:

- утвержденный «Проект разработки Айдагского месторождения природных цеолитов», разработанный совместно с Госкомгеологией;
- «План горных работ по Айдагскому карьеру природных цеолитов»;
- «Горноотводный акт», полученный со стороны Госгортехнадзора;
- «Земельный отвод» от 14. 04. 94 г.;

- «Экологический паспорт на Айдагское месторождение природных цеолитов», утвержденный Министерством экологии и природных ресурсов;
- Лицензию (серия АВ № 030259) на разработку Айдагского месторождения природных цеолитов, выданную Госкомгеологией Азербайджанской Республики МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ»;
- Утвержденные «Технические условия» *ТШ Аз 1781832-01-2001* на применение природного цеолита Айдагского месторождения, а также материалов и изделий из него.

До 1999 г. МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» занимался добычей природного цеолита и выпуском продукции из добываемого сырья.

Для рационального ведения производственной деятельности, во избежание необоснованного укрупнения и монополизации производства, в 1999 году была создана компания «**ЙЕНИ ТЕК**». Основными производственными задачами «**ЙЕНИ ТЕК**» являются разработка и внедрение в производство новых технологий на основе использования природного цеолита.

ДОЛГОСРОЧНЫЕ ЦЕЛЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Главной задачей МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» и МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» является создание цеолитовой индустрии в Азербайджане.

В основу данной программы легло решение по широкомасштабному использованию природного цеолита Айдагского месторождения.

На сегодняшний день известно более 300 сфер использования природных цеолитов.

Опираясь на многолетние научные исследования, а также на республиканский и международный опыт в области использования природного цеолита, проведенные теоретические и экспериментальные исследования, установлено, что природные цеолиты имеют широкие перспективы практического использования в Азербайджане и в соседних государствах.

Нами при планировании развития цеолитовой промышленности в Азербайджане определены следующие приоритетные области применения природного цеолита:

- сельское хозяйство, животноводство, птицеводство;
- промышленность;
- природоохранные мероприятия, экология;
- здравоохранение.

А. Продукция для сельского хозяйства, животноводства и птицеводства:

- минеральные добавки для улучшения почв;
- добавки в корм сельскохозяйственных животных;
- добавки в корм сельскохозяйственной птицы;
- диетическая добавка в корм рыб;
- дезодорирующая подстилка для животноводческих и птицеводческих ферм.

Б. Продукция для народного потребления:

- высокоэффективные экологически чистые средства для чистки посуды и сантехники;
- бытовые фильтры для очистки питьевой воды;
- средства для дезодорации воздуха в помещениях;
- средства для повышения качества и сроков хранения овощей и фруктов в домашних условиях.

В. Товары промышленного назначения:

- использование природного цеолита в качестве наполнителя при производстве пластмасс, резины и каучука;
- выпуск синтетических цеолитов для осушки газов на основе природных цеолитов;
- выпуск высококачественного цемента;
- выпуск изоляторов высоковольтных линий;
- выпуск порошковых огнетушителей.

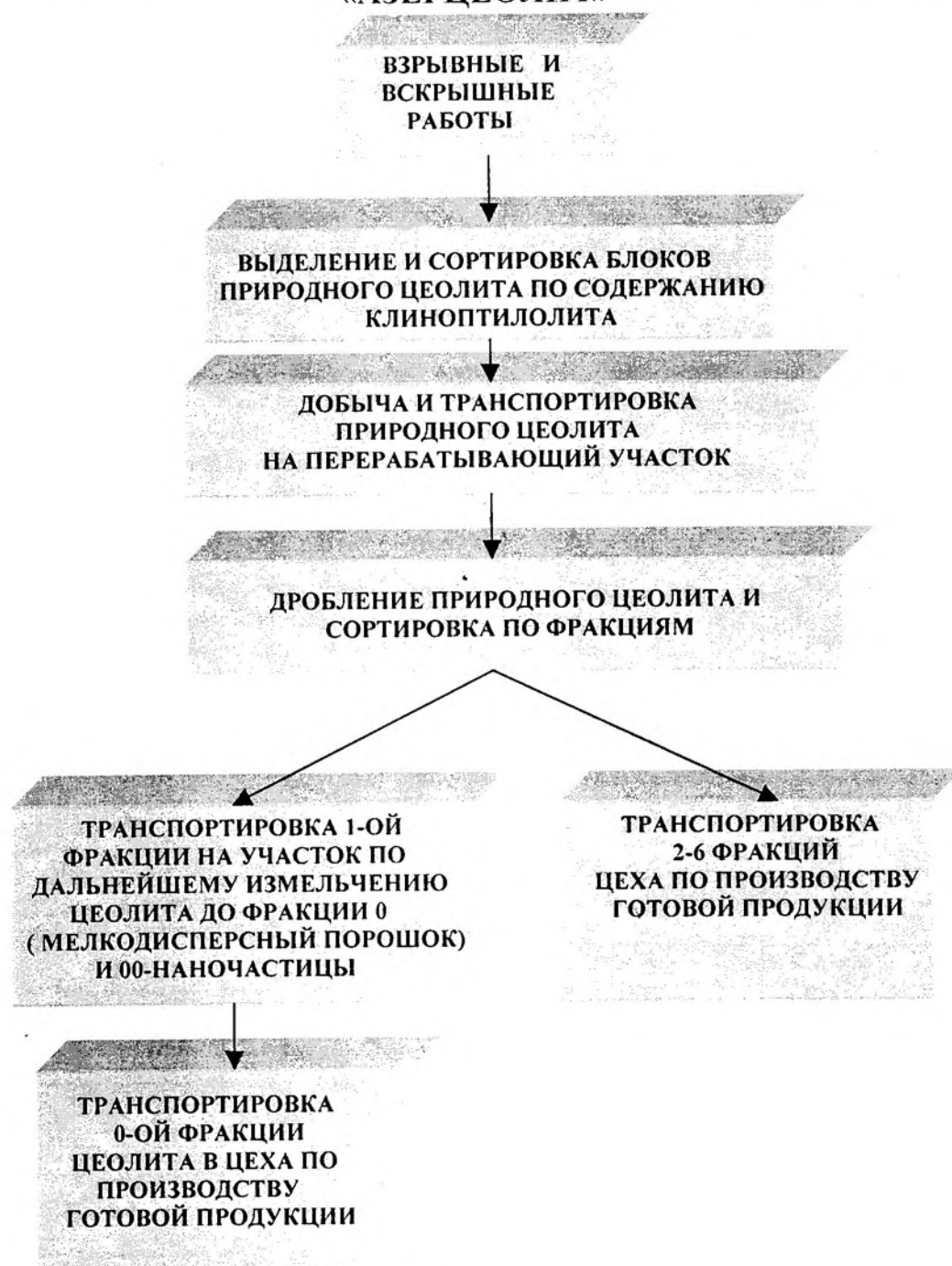
Г. Экология и здравоохранение:

- промышленные фильтры для очистки питьевой и сточных вод;
- рекультивация земель;

- биоактивные добавки для профилактики и лечения ряда заболеваний и функциональных нарушений организма человека и животных
- очистка и осушка газов.

В настоящее время МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» и компания «**ЙЕНИ ТЕХ**» выпускают нижеследующую экологически чистую продукцию народного потребления из природного цеолита Айдагского месторождения.

**СХЕМА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦИКЛА ДОБЫЧИ И
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В МНПО
«АЗЕРЦЕОЛИТ»**



ПРОДУКЦИЯ, ВЫПУСКАЕМАЯ КОМПАНИЕЙ
«ЙЕНИ ТЕК»,
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БЫТУ

Наименование	Упаковка	Краткое описание продукта
AZEO DEO Комплект для обуви	В комплект входят: 1. Дезодоратор для обуви – 2 пары. 2. Дезодоратор для шкафов и обуви – 1 шт. 3. Присыпка для ног – 1 п.	1. Дезодоратор обуви поглощает влагу, неприятные запахи, предотвращает развитие микроорганизмов в обуви. 2. Дезодоратор для шкафов поглощает влагу и неприятные запахи в шкафу. 3. Присыпка для ног помогает устранить неприятный запах, снижает чрезмерную потливость ступней. Благодаря своим бактерицидным свойствам ускоряет заживление небольших ранок на ногах и предотвращает попадание в них болезнетворных бактерий.
AZEO DEO Комплект для дома	В комплект входит: 1. Дезодоратор для жилых комнат и кухонь – 2 п. 2. Дезодоратор для ванной комнаты и туалетов – 2 п. 3. Дезодоратор для шифоньеров – 1п.	1. Дезодоратор для жилых комнат устраняет любые неприятные запахи, делает воздух чище и приятнее. 2. Дезодоратор для ванной комнаты и санузлов удаляет любые неприятные запахи, включая запах аммония. 3. Дезодоратор для шифоньеров применяется для удаления запахов от одежды, также обладает способностью снижать влажность.
AZEO DEO Комплект для кухни	В комплект входят: 1. Дезодоратор для кухни – 1 п. 2. Дезодоратор для холодильников – 1 п.	1. Дезодоратор для кухни удаляет все запахи, которые возникают в процессе приготовления пищи. 2. Дезодоратор для холодильников эффективно удаляет любые запахи, предотвращает образование плесени, рост грибков и распространение бактерий, что продлевает срок хранения продуктов.

	3. Дезодоратор для хранения овощей – 1 п. 4. Дезодоратор для мусорных ведер и контейнеров – 1 п.	3. Дезодоратор для хранения овощей удаляет любые неприятные запахи и влагу. 4. Дезодоратор для мусорных ведер и контейнеров помогает избавиться от неприятного запаха мусора, удаляет влагу и предотвращает появление мошки.
AZEO DEO Для ковров и мягкой мебели		Дезодоратор для ковров и мягкой мебели полностью удаляет устойчивые запахи ковровых покрытий и ковров любого типа, портьер, мягкой мебели и обивочной ткани автомобильных сидений.
AZEO DEO Подстилочный материал	В комплект входит одна упаковка (2кг) подстилочного цеолита	Подстилочный материал для декоративных птиц, хомячков, кроликов, хорьков и др. Удаляет все неприятные запахи и, обладая, одновременно, способностью поглощать влагу, играет роль осушителя.
AZEO DEO Кошачий наполнитель	В комплект входит одна упаковка (5 кг) кошачьего наполнителя.	Кошачий наполнитель используется для удаления неприятных запахов и осушки экскрементов.
AZEO DEO Сухой шампунь для собак	В комплект входит одна упаковка (0,5кг) порошкообразного цеолита с различными душистыми ароматизаторами.	Сухой шампунь для собак используется между купаниями для устранения неприятного запаха. Благодаря бактерицидным свойствам ускоряет заживление небольших ранок на коже животного и предотвращает попадание в них болезнетворных бактерий, способствует скорейшему заживлению поврежденных участков.
AZEO DEO Комплект для автомобилей	В комплект входят: 1. Дезодоратор для салона. 2. Дезодоратор для багажника.	1. Дезодоратор удаляет любые неприятные запахи в салоне автомобиля. 2. Дезодоратор удаляет запах бензина, солярки и др. запахи, которые могут появиться в багажнике автомобиля.

ZEO Чистящий и моющий порошок	Выпускается в виде мелкодисперсного порошка цеолита с добавлением 1% ПАВ и душистых ароматизирующих добавок. Упакован по 0,5 кг в пакетики из металлизированной полиэстероловой пленки.	Чистящий и моющий порошок ZEO применяют для мытья кухонной посуды, удаления жира, налета и застаревших пятен; для чистки ванн, кафеля, раковин и никелированных поверхностей и одновременного удаления любых неприятных запахов. Оказывает благотворное влияние на кожу рук (смягчает кожу и заживляет ранки и трещины).
AZEO DECOR	Окрашенный цеолит разных фракций (от 2-ой до 6-ой), размерами от 1-2 мм до 5-6 мм, реализуется в пакетах 0,5 кг, 1 кг, 5 кг и в мешках по 50 кг.	Применяется в качестве декоративного грунта для комнатных растений, а также для украшения клумб и садовых участков. Предотвращает коркообразование почв, сохраняет влагу в почвах, улучшает ионный обмен корней растений, придает почве эстетичный вид.
AZEO DECOR	Для пепельниц и ваз, выпускается в пакетах 250 гр. и 1 кг.	Применяется в пепельницах для удаления неприятного запаха и токсичных веществ сигаретного дыма. Может применяться в вазах для очистки воздуха, в помещениях и придания им прекрасного эстетического вида.
AZEO AKVA Очиститель воды в аквариумах	Выпускается в пакетах по 3 и 5 кг	Удаляет ионы аммония, образующегося в процессе жизнедеятельности рыб, а также адсорбирует микробы, выделяющие токсичные газы, и тем самым улучшает санитарные условия среды обитания рыб, предотвращает возникновение различных заболеваний. «AZEO AKVA» предотвращает закисание воды и способствует удалению неприятного запаха.
AZEO BAR Минеральная добавка в почву домашних растений	Выпускается в пакетах по 1 и 5 кг.	Добавление AZEO BAR в землю значительно улучшает ее качество и создает возможность более эффективного использования элементов минерального питания, повышает водно-солевой режим растений, усиливает их рост, развитие,

		снижает содержание токсичных элементов в зеленой массе растений, благодаря своим бактерицидным свойствам, предотвращает заболевание корней, обладает способностью пролонгировать действие удобрений. Помимо этого, в составе AZEO DEO имеются многие необходимые для растения минеральные вещества.
AZEO FARM Комплект диетических добавок в рацион животных и птиц	В комплект входят: 1. Диетическая добавка в рацион животных – 1 упак. 2. Диетическая добавка в рацион декоративных и певчих птиц – 1 упак. 3. Выпускается также в форме таблеток с добавкой различных полезных растительных компонентов.	1. Диетическая добавка в рацион домашних животных применяется для повышения сопротивляемости организма, профилактики неинфекционных желудочно-кишечных заболеваний, регулирования обмена, вывода из организма излишков вредных микроэлементов и накопления недостающих. 2. Диетическая добавка в рацион декоративных и певчих птиц уменьшает ожирение и увеличивает мышечную массу птицы при малой подвижности. AZEO FARM является лучшим профилактическим средством желудочно-кишечных болезней, атериоза (задержка, прекращения роста и выпадения пера).

5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ПРОВОДИМЫХ МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЦЕОЛИТОВ АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

5.2.1. РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЦЕОЛИТА АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ, МЕДИЦИНСКОЙ КОСМЕТОЛОГИИ И ПАРФЮМЕРИИ

Использование природных цеолитов для профилактики ряда заболеваний и нарушений функциональных систем человека и животных

стало возможным благодаря научным исследованиям, проводимым в этой сфере во многих странах мира, включая и Азербайджан.

Применение природного цеолита в целях профилактики и лечения ряда заболеваний и функциональных нарушений организма человека условно можно разделить на два основных направления – использование в качестве наружного средства и для приема внутрь.

Интересные данные по изучению общетоксического действия цеолита получены Малджавидзе Р.И., Васильевым Б.Г. и Джавахадзе Р.Д. Общетоксическое действие изучалось при поступлении цеолитов через пищевой канал, а также отдаленные последствия (эмбриотоксическое, гонадотоксическое, мутагенное) действия. Исследования проведены при пероральном поступлении цеолита в организм крыс и кроликов. При однократном поступлении крысы получали цеолиты в дозах 10, 20, 30, 70 г/кг. Каждая доза испытывалась на 10 крысах и 4 кроликах. В эксперименте были использованы общепринятые в токсикологической практике интегральные показатели: выживаемость животных, их внешний вид и поведение, время развития интоксикации, ее течение и исход, динамика массы тела.

Общетоксическое действие цеолитов оценивалось по показателям морфологического состава периферической крови, фагоцитарной активности лейкоцитов крови, активности некоторых ферментов (пероксидазы, каталазы), жирового и углеводного обмена, содержания аскорбиновой кислоты (АК) в некоторых тканях животных.

Помимо изучения общетоксического действия были изучены отдаленные последствия воздействия цеолита - клиноптилолита (эмбрио-гонадотоксическое, мутагенное действие) согласно методическим рекомендациям. Испытывалась доза 1 г/кг, а также доза, превышающая ее в 5 раз (5 г/кг). Опыты проводились на белых беспородных крысах обоего пола. При исследовании эмбриотоксического действия цеолита животных спаривали, после установления беременности цеолит вводили самкам с 1 по 20 день беременности. На 20-й день их декапитировали. При вскрытии изучались показатели состояния плода. При исследовании гонадотоксического действия цеолит вводили в течение 4, 5 месяцев. При этом изучалось состояние сперматогенеза и функциональное состояние яичников. Исследование мутагенной активности цеолита было проведено при помощи цитогенетического метода исследования – хромосомного анализа клеток костного мозга белых мышей в дозах 1 и 2 г/кг. Как показали исследования, в проведенном эксперименте хотя и наблюдались статистически достоверные изменения в некоторых изученных показателях (увеличение гемоглобина, эритроцитов, лейкоцитов, понижение АК в надпочечниках крыс, снижение

пероксидазной активности крови крыс), однако они не выходили за пределы физиологического колебания и, следовательно, не вызывали патологических сдвигов в организме животных.

Таким образом, результаты исследования влияния испытанных количеств цеолитов месторождения Аспинадза, Тедзами дают возможность считать, что данный цеолит не обладает эмбриотоксическим эффектом.

Отсутствие статистически достоверных сдвигов опытных данных по сравнению с контрольными при изучении влияния цеолита в испытанных дозах на морфологические и функциональные показатели состояния гонад белых крыс позволяет считать данный цеолит не обладающим гонадотоксическим эффектом.

При изучении мутагенной активности цеолита в дозе, применяемой в комбикормовой промышленности (1 г/кг), выяснилось, что частота метафаз с аберациями хромосом не достигала статистически достоверных различий от спонтанного уровня в контрольной группе животных, а при воздействии цеолита в дозе 2 г/кг наблюдалось значительное повышение этого показателя по сравнению с контрольной группой.

Таким образом, при воздействии цеолита в дозе 1 г/кг, т.е. реально используемой, на клетки костного мозга мышей мутагенный эффект не обнаружен.

Механизм взаимодействия цеолита с организмом животных при оральном использовании, по мнению Третьякова И.С. и Сазонова Н.Н., видимо, следует рассматривать в системе «порода – биологический электролит», т.к. попадание природных сорбентов в пищеварительный тракт неизбежно вызывает цепь сорбционных химических процессов, или, более обобщая, различных физико-химических взаимодействий, главным образом растворение и ионный обмен. Наибольшая доля среди растворенных компонентов приходится на окись кремния. Закономерным является то, что по щелочным компонентам (Na и K) ионный обмен всегда направлен в сторону увеличения концентрации Na в электролите и уменьшения K. По щелочноземельным компонентам картина непостоянная и зависит как от состава и количества соответствующих ионов в поглощенном комплексе твердой фазы, так и от концентрации ионов в электролите. Также в ходе тестирования цеолитового туфа на бактерицидность и фунгицидность выявлено наиболее сильное подавление роста бактерий сальмонелл (все пробы), фекальных щелочеобразователей и слабое подавление роста стафилококков. Влияние туфов на кишечную палочку, дезинтерийные бактерии, сарцин и сенную палочку не наблюдается [8].

Исследования Чехословацких ученых [6] тоже подтверждают, что цеолит адгезирует бактерии (*E. Coly*, *Lactobacillus acido-philus*, *Salmonella cholerae suis*, *Yersinia pseudotuberculosis*).

Именно способность к адгезии цеолитом микроорганизмов лежит в основе работы азербайджанских ученых Садыхова Ф.Э. и Кахрамановой Х.Т. по применению цеолитовых адсорбентов в вирусологической практике. Тест иммуноадсорбции широко используется в вирусологической практике при определении специфичности антител в сыворотках крови человека и животного. Комплекс вирус — неорганический сорбент стабилен, доступен практическим лабораториям и т.д. (пример вируса: антигены вируса гриппа).

Цеолит снижает активность антибиотиков (тетрациклин, неомицин, фрамикоин). Взаимодействие микроорганизмов с природными минеральными веществами освещалось Д.Г. Звягинцевым (Звягинцев, 1973).

Ссылаясь на ряд исследователей, он, в частности, утверждает, что в присутствии таких минеральных веществ, как стекло, полевые шпаты, минералы глин, увеличивается анаэробное брожение (спиртовое, ацетоно-бутиловое, пропионовокислое). Он же отмечает, что при наличии в субстрате глинистых минералов угнетается рост грибной флоры, в частности, рода кандида. К особой форме взаимодействия микроорганизмов с минеральными веществами относится явление адгезии или сорбции (прикрепление к твердым поверхностям). По данным того же автора, у микроорганизмов рода кандида отмечается ярко выраженное свойство к сорбции, в то время как у кишечной палочки, постоянного обитателя пищеварительного тракта животных, это свойство совсем не выражено.

Природные цеолитсодержащие породы способны влиять на видовой состав и активность микрофлоры пищеварительного тракта животных - литофагов путем угнетения роста и избирательной адсорбции с последующей эвакуацией в экскрементах некоторых патогенных групп микроорганизмов (особенно грибных форм, в частности, рода кандида), а также путем активации роста некоторых физиологических групп микроорганизмов облигатных для рубца, особенно участвующих в брожении.

Между тем, исследования ученых различных стран показали, что природные цеолиты обладают ярко выраженным эффектом лечебного и профилактического действия на организм человека и животных. Прежде всего используются адсорбционные свойства цеолитов, способных поглощать и выводить из организма радионуклиды, хлорорганические соединения, ионы тяжелых металлов и другие токсичные и вредные

вещества. Кроме того, цеолиты еще и подпитывают организм необходимыми макро- и микроэлементами. В частности, из цеолитов Холтинского месторождения (Россия, Бурятия) производятся весьма эффективные биодобавки. Необходимо отметить, что биодобавки из цеолитов, начиная с 60-х годов, включались в рацион космонавтов.

В научно-исследовательском центре Новосибирского мединститута осуществлялись исследования природного цеолита Холтинского месторождения. Опыты проводились на белых мышах. Перед тем, как заразить мышей туберкулезом, их подкармливали пищевой добавкой, в состав которой входил цеолит. Развитие туберкулеза у мышей, принимающих цеолит, замедлилось в 3-6 раз по сравнению с не принимавшими его.

Ученые объясняют полученный эффект тем, что цеолит повышает сопротивляемость организма, в частности, регулируя ионообменные процессы. Проще говоря, микроэлементы, которых в организме избыток (например, ртуть и кальций), выводятся, а недостающие, наоборот, накапливаются. Исследователи Новосибирского мединститута полагают, что пищевые добавки с цеолитом эффективны прежде всего для профилактики туберкулеза. К сожалению, это тяжелое заболевание приобретает все больший размах в Азербайджане, что связано с наличием более 1 миллиона беженцев, многие из которых проживают в тяжелых антисанитарных условиях. В среднем, за последние годы в странах СНГ заболеваемость туберкулезом выросла в четыре раза.

Природный цеолит широко применяется в качестве дезинфицирующего и консервирующего вещества. Например, в косметике, он применяется в двух целях: для предотвращения порчи косметических изделий, а также для уничтожения бактерий и грибов на коже и в рабочих помещениях.

В последние годы использование природных цеолитов в косметике заметно расширилось. Так, в Международном научно-техническом комплексе «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» и его дочернем предприятии МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» на основе природного цеолита Айдагского месторождения было разработано средство для омоложения и отбеливания кожи (Халилов Э.Н., Гаджиева Х. № 98/001086 – для очищения и отбеливания, приоритет от 16.05.97 г. № 98/001027 – применение цеолита в качестве омолаживающего средства, 03.12.97 г.).

Ряд исследователей [141] разработали биостимулирующий композит, содержащий цеолит и биоактивный материал из растений – так называемые пшеничные отруби. Композит нормализует уровень минеральных веществ в организме, имеет высокий терапевтический эффект при очистке желудочно-кишечного тракта, атеросклерозе, урологических

заболеваниях и обладает иммунобилизирующим эффектом. Композит в виде таблеток содержит монтмориллонит 0,5 г, японскую ламинарию 0,4 г., воду 0,05 г. Таблетки принимают по 2-3 раза в день в течение 45 дней, что позволяет снизить уровень холестерина на 9-13 %, общий вес на 10-15 %, запоры на 84 % и утомляемость на 92 %.

Была исследована возможность использования природных цеолитов при интоксикации органофосфатами овец [157]. Цеолит давали овцам за 20 минут до введения малых доз токсина - органофосфата. Обследовались различия интоксикации овец между экспериментальной и контрольной группами. Различия в интоксикации овец, получивших и не получивших цеолит, были существенными, в частности, овцы, не принимавшие цеолит, погибли, а принимавшие – выжили.

Прекрасные результаты получены при использовании цеолита в косметологии. Так, рядом исследователей [156] предложено использовать безводный косметический препарат, содержащий активированный цеолит и полиуглеродный спирт, имеющий молекулярный вес не выше 1000.

При использовании смесь встряхивается, она становится податливой и небольшого количества достаточно для нанесения тонким слоем на поверхность кожи. Этот косметический препарат обладает также прекрасным массажным эффектом.

Другой вариант косметического препарата содержит цеолит и дегидратированный цеолит, обработанный этиловым спиртом. Цеолит обрабатывается этиловым спиртом при смешении, затем добавляются силиконовое масло, ароматизатор, стабилизатор и активатор. Полученная смесь смешивается с водой и упаковывается в герметичные емкости. Данный препарат используется в качестве косметического средства для массажа.

5.2.2. ИЗУЧЕНИЕ ОПЫТА РАЗЛИЧНЫХ СТРАН ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЦЕОЛИТА В МЕДИЦИНЕ, МЕДИЦИНСКОЙ КОСМЕТОЛОГИИ И ПАРФЮМЕРИИ

Среди крупных завоеваний научно-технической революции XX века по праву можно назвать установление уникальных свойств и широкое применение цеолитовых материалов. Природные цеолиты (в Азербайджане – клиноптилолит и морденит) являются новым минеральным продуктом с вполне обеспеченной сырьевой базой для все растущих потребностей практики. В результате многочисленных исследований цеолитов установлено, что они обладают уникальными адсорбционными (молекулярно-ситовыми), ионообменными и каталитическими свойствами. Природные цеолиты представляют собой

сравнительно дешевые и доступные микропористые тела, которые находят все возрастающее применение на практике. Сейчас уже можно говорить о широком использовании природных цеолитов в различных отраслях народного хозяйства, быту, в сфере экологии. Научно-исследовательские и опытные работы по применению природных цеолитов в качестве добавок к корму сельскохозяйственных животных и птиц были начаты в 60-х годах прошлого столетия в Японии. Далее эти исследования были проведены в СССР, США, Болгарии, Венгрии, Чехословакии, ГДР и др. странах. В настоящей статье обобщается опыт применения цеолитов в медицине, медицинской косметологии и парфюмерии, изложенных в различных литературных источниках.

А. Опыт применения цеолитов в медицине, медицинской косметологии и парфюмерии в Японии

В медицине цеолиты (ЦТ) являются одним из компонентов средств, используемых при радикулитах, люмбаго и др. простудных заболеваниях («Люми-Люми», «Хока-Хока»). При изготовлении этих средств ЦТ перемешиваются с высококачественным каменным углем, упаковываются и так продаются в аптеках. При использовании необходимо мешочки сильно растереть, а затем приложить к телу. Применяются в Японии антимикробные, бактерицидные препараты, содержащие цеолит в качестве наполнителя. Получают их в результате реакции обмена между ионообменными группами ЦТ и раствором, содержащим серебро, медь или цинк. Препараты эффективны в течение длительного периода, устойчивы к действию воды и нагреванию. С целью улучшения очищающих свойств, стимулирования кровообращения и обменных процессов в тканях парадонта и ускорения диспергирования частиц абразивного вещества в полости рта, предложено вводить в зубные пасты, приготовленные на безводной основе, 1-99 % ЦТ, содержащего 1-25 % адсорбированного CO_2 или другого газа. Под действием смолы газ выделяется в виде пузырьков, которые механически раздражают слизистую, расширяют кровеносные сосуды и оказывают вяжущее действие. Для предотвращения разложения и инактивации лекарственных веществ, изменения их первоначальной окраски при длительном хранении и потере адгезивных свойств пластырей, мазей и др. лекарственных форм для наружного применения, а также для пролонгации терапевтического эффекта их активных ингредиентов в препараты вводят 1-30 % ЦТ. Изготавливаются также антибактериальные пленки, обладающие антисептической активностью путем введения ЦТ, содержащих ионы серебра, меди или цинка. В Японии используются также формированные изделия из ЦТ, обладающие бактерицидным и фунгистатическим действием, характеризующиеся высокой прочностью, долговечностью,

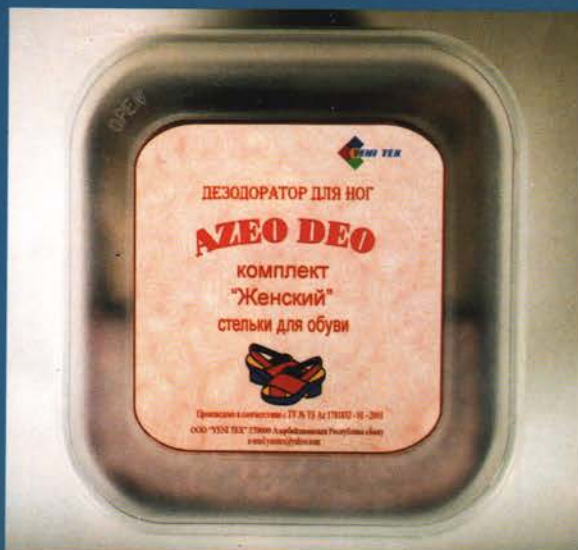
водостойкостью, не содержащие трещин и не образующие пыли, предотвращающие конденсацию росы. Помимо этого, ЦТ применяются для придания различным волокнистым материалам биоцидных свойств. Такие ЦТ стабильны в атмосферных условиях и не представляют никакой опасности с точки зрения охраны окружающей среды. Волокна, содержащие ЦТ, обладающие свойствами антибиотиков, хорошо сочетаются с разнообразными полимерными материалами – нейлоном, акрилатами, полиацетатами. На поверхность бумаги, ковров, матов и т.п. наносят состав, обладающий пролонгированным противомикробным и противогрибковым действием. Состав содержит в качестве активного ингредиента до 30 % ЦТ, имеющего аммонийные группы, которые полностью или частично замещены предварительной реакцией на ионы серебра, меди или цинка. Против кариеса и зубного камня используют препараты, содержащие катионы цинка на цеолите. Также предложены цементы, предотвращающие развитие в полости рта инфекционных заболеваний, вызываемых бактериями и грибами. Цементы содержат рассчитанные количества тонко измельченного ЦТ. Кроме того, с той же целью и для профилактики парадонтоза в состав полимерных материалов для изготовления коронок вводят рассчитанные количества тонкоизмельченного ЦТ, обладающего противомикробной активностью. ЦТ в комбинации с синтетическими смолами применяются в качестве бактерицидного зубоветеринарного состава, предотвращающего развитие микрофлоры в полости рта. С целью предотвращения перхоти и зуда предложены кремы и лосьоны для ухода за волосами, содержащие ЦТ. В Японии ЦТ нашли применение и в парфюмерии. После обработки духами они упаковываются в шелковые мешочки, которые пришиваются к женской одежде для устранения запаха пота, придавая свежий аромат. В косметологии используются пудра и румяна, а также аэрозольные косметические препараты (16-34 % содержания ЦТ), которые после нанесения долго выделяют пузырьки газа, стимулирующие кровоснабжение кожи и обмен веществ в ней.

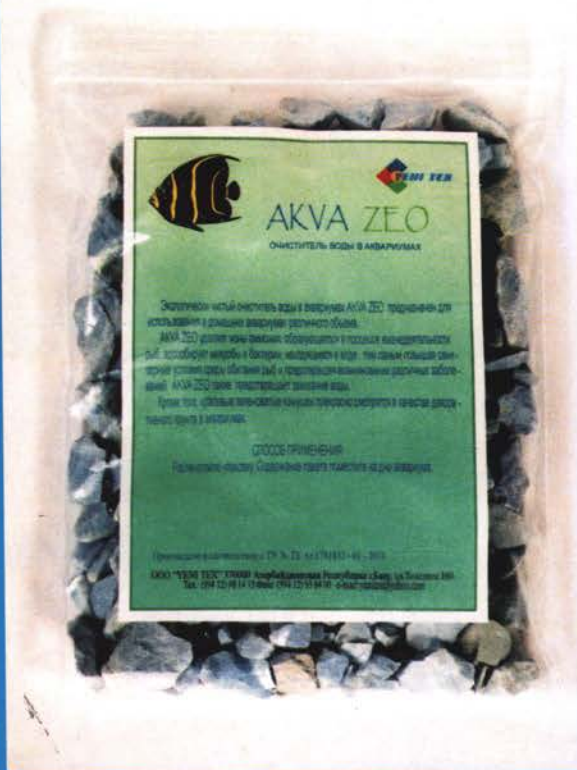
В. Опыт применения цеолитов в других странах

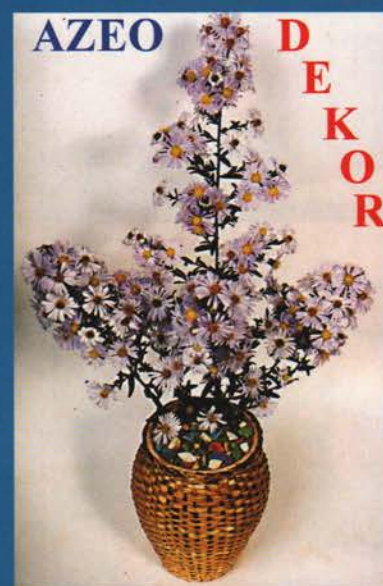
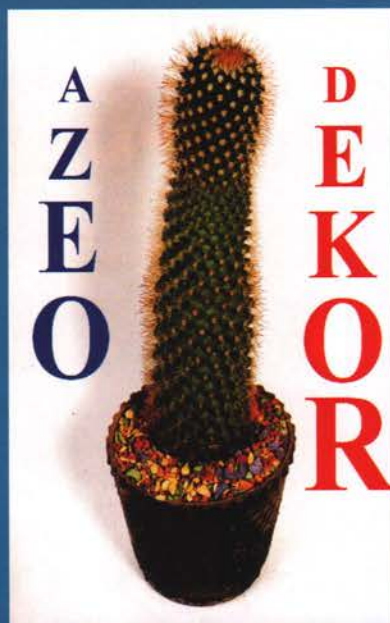
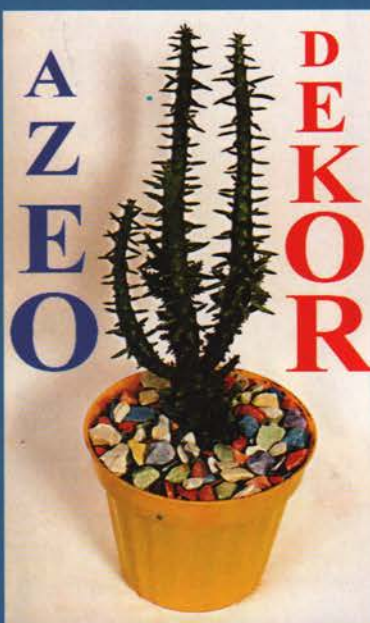
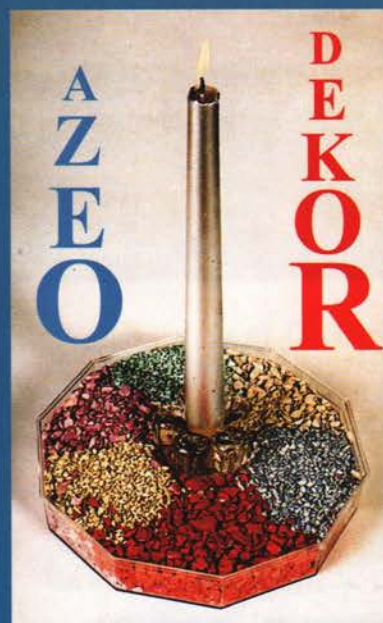
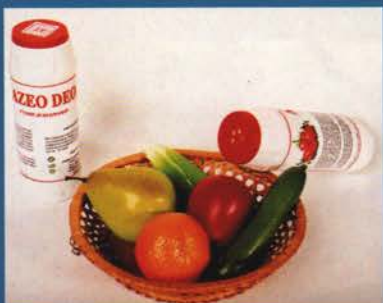
В США также, как и в Японии, используются пенящиеся зубные пасты и косметические препараты, содержащие ЦТ, отличающиеся от японских технологией изготовления и процентным содержанием цеолитов. Кроме того, в США, используют различные способы получения частиц ЦТ, имеющих бактерицидные свойства за счет ионного обмена с растворами водорастворимых солей металлов, ионы которых обладают бактерицидными свойствами (серебро, медь, цинк). В Германии запатентована новая смесь высокомолекулярных полимерных материалов для изготовления изделий с антигрибковым действием. Смесь содержит

аддукт, состоящий из цеолитно-молекулярного сита, наполненного специальными ингредиентами, например, антигрибковыми или дезинфицирующими агентами. За счет адсорбции вещества на носителе достигается высокое резервирующее действие, гарантируется длительный антигрибковый эффект. Смеси предназначены для изготовления обувных подошв, ковриков для ванн, резиновых сапог и т.д. В Харькове (Украина) проводились исследования в области оптимизации фармакологических свойств лекарственных веществ, иммобилизованных на ЦТ. В системе «нестероидные противовоспалительные средства (ПС) – цеолит» высвобождается лекарственное вещество анионной формы. Иммобилизация ПС на ЦТ позволяет получить практически нетоксические составы, проявляющие в сравнении с лигандами существенно более пролонгированную и высокую противовоспалительную и анальгезирующую активность при местном применении, специфически объединяя эти свойства в комплексной модели воспаления и болевого синдрома. Эффект объяснен постепенным высвобождением из экскорпорального депо активной формы ПС, что позволяет не менее одних суток поддерживать терапевтический уровень ПС в зоне его аппликации. Оптимальный фармакологический эффект достигается при введении доз вещества, в 5-20 раз уступающих эквивалентным дозам комплексов металлов с ПС и в 10-50 раз – лигандов – противовоспалительных веществ. Иммобилизация исследованных классов лекарственных веществ на ЦТ может позволить целенаправленно создавать эффективные безвредные антифлогистики (противовоспалительные) и ненаркотические анальгетики, действие которых сохраняется в течение 1-2 суток. В Азербайджане (Баку) в вирусологической практике в качестве адсорбента применяют ЦТ. Применение иммуносорбентов с неорганической основой (в данном случае ЦТ) имеет ряд преимуществ перед использованием эритроцитов как основы вирусного сорбента. Комплекс «вирус - неорганический сорбент» более стабилен, доступен практическим лабораториям и пригоден при исследованиях в полевых условиях. Помимо вышеописанных сфер применения ЦТ, следует обязательно упомянуть, что во многих странах мира соответствующими специалистами доказано, что при добавке ЦТ в комбикорм (клиноптилолит) повышается усвояемость кормов, поглощаются и выносятся из организма токсичные продукты пищеварения и токсичные вещества, происходит адгезия патогенных и непатогенных бактерий на ЦТ, увеличивается средний суточный привес, снижается падеж скота, изменяется кислотность желудочного сока, тормозящая размножение вредных микроорганизмов, по адсорбционному механизму из желудочно-кишечного тракта удаляется

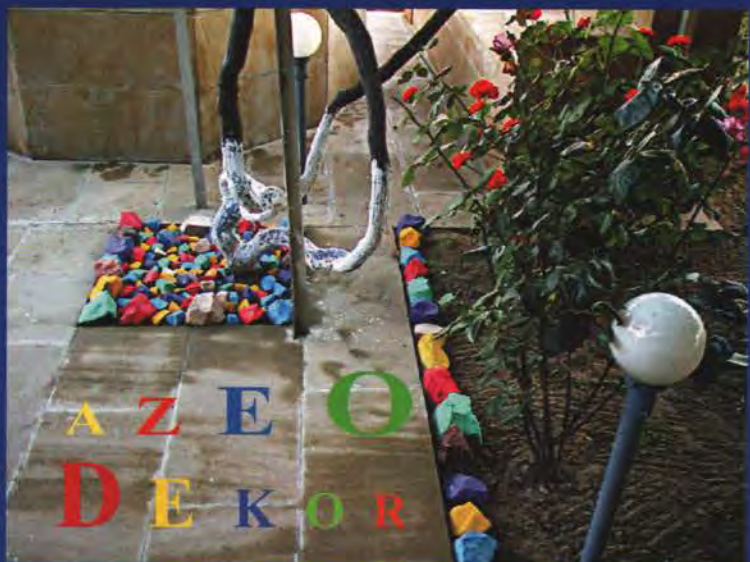
AZEO







КОМПАНИЯ "ENI TEX", Азербайджанская республика, Баку, 370006, ул. Нариманова, 51/53.
Тел.: /994 12/39-83-14; Факс: /994 12/93-66-65; E_mail: enitech@yahoo.com



избыточная жидкость, предотвращается понос и несварение, повышается общая резистентность и устойчивость организма животных к неблагоприятным факторам. На основании имеющихся научно обоснованных фактов, доказывающих уникальные полезные физико-химические свойства цеолитов, в МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» разработана паста для наружного применения, основным компонентом которой является цеолит. Она обладает противоотечным, анальгезирующим (обезболивающим), кератолитическим, противозудным, противовоспалительным, высушивающим (благодаря усиленным адсорбционным свойствам), а также, возможно, и слабым, но бактерицидным действием, что подтверждают данные рентгенструктурного анализа проб данной пасты на содержание в них следов меди.

Показаниями для применения являются: кожные заболевания, сопровождаемые мокнущими высыпаниями, зудом, болями, местными отеками, гиперемией, гипертермией, волдырями, в том числе опрелости разной выраженности, потертости, мозоли и оомозелелости; неприятный запах ног, повышенная потливость ног. Цеолитная паста позволяет военнослужащим даже при наличии вышеуказанных заболеваний выполнять свои воинские обязанности исключая необходимость отказываться от ношения форменной обуви, и оказывает быстрый лечебный эффект. Данный лечебный препарат экономически выгоден, обеспечен сырьевой базой, легко и быстро изготавливается в полевых условиях и оказывает хороший лечебный эффект, сокращает сроки лечения на несколько дней. Перечисляя свойства ЦТ, следует также сообщить о таком факте: в МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» было случайно найдено в мешке с цеолитом куриное яйцо, находившееся там неопределенное время. Оно представляло собой сухой остаток, было как бы мумифицировано и т.д. Возможно, данный факт после подтверждения, может способствовать применению ЦТ в процессах бальзамирования, мумифицирования и т.д..

Суммируя вышесказанное, следует рекомендовать природные ЦТ (в Азербайджане – клиноптилолиты и мордениты):

- 1. для производства косметических средств, омолаживающих и отбеливающих кожу;**
- 2. для производства парфюмерных средств в качестве дезодоранта, добавки в пудру, крема и другие парфюмерные изделия;**
- 3. для производства медицинских противовоспалительных, бактерицидных и ранозаживляющих препаратов наружного применения.**

Для медицинских целей цеолит стерилизуется в сушильном шкафу при температуре 100-110 °С в течение 2-х часов. Уже сейчас МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» кроме цеолитовой пасты может рекомендовать к применению простерилизованный цеолит в виде тонкоизмельченного, просеянного через сито (с размером отверстий диаметром 0,05 мм) порошка, который прекрасно заменяет тальк в качестве присыпки при массажных процедурах, при явлениях опрелости у детей, а также в тех видах спорта, где используется тальк.

5.2.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» ПО ПРИМЕНЕНИЮ АЙДАГСКОГО ЦЕОЛИТА В МЕДИЦИНЕ

Настоящие исследования проводились руководителем медико-химической лаборатории МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» Сеидбейли Д.А.

С 24 ноября 1997 года в медико-химической лаборатории МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» стал применяться простерилизованный цеолит (ЦТ) в лечебных целях. Для этого тонко измельченный ЦТ просеивается через сито с размером отверстий диаметром 0,5 мм (желательно иметь с 0,25 и 0,12 мм), затем просеянная масса засыпается в бумажный пакет и помещается в сушильный шкаф, где при температуре 100-110 °С выдерживается в течение 2-х часов. Такой порошкообразный цеолит может применяться вместо талька в качестве присыпки при массажных процедурах, при явлении опрелости у детей, а также в тех видах спорта, где используется тальк. Это наиболее простая, доступная и дешевая форма применения ЦТ в вышеуказанных случаях. С 27 ноября 1997 года Сеидбейли Д.А. разработана и применена цеолитная паста, получаемая разными способами. Помимо того, что она применялась для профилактики опрелости и потливости ног и была проверена в 28 конкретных случаях разных заболеваний, в настоящее время продолжает применяться разными лицами. На 28 человек составлены анкеты, анализ которых показал, что у 15 человек наступило выздоровление, у 11 человек – значительное улучшение, у 2-ух человек – улучшение, т.е. во всех случаях отмечается благоприятный лечебный эффект, а в одном случае (анкета № 19), у пациента «В» полностью исчезли подошвенные бородавки, которые ему рекомендовали удалить хирургическим путем (методом криотерапии). Из 28 человек у 18 были опрелости и потертости разной выраженности; у одного – аллергический дерматит; у одного – нейродермит; у двух – грибковые заболевания ног; у одного – посттравматическая пигментация; у одного – подошвенные бородавки; у одного – шпоры пяточных костей и мозоли; у трех – мозоли и

омозолелости. Из 18 случаев опрелости у военнослужащих только в 5 случаях аскеры были освобождены от ношения форменной обуви, из которых, в двух случаях, были освобождены еще до начала лечения в лаборатории. Были применены следующие виды цеолитных паст, основным компонентом которых является цеолит:

1. **цеолитная масса, получаемая в результате электролиза, в процессе которого перегородкой служил сам цеолит;**
2. **цеолит + обыкновенная кипяченая вода;**
3. **цеолит + «живая вода» (щелочная вода, полученная путем электролиза);**
4. **цеолит + «мертвая вода» (кислая вода, полученная путем электролиза);**
5. **цеолит + р-р фурацилина 0,1%, получаемый при помощи УРЗ - ультразвукового распылителя.**

Ввиду малого количества обращений, во многих случаях одна нога больного обрабатывалась цеолитной кислой пастой, другая – цеолитной щелочной пастой. ЦТ с фурацилином, в основном, применялся при грибковых заболеваниях ног, при наличии ссадин, мацерации кожи; в 2-х случаях ЦТ с фурацилином применялся наружно при длительно не заживающей инфицированной ране (при этом наблюдалось очищение раны от гнойно-некротических масс и заживление на 2-е сутки) в сочетании с УРЗ фурацилина.

Все виды цеолитных паст оказывали положительный лечебный эффект, но наилучший результат – кератолитическое действие на мозоли, скорость проявления обезболивающего противоотечного действия, исчезновение зуда, заживление, высушивание мокнущих поверхностей кожи (адсорбирующие свойства) – наблюдался при применении цеолитной кислой пасты. По данным многих авторов (Мурата Того и др., 1984; Н. Цхакая и Н. Квашали, 1983; Цициашвили Г., Киров Г. и др., 1985; Антошин Г., Чивадзе Г. и др., 1986) добавление к цеолиту или обработка его кислотами или слабокислыми растворами вызывает его декатионирование и тем самым значительно повышает его адсорбционные свойства, улучшает их прилегание к коже (сродство). Помимо этого ЦТ обладают способностью усиливать эффективность тех элементов, которых не содержит или содержит в незначительных количествах, т.е. следует предположить, что цеолит и «мертвая вода» взаимно усиливают свойства друг друга. В данном случае правильно сказать, что теория подтверждается практикой, а практический результат объясняется теорией.

Способ изготовления цеолитной кислой пасты.

Цеолитный простерилизованный порошок, полученный вышеописанным способом, перемешивается с «мертвой водой» до получения однородной, гомогенной густой массы. Для получения цеолитной кислой пасты в больших количествах и ее внедрения необходимо иметь 3-х валковую мазетерку или жерновую мельницу, сито с размером отверстий диаметром 0,25 и 0,12 мм, а также необходимо предохранять органы дыхания от цеолитной пыли марлевой повязкой или респиратором.

Инструкция по изготовлению и применению пасты «Чудо» (коммерческое название)

Способ изготовления. Данный порошок, представляющий собой природный минерал, обладающий уникальными адсорбционными и ионообменными свойствами, следует смешивать с постепенно добавляемой «водородной» водой до получения однородной густой массы, затем поместить в стеклянную баночку с плотно прилегающей крышкой, которую хранить в темном прохладном месте. В случае засыхания пасты в баночке необходимо вновь добавить «водородную» воду, и паста после смешивания опять станет годной к употреблению. Способ изготовления легок и доступен в домашних условиях. Паста получается зеленовато-серого цвета.

Показания к применению.

- повышенная потливость ног;
- неприятный запах ног;
- опрелость с потертостями;
- кожные заболевания, сопровождаемые зудом, высыпаниями, волдырями;
- мозоли и ороговелости.

Оказывает противоотечное, анальгезирующее (обезболивающее), противозудное, кератолитическое, высушивающее (благодаря адсорбционным свойствам), отбеливающее, бактерицидное действие. Противопоказания не выявлены.

Способы применения.

1. При нанесении на область стоп:

- а) либо утром после смазывания и подсыхания пасты надеть носки, затем обувь (можно так ходить целый день, не испытывая дискомфорта) и только вечером промыть ноги;

- б) либо на ночь смазать, надеть носки и только утром промыть;
в) либо сочетать пункты - а и -б.

2. При использовании с целью отбеливания, омоложения, а также лечения – нанести на лицо в виде «маски», которую после подсыхания смыть водой.

Побочные эффекты. В норме появление шелушения является признаком омолаживания, замены «старой» кожи «новой». Чрезмерное шелушение при сухой коже лица легко устранить, используя питательный крем, растительное масло (подсолнечное, оливковое), а также временно отменив препарат. Цеолитную кислую пасту следует рекомендовать для применения в качестве наружного средства.

Литературный обзор по применению ЦТ в области медицины, медицинской косметологии, парфюмерии представлен в статье «Удивительные свойства цеолита и его применение в области медицины, медицинской косметологии, парфюмерии». Ссылаясь на ее авторов (Хагивара Адэндзи, Нахара Сабуро, 1984; Хагивара Дзендзи, 1983-85-88-91 гг.; Андо Сатоси и др., 1989; Оно Харухей и др., 1990; Хирано Юкико, 1990-91 гг. и др.), которые упоминали о бактерицидных свойствах цеолитов и усилении или приобретении этих свойств в результате обогащения путем ионного обмена ионами бактерицидных металлов (цинк, серебро, медь), можно также рекомендовать применение цеолита в качестве наружного бактерицидного и ранозаживляющего средства, которое используется в сочетании с различными другими лекарственными препаратами, в том числе с фурацилином

Согласно данным рентгенструктурного анализа, во всех пробах (проба 1 – цеолитная масса после электролиза; проба 2 – ЦТ, выдержанный в цеолитной кислой воде; проба 3 – ЦТ, выдержанный в цеолитной щелочной воде; проба 4 – ЦТ с фурацилином, разведенным в воде при помощи УЗР; проба 5 – ЦТ с кислой активированной водой; проба 6 – цеолитная масса после кипения в процессе электролиза) структура цеолита не изменена, но обращает на себя внимание присутствие следов железа и меди во всех пробах в сравнении с исходным образцом.

5.2.4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОФ. К. ГЕХТА (ГЕРМАНИЯ) ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОМПОЗИЦИИ КРЕМНИЕВОЙ ЗОЛИ И ЦЕОЛИТА АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ УКРЕПЛЯЮЩЕГО ЗДОРОВЬЕ И ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО СРЕДСТВА

Настоящие исследования выполнены в рамках совместной Международной программы научных исследований Азербайджанской и Восточно-Европейской секций Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук на тему: «Организация совместного производства биоактивных добавок к пище человека и животных на основе природного цеолита Айдагского месторождения и кремнево-доломитовой композиции» (утверждена 7 января 2002 г.). Ответственные исполнители программы - проф. Э.Халилов (Азербайджан) и проф. К.Гехт (Германия).



Слева направо: президент Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук, академик МАН, проф., д-р Вальтер Кофлер (Австрия), академик МАН Елена Саволей (Германия), Президент Восточно-Европейской Секции МСНР/МАН, академик МАН, проф., д-р Карл Гехт (Германия), академик МАН, проф., д-р Эльчин Халилов (Азербайджан).

Авторы выражают проф. К. Гехту признательность за любезно предоставленные уникальные результаты своих исследований для публикации в данной книге.

КРАТКАЯ НАУЧНАЯ БИОГРАФИЯ ПРОФ. КАРЛА ГЕХТА

Родился 15 февраля 1924 г. в Вольмириштедт/Уништруталь.

Академическая карьера

1950 – 1955 – учеба на медицинском факультете Университета им. Гумбольдта, Берлин,

1956 - защита кандидатской диссертации,

1970 – защита докторской диссертации по теме «Хронобиология»,

1971 – избрание ординарным профессором секции «Физиология» Академии наук ГДР,

1977 – приглашение на должность профессора по физиологии в клинику «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

Руководящие функции в научно-медицинских структурах:

1957- 1977 – Научный руководитель отдела «Стресс и гипертония» Центрального института сердечно-сосудистого кровообращения Академии наук ГДР в Берлин-Бух.

1964 – 1977 – Зам. директора Центрального института сердечно-сосудистого кровообращения Академии наук ГДР в Берлин-Бух.

1972 - 1990 – Координатор секции «Хронобиология и хрономедицина» рабочей группы по космической медицине и биологии социалистических стран «Интеркосмос».

1977 – Основатель отдела нейропатофизиологии медицинского факультета клиники «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1977 – Основатель Центра космической медицины и биологии на медицинском факультете клиники «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1977 – 1988 – Руководитель отдела нейропатофизиологии клиники «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1977 – 1991 – Руководитель Центра космической медицины и биологии клиники «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1988 – Создал и возглавил лабораторию сна при клинике «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1988 – Основал Институт патофизиологии клиники «Шарите» Университета им. Гумбольдта, Берлин.

1988 – 1991 – Директор Института патофизиологии.

1990 – Основал и возглавил Центр сна при клинике «Шарите».

1992 – Избран действительным членом Международного Совета по Научному Развитию/Международной Академии Наук (МСНР/МАН) и генеральным секретарем Восточно-Европейской Секции Международной Академии Наук.

1993 – Соучредитель и сопредседатель Российской Секции МСНР/МАН.

1995 – 2000 – Соучредитель и медицинский директор Института исследований стресса.

2001 – Сопредседатель Азербайджанской секции МСНР/МАН.

Основные направления исследований

- нейрофизиология и физиология высшей нервной деятельности;
- хронобиология и хрономедицина, биокibernетика, диагностика на основе хронобиологической регуляции; психобиология и хронобиология сна, нарушение сна, пептиды, регулирующие сон;
- нейропептиды – пептиды-регуляторы; субстанция Р, терапия на основе восстановления и регуляции;
- хронобиология стресса, конфликт со временем; болезни, вызванные конфликтом со временем;
- эмоциональный стресс и здоровье;
- эмоциональный стресс и нарушение сердечно-сосудистого кровообращения (гипертония);
- биоактивное воздействие шума и электросмога;
- психофизиология, медицина психосоматики, психогена, психосоциальное здоровье;
- наука о здоровье, философия здоровья;
- космическая медицина и космическая биология в аспекте хронобиологии сна.

Подготовка научных кадров

Научное руководство диссертациями на присвоение ученой степени кандидата наук

- 155 аспирантам до настоящего времени присвоена ученая степень кандидата наук;
- 93 дипломанта защитили дипломные работы;
- 24 аспиранта консультирует в настоящее время на соискание ученой степени кандидата наук.

Публикации

- Свыше 700 опубликованных научных статей в национальных и международных журналах и сборниках;
- 33 научные и научно-популярные книги;
- 26 патентов на изобретения;

Почетное членство

- действительный член Международной Академии Наук (Мюнхен), Президент Восточно-Европейской секции и сопresident Российской и Азербайджанской секций Международной Академии Наук;
- действительный член Международной Академии астронавтики (Париж);
- иностранный член Российской Академии Медицинских Наук (Москва);
- почетный член Физиологического Общества Кубы (Гавана);
- почетный член Чешского медицинского общества «Пуркинье» (Прага).

КРЕМНИЕВАЯ ЗОЛЬ И ЦЕОЛИТ: ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ И ДЛЯ ПОДДЕРЖИВАЮЩЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРАПИИ

Карл Гехт

Профессор, д.м.н., академик МАН,
президент Восточно-Европейской секции Международной Академии Наук,
действительный член Международной Академии Астронавтики,
иностраннй член Российской Академии Медицинских Наук,
директор Института психосоциального здоровья.

Доклад на заседании Президиума АС МАН

10.05.02

1. Введение

По распространенности элементов на нашей планете кремний после кислорода занимает второе место.

Белый песок, кварц, горный хрусталь, чудесный полудрагоценный камень оливин представляют собой соединение кремния и кислорода. На этом рисунке /рис.93/ Вы видите горный хрусталь. В этой природной форме кремний не проявляет биоактивных целебных свойств. Органическое соединение кремния с кислородом «силикон», применяемое в технике и в повседневной жизни, также не годится в качестве лечебного средства.



Рис. 93. Горный хрусталь (Kaufmann 1997)

Биоактивным целебным действием обладает кремниевая кислота, особенно диоксид кремния, который сегодня перерабатывают в нанокремниевую золь.

2. Исторические аспекты к дискуссии о целебном действии кремния

Известный французский химик и бактериолог Луис Пастер, по некоторым свидетельствам, предсказал в 1878 году значение кремния для здоровья людей (Кауфман, 1997). В гомеопатии диоксид кремния стал применяться более 100 лет назад при заболеваниях кожи, при длительном не заживлении ран. Диоксид кремния называют, также минералом юности, т.к. он замедляет процесс старения (Кауфман, 1997).

В первой половине и середине двадцатого столетия появились отдельные научные труды, освещавшие применение кремния, как поддерживающего лечебного средства при различных внутренних

заболеваниях (Kühn 1901, 1917, 1921 a und b, Warning 1947, Gohr 1950, Fischer 1951, Kober 1955, Bürger 1958, Baumeister und Herne 1950, Lindemann 1959, Scholl und Letter 1959, Heinen 1965). Так, обсуждалось применение кремния при туберкулезе легких и других легочных заболеваниях (Monceaux 1959). Ф. Гольдштейн в 1932 году сообщает, что в местечке Даун в Западной Германии, где минеральный источник содержит 80 мг диоксида кремния на 1 литр воды, регистрируется очень низкий процент смертности от раковых заболеваний по сравнению с другими местами Германии. Зегер (Seeger 1937, 1951) пришел к заключению, что кремний можно успешно применять при лечении карциномы и саркомы (опухоли соединительной и мышечной ткани).

Механизм этого эффекта был объяснен Кобером и Зегером (Kober 1955, Seeger 1937, 1951) следующим образом: опухоли характеризуются структурными огрублениями и инфильтрациями, в результате чего пограничные поверхности окружающей ткани денатурируются, поверхность ткани съезживается. Благодаря своему сильному поверхностному натяжению, диоксид кремния в состоянии регенерировать искаженную структуру клеточной ткани на границе между тканью и карциномой. Вследствие этого, может наступить «разглаживание» пограничной поверхности, капсулирование опухоли и даже ее «растворение». Взаимодействие диоксида кремния с физиологией организма и тем самым его влияние на злокачественные опухоли имеют следующую основу (Зегер 1937, Кобер 1955):

Проявления свойств диоксида кремния в организме:

- способен регенерировать поврежденный денатурированный белок,
- может стимулировать синтез новых белков,
- обладает способностью активировать мезенхимальную соединительную и лимфатическую ткань, увеличивать количество лимфоцитов и фагоцитов (пожирателей чужеродных тел).

В 1953 году Гайгер (Geiger 1953) постулировал: эффект, обеспечивающий гомеостаз (равновесие регуляции организма) обменных процессов и клеточной активности, следует объяснить наличием кремния. Эрнст Хаузер издал еще в 1955 году в Принстоне в издательстве «Нью-Йорк» книгу под названием «Наука о кремнии».

Эти знания, добытые отдельными учеными в середине прошлого столетия, были впоследствии наукой, медициной и человечеством преданы забвению. В 1990 году в Канаде появилась книга Клауса Кауфмана «Кремний, забытый продукт питания», ставшая мгновенно

бестселлером в Северной Америке и вернувшая человеческой памяти великую ценность кремния для нашего здоровья и жизненных процессов. С этих пор альтернативная медицина стала уделять больше внимания этому минералу.

3. Как проявляет себя дефицит кремния?

Кремний, будучи биоактивным веществом, также как и витамин С, важен для здоровья человека и животного (Carlisle 1986). Дефицит кремния находит свое выражение в разных проявлениях.

Недостаток кремния приводит к старению кожи, образованию морщин. За последние годы были созданы препараты на основе диоксида кремния, предотвращающие быстрое старение кожи. Образование на коже морщин происходит за счет потери способности соединительной ткани удерживать воду в результате дефицита кремния, либо его отсутствия. Именно кремний поддерживает набухание этой ткани.



Рис. 94. Образование морщин на коже лица (Kaufmann 1997)



Рис. 95. Молодая натянутая кожа маленького ребенка (Kaufmann 1997)



Рис. 96. Ломкие ногти (Kaufmann 1997)

Ломкие ногти на руках и ногах, выпадение волос обуславливаются недостатком кремния в организме.

Дефицит кремния в организме сказывается на ускоренной изношенности суставных хрящей. Хондроциты, постоянно обновляющие коллагеновую соединительную ткань суставных хрящей и препятствующие их износу, повышают свою активность на 243 % в случае обогащения ткани кремнием, по сравнению с его дефицитом. Недостаток кремния является причиной артериосклероза (Кауфман, 1957).

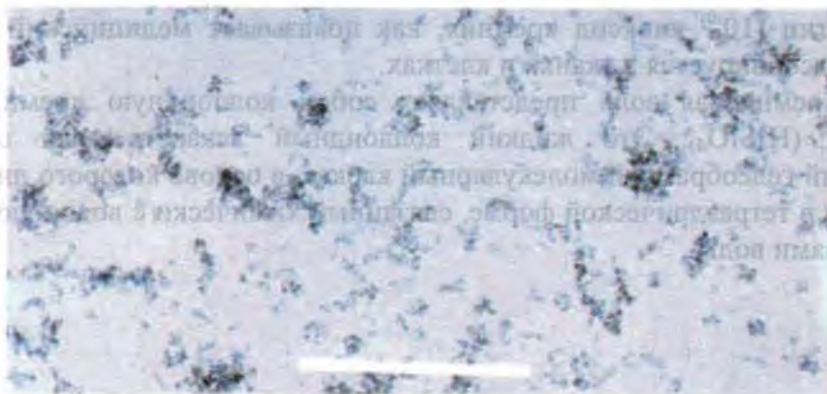


Рис. 97. Молекулы диоксида кремния в ткани (Kaufmann 1997)

На этом увеличенном электронным микроскопом изображении Вы видите нормальное распределение молекул диоксида кремния в ткани. Длина белой полоски равна трем миллионным миллиметра.

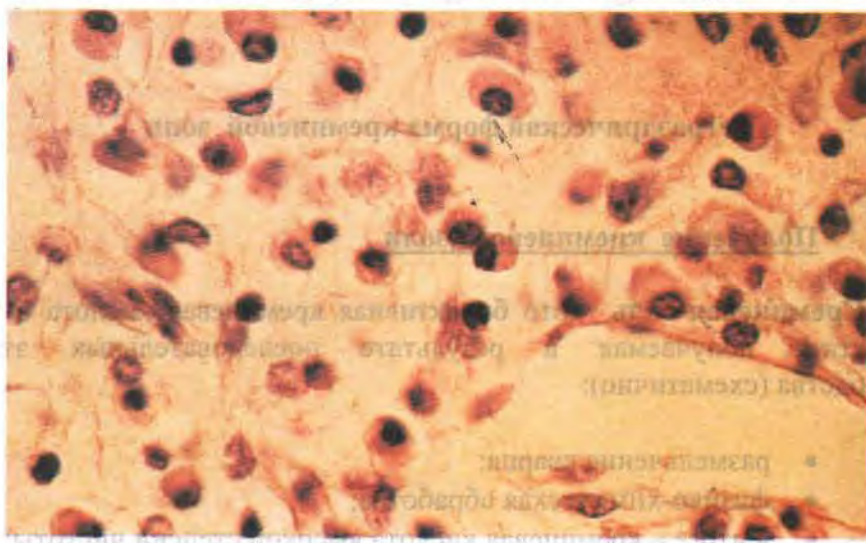


Рис. 98. Соединительная ткань молодого человека без дефицита кремния (Kaufmann 1997)

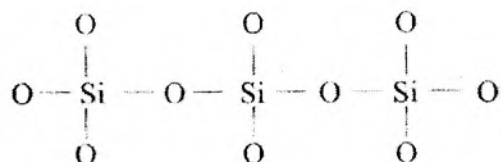
Так выглядит под электронным микроскопом коллагеновая соединительная ткань с хондроцитами, которая обладает способностью к удержанию набухаемости ткани при наличии достаточного количества кремния.

4. Нанокремниевая золь

Благодаря современной технике, сегодня мы располагаем диоксидом кремния в новом физическом состоянии, а именно в виде наночастиц, называемой кремниевой золой. Размельченный до

наночастиц (10^{-9}) диоксид кремния, как показывает медицинский опыт, лучше адсорбируется в тканях и клетках.

Кремниевая золь представляет собой коллоидную кремниевую кислоту (H_4SiO_4). Это жидкий коллоидный лекарственный состав, имеющий гелеобразный молекулярный каркас, в основе которого диоксид кремния в тетраэдрической форме, связанный химически с водородом или молекулами воды.



Тетраэдрическая форма кремниевой золи

Получение кремниевой золи

Кремниевая золь — это биоактивная кремниевая кислота в виде наночастиц, получаемая в результате последовательных этапов производства (схематично):

- размельчение кварца;
- физико-химическая обработка;
- в итоге — кремниевая кислота высокой степени чистоты;
- дробление кремниевой кислоты до жидкого состояния (получение золи);
- полученная жидкость аналогична плазме крови или сырому белку (но не клейкая);

1 г кремниевой золи имеет 300 м^2 адсорбционной площади в кишечнике и ткани. Нанокремниевая золь представляет собой светлую прозрачную жидкость. Ее можно принять в качестве туманоаэрозольной ингаляции с помощью современной техники.



Рис. 99. Туманоаэрозольная ингаляция кремниевой золой

На этом рисунке Вы видите специальный распылитель, позволяющий применять кремниевую золу в качестве туманной аэрозоли.

Мы хотели бы еще раз подчеркнуть, что ни кремний, встречающийся в природе в виде кварца, ни применяемый в технике силикон, не обладают биоактивным действием. Этот эффект достигается специальным коллоидным составом, содержащим наночастицы диоксида кремния. В качестве биоактивного вещества мы описали, кремний, так как его применение имеет многолетнюю историю, и медицина накопила более чем 100-летнее наблюдение его применения.

«Наносилицео» или будущий «AZEО-MED» и «AZEOSIL» (уже как азербайджанский продукт) представляют собой смесь нанокремниевой золи, цеолита и доломита.

Цеолитовые препараты стали производиться более 10 лет назад в России («Литовит») и в Хорватии (Ivković et al. 2000) «Мегамин» и успешно применены в качестве пищевой добавки со свойствами, аналогичными кремниевой золи.

5. Цеолиты

Цеолитами называют натуральные микропористые силикатные минералы, встречающиеся в горах разных стран. Существуют 106 различных видов цеолитов (Lelas 2000), но при этом различают три категории: фазовые, слоистые (чешуйчатые) и кристаллические. Основным скелет кристаллической решетки цеолита состоит, прежде всего, из

тетраэдра. Этот скелет обнаруживает полости, в которых находятся ионы, например, натрия, калия, кальция, легко обменивающиеся между собой и с окружающим субстратом.

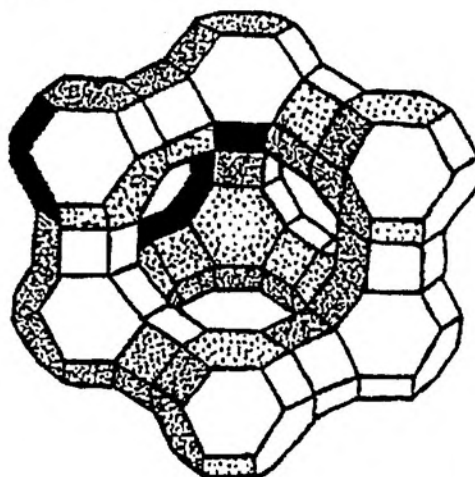


Рис. 100. Кристаллическая «структура решетки» цеолита (схематическое изображение)

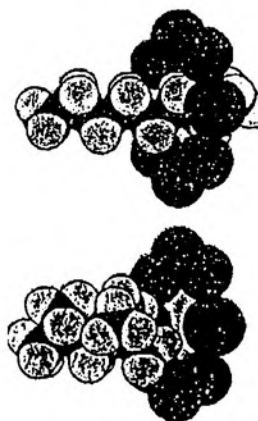


Рис. 101. Схематическое изображение селективной адсорбции ионов и молекул в калиброванные решетки цеолита. Диаметр пор составляет 4 ангстрем /А/.

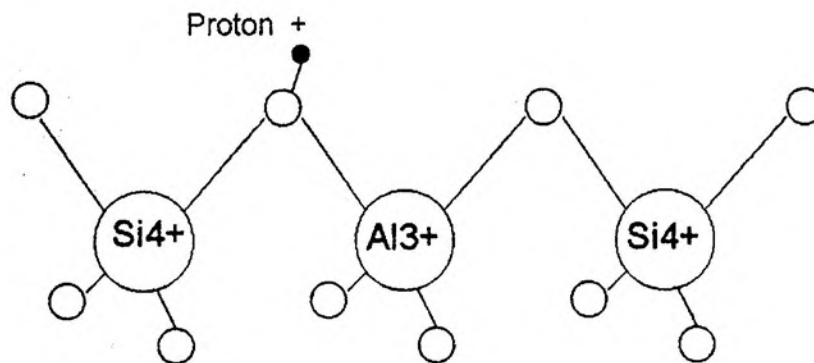


Рис. 102. Тетраэдрическое построение диоксида кремния в структуре цеолита.

Эта специфическая кристаллическая минеральная структура цеолита отлично проявляет себя в организме, привязывая к себе такие токсические вещества, как аммиак и другие соединения азота, а также тяжелые металлы, и выделяя их из кишечника через обменные процессы. Удаленные токсические вещества заменяются теми минералами, в которых настоятельно нуждается организм. Таким способом поддерживается или восстанавливается гомеостаз организма, и особенно минеральный обмен. Благодаря этому наиболее уязвимые системы органов, такие, как мозг, нервная, гормональная, иммунная системы, печень, не только получают защиту от токсинов, но и увеличивают свою сопротивляемость вредным патогенным воздействиям.

Анализы показывают, что кристаллическая структура цеолита не разрушается при измельчении, т.е. при размалывании на крестовой мельнице и при растирании в агатовой фрикционной чаше, свойства решетки при этом кристалл сохраняет.

Физиологические механизмы воздействия кремниевой золи и цеолита выражаются в улучшении электрической проводимости,

что способствует:

- более интенсивному ионному обмену;
- селективному торможению процессов ионного обмена;
- более прочному соединению ионов;

- увеличению абсолютного количества замещенных ионов, если падает значение кислотно-щелочного баланса (рН/ /Lelas 2000);

Результат воздействия препаратов цеолита и кремниевой золи на физиологические функции при пероральной аппликации наблюдается в:

- увеличение адсорбционной поверхности стенок кишечника и ткани на месте воздействия;
- увеличение значений кислотно-щелочного баланса (рН) в клетке и во внеклеточной матрице;
- селективной пролиферации аминокислот, пептидов и протеинов;
- активации и оптимизации калийно-натриевого нагнетания в клетке;
- связанных свободных радикалах;
- транспортировке (доставке) сахара из крови в клетку без помощи инсулина;
- связывание токсических и вредных веществ;
- регуляции гомеостаза минерального обмена;

6. Мой личный опыт по применению кремниевой золи и цеолитовых препаратов в качестве пищевых добавок.

6.1 Примеры наружного применения препаратов из кремниевой золи.

Биоактивный эффект наблюдался при:

- нейродермите;
- псориазе;
- аллергических заболеваниях кожи;
- грибковых поражениях кожи;

Только за последние годы, препаратами из кремниевой золи, были успешно вылечены в разных странах (Западная Европа, Канада, США, Австралия) больные:

- более 100 000 случаев нейродермита;
- более 20 000 случаев псориаза;

Биоактивный эффект с целью повышения качества жизни использовался при:

- омоложение кожи;
- предотвращение грибковых поражений кожи, при посещении бань и бассейнов.

Исследования мюнхенского врача Карлхайнца Фридриха, в которых он осуществил сравнение действия кремниевой золи и кортизона, не показали принципиальных различий при лечении вышеуказанных заболеваний кожи.

Различия существуют, и довольно значительные, ибо применение кортизона, сопровождается очень сильным отрицательным побочным действием, а применение кремниевой золи - безвредно для организма.

6.2. Примеры внутреннего применения препаратов кремниевой золи и цеолита

В данном разделе приведен опыт по применению этого препарата, который недавно получил в Германии допуск в качестве пищевой добавки.

Препарат «Наносилицео» производится и применяется в качестве пищевой добавки: в виде порошка, капсул и таблеток. Дозировка при последующей поддерживающей терапии варьировалась индивидуально: 1-3 капсулы (по 500 мг) ежедневно при продолжительности от 1 до 15 месяцев.

Таблица 56

**НАБЛЮДЕНИЯ БИОАКТИВНОГО ЭФФЕКТА ПОСЛЕ
ПРИМЕНЕНИЯ КАПСУЛ «НАНОСИЛИЦЕО» ПРИ
НЕВРОЛОГИЧЕСКИХ, СУСТАВНЫХ И КОСТНЫХ
ЗАБОЛЕВАНИЯХ**

улучшение общего состояния и переносимости болей при невропатиях	12 случаев
купирование мигреней в стадии нарастания	14 случаев
улучшение нервной проводимости после повреждений	2 случая
улучшение остеопорозных состояний, подтвержденное улучшением плотности костей	4 случая

Таблица 57

**КОНСТАТАЦИЯ БИОАКТИВНОГО ЭФФЕКТА,
ДОСТИГНУТОГО ПРИ ЛЕЧЕНИИ ВОСПАЛЕНИЙ И
ИНФЕКЦИЙ КАПСУЛАМИ «НАНОСИЛИЦЕО»**

профилактический эффект против инфекционных заболеваний при регулярном приеме внутрь (1 капсула в день), отсутствие заболеваний	86 случаев
купирование раздражения слизистой рта, соединительной оболочки глаза (конъюнктивиты)	34 случая
купирование тяжелого воспаления легких у онкологической пациентки высокой дозировкой	1 случай
купирование тяжелого воспаления почечных лоханок высокой дозировкой	1 случай

Таблица 58

**НАБЛЮДЕНИЯ У ОТДЕЛЬНЫХ ПАЦИЕНТОВ БИОАКТИВНОГО
ЭФФЕКТА ПРИМЕНЕНИЯ КАПСУЛ «НАНОСИЛИЦЕО» В
СЛУЧАЯХ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

приостановка, капсулирование, уменьшение, устранение опухолей в яичках, легких, кишечнике, печени	12 случаев
обеспечение лучшей переносимости онкологическими больными лучевой и химиотерапии	22 случая
устранение водянки брюшной полости (асцит) у онкологической пациентки и значительное улучшение общего состояния	1 случай
приостановка роста лейомиосаркомы костей, улучшение общего состояния, в т.ч. использование кресла-каталки заменено на самостоятельное передвижение, включая поездами дальнего следования	1 случай
устранение или ослабление воспаления слизистой рта после применения химиотерапии	12 случаев

Таблица 59

**РЕЗУЛЬТАТЫ БИОАКТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КАПСУЛ
«НАНОСИЛИЦЕО» НА ПСИХИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЗДОРОВЫХ
ИСПЫТУЕМЫХ**

(Прием осуществлялся ежедневно по 1-2 капсулы не менее 4-х недель 38
испытуемыми)

Наименование показателя	Улучшение в %	Без изменений в %
Интеллектуальная работоспособность	62	38
Мотивация	88	12
Продолжительность работоспособности	81	19
Состояние бодрствования	54	46
Преодоление стресса	73	27
Способность к релаксации	42	58
Настроение	73	27
Память	19	81
Восприятие	35	65
Сон	27	73

Результаты, приведенные в этой таблице, демонстрируют положительное психогенное действие капсул «Наносилицео».

Таблица 60

**БИОАКТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАПСУЛ «НАНОСИЛИЦЕО»
НА УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ЗДОРОВЫХ ИСПЫТУЕМЫХ**

(1-2 капсулы в день в течение 4-х недель, 38 испытуемых)

Наименование показателя	Улучшение в %	Без изменений в %
Физическая работо- способность	85	15
Выносливость	81	19
Мотивация к физической деятельности	88	12

Этот повышающий работоспособность эффект был использован при применении других цеолитовых и кремниевых препаратов с целью восстановления кондиции у спортсменов большого спорта: ведущие хорватские спортсмены добились мировых успехов, (в области тенниса, футбола) благодаря применению «Мегамина» (Lelas, 2000).

7. Заключение

Сравнивая действие российских и хорватских препаратов только по отдельным примерам, можно обнаружить совпадения с биоактивным действием «наносилицео». Отсюда констатируем тот факт, что применение нанокремниевой золи, наряду с совпадающим эффектом хорватским препаратом «Мегамин» и российским препаратом «Литовит», вносит в препарат «Наносилицео» преимущества, позволяющие расширить сферу его применения.

Мы поддерживаем применение «AZEOMED», «AZEOSIL» или «Наносилицео» без каких-либо ограничений в качестве биоактивных пищевых добавок для повышения качества жизни, а при соответствующем контроле – и, в плане поддерживающей терапии, ибо нежелательные побочные воздействия у этих препаратов не обнаружены.

В этой связи я хотел бы напомнить о роли Лайнуса Полинга, который фактически явился праотцом применения витамина С в качестве пищевой добавки. Сам он ежедневно принимал в течение 25 лет по 18 г витамина С. И когда случилось так, что он заболел аденокарциномой простаты, лечение этого онкологического заболевания стало эффективным благодаря многолетней базисной терапии витамином С. И, как утверждал сам Полинг, излечился он очень быстро. Умер Л. Полинг в возрасте 93 лет, мирно заснув.

Данные исследования кремниевого геля, проведенные Карлисле в США (Carlisle 1984), позволили сделать вывод, что кремний также важен для организма, как и витамин С, и более того, кремний усиливает действие витамина С.

Азербайджан с избытком имеет и то и другое: витамин С, в обильном количестве, содержится в ваших фруктах и овощах. А природные цеолиты, расположенные в Товузском районе (месторождение Айдаг), экологически чистые.

Применение препарата, состоящего из цеолита, доломита и нанокремниевой золи в качестве пищевой добавки, может служить повышению качества жизни и оказать добрую услугу здоровью населения вашей страны.

Академик Эльчин Халилов в своем рекламном девизе «Цеолит – подарок Земли для Вас» дальновидно предугадал пользу природного цеолита.

Мы надеемся, что международная программа Азербайджанской Секции Международной Академии Наук «Совместное производство с Германией биоактивной минеральной пищевой добавки «AZEО-MED» и «AZEOSIL» для человека и животных, на основе природного цеолита азербайджанского месторождения Айдаг и кремниево-доломитовой композиции» найдет всестороннюю поддержку.

Недавно в Германии была изготовлена первая пробная партия минеральной пищевой добавки, которая состоит из азербайджанского цеолита, доломита и кремниевой золи.

Лабораторный анализ азербайджанских минералов, осуществленный в Германии, подтвердил их экологическую чистоту и особую пригодность в качестве биоактивной пищевой добавки.

LITERATUR

- Adey W. R. (1992): In: C. Ramel (Eds); B. Norden: Resonanz and other interactions of electromag-netic fields; with living System. *Oxford University Press*. S. 23-46
- Adey W. R. (1999): *Whispering among cells*. Abstract Nr. 2, Teuth International Montreux Congress on Stress, 2802-0503
- Anderson M. D., A. Robert (1990): *Wellness Mediane*. Keats Publishing, New Canaan, Conn., USA
- Alexander H. S. (1962): Biomagnetics. The biological effect of magnetpelts. *Am. J. Med. Electron* 1, S. 181-187
- Baker R., R. Mather, J. H. Kennaugh ((1982): Magnetic bones in human sinnses. *Nature* 301, S. 78-80
- Baumeister M. D., W. Herne (1950): Colloidal silicon in the hands of the general practitioner. Company Publication, No 4 of OTTO&CO: *The General Practitioner's Treatment of Lung Tuberculo-sis and Tuberculotics*. Pleurisy
- Becker R. O. (1990): Cross currents. J. P. Tarcher Jua
- Becker R. O. (1994): *Heilkraft und Gefahren der Elektrizität*. Scherz Verlag - Neue Wissenschaft, Berlin, München, Wien
- Birkhofer L, H. Ritter (1958): *Liebig's AnnalsofChem*. 612, 22 Bürger, M. (1958): *Journal of Age Research*. Volume 10, S. 20
- Butenandt (1958): In: E. Manegold: *General and Applied Colloid Science*. Heidelberg, 2 Charnot, cp. Monceaux. 17 Dohrowolsky: The Role of Silica with Lung Tuberculosis. Polish Gazette Lek 7, S. 29
- Carlisle E. M. (1986): *Silicon in Animal Tissues and Fluids*. Academic Press. Inc. New York
- Fischer M. H. (1951): 77.e *Formation of Living Substance*. Steinkopff, Darmstadt

- Geiger H. (1963): *Rehabilitation* 165, S. 6
- Garazev A. D., T. I. Rjabtschenko, R. J. Aizman, W.-D. Peterson, L. E. Tainin, G. A. Swjatasch, S. N. Lukschina, T. G. Kasjanova, A. N. Bopzov (2000): Ispolzovanie, prirodnykh zeolitov pri letsche-nii deteu s disbakteriozom klschetschnika. Rambler: Vosstanovitel'nblu Tekst dokumenta. Re-sume 5 go vypuska (2001)
- Gohr H. (1950): *Medical Practice* 11/20
- Goldstein F. (1932): Zitiert bei Kaufmann, K. (1997): *Silizium, Heilung durch Ursubstanz*. Helfer Verlag, E. Schwabe GmbH, Bad Homburg
- Hauser E. (1955): *Silicic Science*. D. van Nostrand Co. Inc. Princeton, New York
- Hecht K. (2001 e): *Kurzbericht über Verträglichkeitsprüfung der Nanopartikel - Mineralkapseln an gesunden Freiwilligen*.
- Heinen W. (1965): *Silicon Metabolism in Microorganisms*. VII
- Hendler S. S. (1990): *The Doctor's Vitamin and Mineral Encyclopedia*. Simon and Schuster, New York
- Ivkovic S, V. Hegedusic, M. Colditz, D. Zabcic (2000): *Magamin gegen freie Radikale*. Forschungsergebnisse. Berichte und Informationen zum Thema Megamin. Berlin
- Jörgensen H.-H. (1998): Silicea. E-Mail: info@nam.de
- Kaufmann K. (1990): *Silica - The Forgotten Nutrient- Healthy Skin - Shiny Hair- Strong Bones -Beautiful Nails*. Alive Books, Vancouver, British Columbia, Canada
- Kaufmann K. (1993): *Silica- The Amazing Gel*. Alive Books, Burnabay, Canada
- Kaufmann K. (1997): *Silizium - Heilung durch Ursubstanz*. Helfer-Verlag, Bad Hamburg
- Kober, B. (1955): *Munich Med. Wsch.* 23, S. 767
- Kobert: *On Silica Containing Remedies especially with Tuberculosis*
- Köhler D., W. Fleischer (2000): *Theorie und Praxis der Inhalationstherapie*. Acris Verlag München
- Königstein: Technical College. Teacher's College Pleinboehl
- Kirschvink I. L. (1981): Ferromagnetic crystals (magnetite) in human tissue. *J. Exp. Biol.* 92, S. 333-335
- Kühn (1901): Silica, its peroral, parental and prebronchial application and effect with internal dis-eases. *Plueger's Archives* 67; (1917): *Journal of Physiol. Chem.* 99, S. 296. (1921): *German Medical Weekly* 38, S. 673. *Journal of clinical Tub.* 47, S. 296. (1923): *Ther. Weekly* 4. (1949): *Dental World*, S. 497
- Kühn (1917): *Journal of Physiol. ehem.* 296 Kühn (1921a): *Deutsche Medizinische Wochenschrift* 38, S. 673 Kühn (1921b): *Journal Klinische Tuberkulose* 47, S. 296 Kühn (1923): *Therapie Woche* 4
- Lelas T. (2000): *TMAZ-Megamin*. Zusammenfassung von Forschungsberichten. Informationsmaterial nur für Ärzte
- Lindemann G. (1959): *Silica from a Biochemical and Phytotherapeutic View*.
- Mesenzewa N. (1997): Litovit, prirodnoj roschbennblu. *Siberian Health Today* 02 02
- Mirinova G. F. (1999): Prilmenecie BAF k pischetipa "Litovit" pediatrie. Nowosibirsk Nov. S. 1-21
- Monceaux A. M. (1959): *The Hospital* 690, S. 19
- Monceaux A. M. (1959): *Hospital Week*, Paris, S. 148

- Nancy Appleton, Ph. D. (1991): *Healthy Bones: What You Should Know About Osteoporosis*. Avery Publishing, Garden City Park, New York
- Randoll U. G., F. F. Hennig (2001): A new approach for the treatment of low back pain: Matrixrhythm-therapy. *Osteologie*, Bd. 10, suppl. 1, S. 66
- Rona Z. P. (1991): *The Joy of Health*, S. 68
- Rona Z. P. (1997): In K. Kaufmann: *Silicium - Heilung durch Ursubstanz*. Helfer Verlag E. Schwabe GmbH
- Savtschenkov M. F., Gikatshev, B.P. Logova (1998): Zedity Rossii (Medikobiologitscheskije gigie-nitscheskeije ekonomitscheskije aspektu). Izdatelstvo Irkutskogo Universiteta, Irkutsk
- Schütter E. (1993): Die Bedeutung der matrix für den zellularen DNS-Stoffwechsel am Beispiel der Reizkarzinogenese. *N.gm* 6, S. 95-101
- Schütter E. (1995): Die Krebskrankheit aus ganzheitlicher Sicht eines biologisch unteilbaren Organismus. *Der Deutsche Apotheker* 47/4, S. 1-14
- Scholl O., K. Letter (1959): *Münchener Medizinische Wochenschrift* 101/5, S. 2321
- Seeger, P. G. (1937): *Arch of Exp Cell Research* 20, S. 280
- Seeger, P. G. (1951): *Journal of Cancer Research* 57, S. 387
- Wagner (1940): The importance of silica in the growth of some cultivated plants. *Phytopathological Journal* XII, S. 5
- Warning H. (1947): *The Treatment of Inflammations with Silica*.

5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЦЕОЛИТА АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Настоящие исследования проводились в соответствии с программой научно-исследовательских работ МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» по теме: «Изучение эффективности применения природного цеолита Айдагского месторождения в различных почвах Азербайджана» под руководством академика МАН, д.г.-м.н. Э.Н. Халилова группой ученых – к.с.х.н. С.А. Эминовым, к.с.х.н. Т.А. Халиловым и к.с.х.н. Т.С. Кулиевой.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ АЗЕРБАЙДЖАНА

За рубежом и в нашей стране, путем постановки различных опытов, выявлены большие возможности применения природного цеолита из группы клиноптилолита в сельском хозяйстве. Это связано с некоторыми положительными качествами природного цеолита.

В проведенных опытах, в условиях Азербайджана, цеолит изучался, как почвоулучшатель с агрономической точки зрения. Очень интересно применение природного цеолита как мелиоранта. С точки зрения мелиорации, определенный интерес вызывает изучение улучшения водоудерживающей, фильтрационной и структурообразующей способности различных почв с внесением в почву цеолита.

С этой целью, начиная с 1993 года, по заказу МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС», в Институте гидротехники и мелиорации (АзНИИГиМ), кандидатами с.х.н. С.А. Эминовым, Т.С. Кулиевой и Т.А.Халиловым, проведены полевые и лабораторные опыты с применением природного цеолита в разных вариантах и сочетаниях в двух регионах республики – на тяжелых суглинистых сероземно-луговых почвах Ширванской степи и на сероземно-бурых почвах Абшеронского полуострова.

Известно, что в зависимости от различных фаз развития растений, требование их к воде, тоже изменяется. Причем, влияние внесенных в почву удобрений, также зависит от степени влажности почв. В связи с этим И. Искендеровым, вместе с сотрудниками (Институт почвоведения и агрохимии АН Азербайджана), в течение трех лет изучалась динамика влажности почв под зерновыми культурами в богарных и орошаемых условиях с применением природного цеолита 5 т/га. Выявлено, что, во-первых, за весь вегетационный период влажность была больше там, где вносились цеолиты, во-вторых, в верхнем 0-40 - сантиметровом слое

почвы, в весенне-летний период, во всех вариантах с цеолитом отмечалось больше влажности по сравнению с контролем, соответственно 20,8-21,5 % и 24,9-25,3 %.

В основу опытов Института гидротехники и мелиорации заложено известное по литературным источникам положение о свойствах цеолита поглощать и удерживать воду.

Цеолиты, использованные в этих опытах, были привезены с Айдагского месторождения Азербайджана и представляют разновидность цеолитов-клиноптилолитов, имеющих формулу $\text{NaKCa}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая решетка цеолита состоит из трехслойного каркаса тетраэдров, в которых часть силициума (Si) замещена алюминием (Al). Отрицательный заряд компенсируется главными ионами Ca, Na, K, которые способны к обмену.

В структуре цеолита много полостей и каналов диаметром от 0,32 до 0,9 нм, в которых присутствует молекулярная вода, способная замещаться на анионы. Из-за большого количества пустот, цеолиты представляют собою как бы молекулярные сита, являющиеся эффективными сорбентами и способными поглощать воду. Поэтому они могут быть использованы в сельском хозяйстве для повышения влагоемкости почв.

Лабораторный опыт поставлен на тяжелых суглинистых сероземно-луговых почвах Ширванской степи (Уджарский район) по схеме:

1. Контроль - почва без цеолита.
2. Почва + цеолит 2 г на 500 г почвы.
3. Почва + цеолит 15 г на 500 г почвы.
4. Почва + цеолит 25 г на 500 г почвы.
5. Почва + цеолит 50 г на 500 г почвы.

При пересчете на гектар на 20 см слоя почвы норма цеолита 2 г соответствует 10 т/га, нормы 15, 25 и 50 г – соответственно 75 т/га, 125 т/га и 250 т/га. Перед началом опыта в используемой почве определяли естественную влажность, которая составила 2,95 %.

Почва предварительно перемешивалась с цеолитом согласно схеме опыта. Методом насыщения почвы определяли предельную полевую влагоемкость (ППВ). Из насыщенной водой почвы брались трехкратные пробы для определения влажности, которая соответствует ППВ. Предельная полевая влагоемкость составила 33,83 % (среднее из трех определений), т.е. почва в опытных сосудах была увлажнена до ППВ.

В течение периода проведения опыта из всех вариантов одновременно, через определенные периоды, брались образцы на влажность.

Таблица 61

ВЛАЖНОСТЬ ПОЧВЫ (%) В ДИНАМИКЕ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

№ п/п	Варианты опыта	Даты отбора почв на влажность						
		1994 г.				1996 г.		
		2. 12	12. 12	19.12	26.12	9. 01	18.01	28.01
1.	Контроль	16,32	4,98	4,18	3,08	2,95	2,95	2,95
2.	Почва + цеолит 2г	18,52	8,41	4,33	3,45	3,35	3,00	2,95
3.	Почва + цеолит 15г	18,85	9,30	4,41	3,54	3,37	3,30	2,95
4.	Почва + цеолит 25г	19,56	9,64	4,93	4,17	3,70	3,35	2,95
5.	Почва + цеолит 50г	19,85	10,10	5,40	4,50	3,85	3,40	2,95

Как видно из таблицы 61, через 15 дней после насыщения почвы до ППВ на контроле была 16,32 %, что соответствовало 47,7 % от ППВ. На вариантах с цеолитом она была 18,52; 18,85; 19,56 и 19,85 %, что соответствовало – 54,7; 55,8; 57,8 и 58,7 % от ППВ, т.е. через 15 дней влажность на варианте с цеолитом нормой 2 г на чашку, или 10 т/га была на 8 % выше, чем на контроле. На остальных вариантах с цеолитом влажность была на 10,1–11 % выше, чем на контроле. Последующие отборы почвы на влажность показали, что разрыв в величине влажности сохранился в течение 1,5 месяца после насыщения почвы до ППВ. К концу второго месяца влажность почвы на всех вариантах выровнилась и соответствовала исходной влажности почвы.

Можно констатировать, что цеолит в норме 10 т/га и выше, способствует удержанию влажности почвы, и это свойство его может быть использовано для уменьшения расчетной поливной нормы, для увеличения промежутков между вегетационными поливами, а также оказать влияние на урожайность сельскохозяйственных культур и т. д. Мы пока заложили опыты для выяснения влияния внесенного цеолита на водоудерживающую способность почвы.

Второй опыт, в отличие от предыдущего, проводился на легких суглинистых сероземно-бурых почвах Абшеронского полуострова на специально оборудованных площадках–монолитах размером 1 м² с целью изучения возможностей использования природных цеолитов для

повышения плодородия почв. Исследования проводились с конца 1993 г. по 1995 г. включительно на Абшеронской станции АзНИИГиМ по схеме:

1. Контроль – целина.
2. Почва + удобрения ($N_{120}P_{90}K_{60}$).
3. Почва + цеолит 5 т/га.
4. Почва + удобрения ($N_{120}P_{90}K_{60}$) + цеолит 5 т/га.

Опыт заложен в трехкратной повторности (табл.62). Возделываемые культуры - озимый ячмень, сорт Ширвандени и кукуруза на силос, сорт Краснодар-238. На всех монолитах применялись одинаковые приемы агротехники, принятые для данных условий и культур. В качестве минеральных удобрений использовали аммиачную селитру 34 %, суперфосфат простой 19 % и хлористый калий 58 %.

Таблица 62
СОДЕРЖАНИЕ ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ГУМУСА В ПОЧВАХ
МОНОЛИТОВ ПОД ОЗИМУЮ ЯЧМЕНЬ
(СРЕДНИЕ ИЗ 3-Х ПОВТОРНОСТЕЙ)

Глубина в см	Исходное содержание в 1993 г.			В конце вегетации в 1994 г.			В конце вегетации в 1995 г.		
	P_2O_5 мг 100г	K_2O мг 100 г	Гумус, %	P_2O_5	K_2O	Гумус	P_2O_5	K_2O	Гу- мус
1. Контроль									
0-25	2,25	35,6	1,40	1,79	30,2	1,35	1,47	27,8	не опр
25-50	1,95	27,5	1,07	1,61	23,9	1,10	1,38	21,8	не опр
2. Удобрения - $N_{120}P_{90}K_{60}$									
0-25	2,21	34,5	1,43	2,50	32,2	1,65	2,68	41,3	не опр
25-50	2,09	26,7	1,10	2,30	29,0	1,12	2,42	30,8	не опр
3. Цеолит – 5 т/га									
0-25	2,05	35,9	1,41	1,80	31,6	1,41	1,65	30,0	не опр
25-50	2,00	27,1	1,07	1,66	24,3	1,10	1,42	23,2	не опр
4. Удобрения $N_{120}P_{90}K_{60}$ + цеолит 5 т/га									
0-25	2,07	35,1	1,42	2,60	41,2	1,70	3,05	46,2	не опр
25-50	1,97	26,9	1,10	2,23	30,0	1,15	2,35	32,4	не опр

Нормирование питательных веществ провели, исходя из обеспеченности ими почв. Цеолит вносили на поверхность площадок одновременно с минеральными удобрениями перед посевом и заделывали рыхлением на глубину пахотного слоя. Норма внесения цеолита составляла 5 т/га. Исходная почва с наличием засоления отмечена только в подпахотном горизонте с глубины 45-50 см. пахотный слой не засолен, имеет плотный остаток 0,10 - 0,12 %. Механический состав почв с поверхности – легко-среднесуглинистый, содержит физическую глину (фракция < 0,01 мм) в количестве 27,1 - 33,3 %. Почва слабо обеспечена питательными элементами и гумусом.

Наблюдения велись за солевым, питательным режимом, динамикой влажности почв, ростом и развитием растений, урожайностью.

Как видно из таблицы 63 на варианте с удобрениями, внесенными в смеси с цеолитом в конце вегетации растений в первый и во второй год отмечается рост запасов питательных элементов. Сравнение этого варианта с вариантом с удобрениями без цеолита позволяет сделать вывод, что добавление к удобрениям цеолита увеличило запасы питательных элементов в 1,5-2 раза. Цеолит как бы способствует удержанию в почве запасов питательных веществ от вымывания их из пахотного слоя. Это влияние цеолита проявилось и в конце вегетации второго года, но с несколько замедленным, по сравнению с первым годом темпом.

Положительное действие цеолита в данном опыте проявилось на водоудерживающей способности почвы.

Таблица 63

**ДИНАМИКА ВЛАЖНОСТИ ПОЧВ ЗА ПЕРИОД ВЕГЕТАЦИИ
ОЗИМОГО ЯЧМЕНЯ (СЛОЙ 0-25 СМ)**

№ п/п	Варианты опыта	Влажность в %					
		1993 г.		1994 г.			
		XI	XII	III	IV	V	VI
1.	Контроль	10,10	9,12	12,00	9,40	12,20	3,75
2.	Почва с удобрени- ями	10,15	9,58	13,08	10,15	13,33	4,25
3.	Цеолит 5 т/га	11,30	9,88	13,25	12,79	14,01	4,25
4.	Удобр.+це- олит 5 т/га	11,75	10,74	14,57	13,05	14,81	5,58

Влажность почвы в период вегетации, отобранных в промежутках между поливами, показывают, что при одинаковых условиях поливов влажность на вариантах резко различалась. Если принять влажность на контроле 100 %, то прирост влажности на варианте с удобрениями без цеолита составит по месяцам от 0,5 до 13,3, а на варианте с цеолитом в смеси с удобрениями прибавка влажности по сравнению с контролем составила 16,3 - 48,8 %.

При сравнении вариантов с удобрениями без цеолита и в смеси с цеолитом выявляется увеличение водоудерживающей способности почвы на 2-17,7 %. Влияние цеолита на урожайность сельскохозяйственных культур складывается от влияния его на многие почвенные факторы, способствующие в итоге активному росту и развитию растений.

Данные таблиц 64 и 65 показывают эффективное воздействие цеолита в смеси с удобрениями на рост, развитие и урожайность, как озимого ячменя, так и кукурузы на силос.

Добавление в почву цеолита в норме 5 т/га в условиях Абшеронских почв дало прибавку урожая зерна озимого ячменя на 18,3 % по отношению к контролю, а совместное внесение цеолита с удобрениями увеличило урожай зерна более, чем в два раза против контроля.

Можно считать, что активность цеолита увеличивается при внесении его совместно с удобрениями. Такая закономерность наблюдалась на монолитах, где возделывали кукурузу на силос.

Таблица 64
СТРУКТУРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ УРОЖАЯ ОЗИМОГО ЯЧМЕНЯ
(ОПЫТ НА ПЛОЩАДКАХ-МОНОЛИТАХ 1 м², СРЕДНИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ ИЗ 3-Х ПОВТОРНОСТЕЙ).

1994 г.						1995 г.					
Кол-во рас- тений на 1 м ²	Кол-во общих продук- тив. ветвей, шт.	Высо- та рас- тений, см	Вес 1000 зерен г.	Выход солю- мы г/м ²	Урожай зерна г/м ²	Кол-во расте- ний на 1 м ²	Кол-во общих и продук- тивных ветвей, штук	Высо- та рас- тений, см	Вес 1000 зерен г.	Выход солю- мы г/м ²	Урожай зерна г/м ²
1. КОНТРОЛЬ											
218	318/289	79	40,7	205	303	204	315/285	77	40,3	195	300
2. ПОЧВА + УДОБРЕНИЯ (N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀)											
240	469/413	88	43	375	413	245	468/417	86	43	370	410
3. ПОЧВА + ЦЕОЛИТ 5 т/га											
236	388/339	87	42,5	347	358,5	219	325/318	84	42	328	355
4. ПОЧВА + УДОБРЕНИЯ (N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀) + ЦЕОЛИТ 5 т/га											

Как видно из таблицы 65, прибавка урожая кукурузы на силос от применения цеолита составила 200 г/м², что в пересчете на гектар дает около 20 ц.

Предварительные выводы. Полученные трехлетние данные показали, что использование природных цеолитов в условиях легких сероземно-бурых почв Абшеронского полуострова в сочетании с необходимыми минеральными удобрениями способствует активизации удобрений, удержанию питательных элементов от вымывания их из пахотного слоя.

Таблица 65

СТРУКТУРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ И УРОЖАЙ КУКУРУЗЫ НА СИЛОС
(ОПЫТ НА ПЛОЩАДКАХ-МОНОЛИТАХ 1 м², СРЕДНИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИЗ 3-Х ПОВТОРНОСТЕЙ, 1994 г.)

Варианты	Высо- та рас- те- ний, см	Кол- во лис- ть- ев, шт	Кол-во почат- ков, шт	Вес ботвы, г/м ²	Вес по- чат- ков, г/м ²	Общий вес зеле- ной массы на си- лос, г/м ²
Контроль	84,3	10,8	7,7	535	160	695
Удобрения N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀	137,0	13,0	8,0	2165	560	2720
Удобрения N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀ + цеолит 5 т/га	154,3	13,0	8,0	2216	700	2920

Заметно улучшается структурное состояние и увеличивается водоудерживающая способность легких почв, что способствует экономии поливных вод. Все перечисленное способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур. В частности, урожайность озимого ячменя от применения цеолитов в смеси с удобрениями возросла в 1,5 раза по сравнению с вариантом, где удобрения вносили без цеолита. Такая же закономерность отмечена в опыте с кукурузой на силос. Действие цеолита не ограничивается годом внесения. Ввиду слабой растворимости он остается в пахотном слое и продолжает свое положительное воздействие на почву в последующие годы.

Как видно из таблицы 65, прибавка урожая кукурузы на силос от применения цеолита составила 200 г/м², что в пересчете на гектар дает около 20 ц.

Предварительные выводы. Полученные трехлетние данные показали, что использование природных цеолитов в условиях легких сероземно-бурых почв Абшеронского полуострова в сочетании с необходимыми минеральными удобрениями способствует активизации удобрений, удержанию питательных элементов от вымывания их из пахотного слоя.

Таблица 65

СТРУКТУРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ И УРОЖАЙ КУКУРУЗЫ НА СИЛОС
(ОПЫТ НА ПЛОЩАДКАХ-МОНОЛИТАХ 1 м², СРЕДНИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИЗ 3-Х ПОВТОРНОСТЕЙ, 1994 г.)

Варианты	Высо- та рас- те- ний, см	Кол- во лис- ть- ев, шт	Кол-во почат- ков, шт	Вес ботвы, г/м ²	Вес по- чат- ков, г/м ²	Общий вес зеле- ной массы на си- лос, г/м ²
Контроль	84,3	10,8	7,7	535	160	695
Удобрения N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀	137,0	13,0	8,0	2165	560	2720
Удобрения N ₁₂₀ P ₉₀ K ₆₀ + цеолит 5 т/га	154,3	13,0	8,0	2216	700	2920

Заметно улучшается структурное состояние и увеличивается водоудерживающая способность легких почв, что способствует экономии поливных вод. Все перечисленное способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур. В частности, урожайность озимого ячменя от применения цеолитов в смеси с удобрениями возросла в 1,5 раза по сравнению с вариантом, где удобрения вносили без цеолита. Такая же закономерность отмечена в опыте с кукурузой на силос. Действие цеолита не ограничивается годом внесения. Ввиду слабой растворимости он остается в пахотном слое и продолжает свое положительное воздействие на почву в последующие годы.

Поэтому требуется дополнительная очистка этих вод от аммония азота, а также сопутствующих катионов токсичных металлов, к которым природные высококремнистые цеолиты проявляют избирательность.

Наибольшую селективность к ионам аммония проявляет высококремнистый природный цеолит - клиноптилолит. На величину сорбционной емкости клиноптилолита оказывает влияние объем цеолита и пропущенных очищаемых вод, температура, концентрация NH^+ в сточной или очищаемой воде. Этим, по-видимому, можно объяснить различные данные, полученные разными авторами. Наши исследования проводились в условиях, близких к условиям в аквариумах, где концентрация ионов аммония, как сказано выше, не должна превышать 0,05 мг/л.

Для исследования адсорбции ионов аммония при различных условиях в лаборатории, были приготовлены стандартные растворы и сняты изотермы адсорбции из растворов гидроксида аммония и хлорида аммония на природном и модифицированном клиноптилолите в статических и динамических условиях.

Модификацию проводили в растворе 2N соли NaCl при комнатной температуре 25°C при соотношении Т:Ж 1:4. После обработки цеолит промывался водой до полного удаления Cl^- ионов при комнатной температуре. Рентгенограммы модифицированного образца приводятся на рис. 103.

Как видно из рентгенограммы, полосы здесь более четкие, а присутствие интенсивной полосы Na- подтверждает образование модифицированной формы клиноптилолита.

Для исследования адсорбции была приготовлена шкала стандартных растворов.

Методика проведения исследования [150].

Отмеривали пипеткой 0,2, 0,33, 0,5, 0,66, 1; 1,66; 2; 2,5; 3,3 и 5 мл образцового раствора, который разводили водой до 10 мл и помещали в пробирки. Образцовый раствор готовился следующим образом: 0,025 мл 25 % раствора гидроксида аммония (ГОСТ 3760-79) помещался в мерную литровую колбу и доводился дистиллированной водой до метки. Полученный таким образом раствор имел концентрацию $C = 6$ мг/литр.

В пробирки добавляли по 0,4 мл реактива Несслера. В зависимости от концентрации раствора цвет менялся от бледно-желтого до желтого (таб. 66).

В испытуемый раствор в количестве 10 мл добавляли 0,4 мл реактива Несслера и через 15 минут подбирали на глаз к испытуемому раствору наиболее близкий по окраске раствор из шкалы сравнения, приведенной в таб. 67.

Таким образом, наряду с проведенными в республике в разные годы и различными авторами полевыми и лабораторными опытами, наши трехлетние данные по изучению эффективности применения природных цеолитов определенного размера в сельском хозяйстве и обобщения, дают право констатировать, что возможности цеолита в сельском хозяйстве большие и очень перспективные.

Свойства цеолита, как мелиоранта и другие его качества полностью не изучены и продолжают изучаться авторами данных опытов в других регионах республики.

5. 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ ПРИРОДНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЦЕОЛИТОМ АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

Настоящие исследования проводились химико-технологической лабораторией МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС» под научным руководством руководителя лаборатории, к.х.н., Кахрамановой Х.Т. и общим руководством д.г.-м.н., академика МАН Халилова Э.Н. Исследования проводились с 10.01.2002 г. по 10.05.2002 г. по заказу департамента научных исследований МНТК «ИНТЕРГЕО-ТЕТИС».

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ ПРИРОДНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЦЕОЛИТОМ - КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Известно, что природные цеолиты проявляют избирательность к адсорбции ионов аммония [148,149]. Это свойство цеолита широко изучалось различными исследователями и в дальнейшем использовалось при очистке сточных вод различных производств, в которых содержание ионов аммония очень часто намного превосходило предельно допустимую концентрацию (2 мг/л) для вод производственно-бытового значения. В некоторых же случаях (в водах рыбохозяйственного значения, аквариумах) эта концентрация не должна превышать 0,05 мг/л, поскольку ион аммония является одним из наиболее токсичных элементов в водной среде, действующих на жизнедеятельность рыб даже в концентрациях несколько частей на миллион.

Так, если содержание ионов аммония в растворе возрастает до 1 мг/л (1 ppm), то содержание кислорода в крови снижается на 14 %.

Таблица 66

№	Соотношение	Концентрация С (мг/литр)	Кол-во исх. раствора в мл (до 10 мл)
1	2	3	4
1	1:50	0,12	0,2
2	1:30	0,2	0,33
3	1:20	0,3	0,5
4	1:15	0,4	0,66
5	1:10	0,6	1
6	1:6	1	1,66
7	1:5	1,2	2
8	1:4	1,5	2,5
9	1:3	2	3,3
10	1:2	3	5

Аналогичная шкала сравнения, охватывающая предел концентраций от 3,36 мг/л до 21 мг/л, была приготовлена из исходного раствора NH_4Cl с концентрацией ионов аммония 84 мг/л. Таблица этой шкалы сравнения приведена ниже:

Таблица 67

№ №	Соотноше- ние	Концентрация Мг/л	Кол-во взятого для разбавления раствора
1	1:4	21	2,5
2	1:5	16,8	2
3	1:6	14	1,6
4	1:7	12	1,43
5	1:10	8,4	1
6	1:12	7	0,83
7	1:14	6	0,72
8	1:16	5,25	0,625
9	1:20	4,2	0,5
10	1:25	3,36	0,4

Изотермы адсорбции снимались при различных концентрациях раствора и соотношении «жидкость : твердое тело» (Ж:Т) в статических и динамических условиях.

П Р И М Е Р 1. Для снятия изотерм адсорбции ионов аммония в статических условиях в стаканчик емкостью 100 мл было добавлено 2,6 г (Ж:Т=38,4) природного цеолита, содержащего до 72–75 % клиноптилолита концентрация внешнего раствора соответствовала 6 мг/л, фракция цеолита 1 - 2 мм.

Результаты анализа приведены в табл. 68 и на рис. 103 (а).

Таблица 68

№	Концентрация С по шкале сравнения мг/л	Изменение концентрации ΔC	Интервал времени Δt (час)
1	3,5	2,5 (0,25)	3
2	3,5	2,5	4,5
3	3,5	2,5	6,65
4	2	4	24,5
5	2	4	29
6	1,35	4,65	47
7	0,12	5,88 (0,588)	70

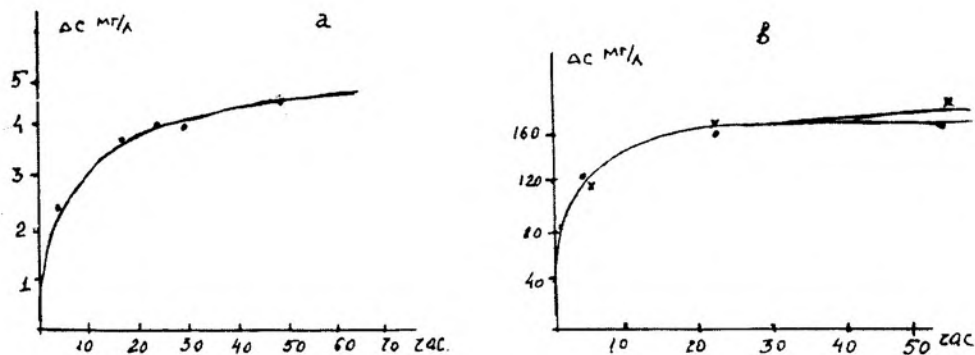


Рис. 103. Кинетические кривые обмена катионов в природном цеолите в статических условиях

а) Р-р NH_4OH $C=6$ мг/л;
 $m=2,6$; $V=100$ мл

б) Р-р NH_4Cl -168;
 • - $m=9$ г
 X - 12 г; $V=100$ мл

Как видно из таблицы, основное количество аммиака поглощается в первые часы. Адсорбционное равновесие устанавливается очень медленно, и через 70 часов количество адсорбированных ионов аммония (обменная емкость) в пересчете на 100 мл раствора составляет 0,226 мг/г. или 226 мг/кг.

ПРИМЕР 2. Для определения обменной емкости природного цеолита при адсорбции из раствора NH_4Cl к различным количествам цеолита в граммах (5, 6, 8, 9, 10, 12) приливали по 100 мл раствора с $C=168$ мг/л. Результаты анализа приведены в табл. 69 и на рис. 103 (б).

Надо учесть, что степень диссоциации гидроксида аммония составляет $1,79 \cdot 10^{-5}$, фактически в 1 М водном растворе аммиака при 18°C содержится только 0,4 % ионов NH_4^+ [158]. Элементарный расчет показывает, что если в 1 М растворе при полной диссоциации должно содержаться 1,8 г/л ионов аммония, то на самом деле его оказывается в 0,4% раз меньше, что значительно понижает эффективность катионообмена. Общая формула для определения обменной емкости цеолита по данным таблицы:

$$A = \frac{\Delta C \cdot 100}{m} \text{ г/кг.}$$

Таблица 69

Промежуток времени масса цеолита	Изменение концентрации раствора ΔC					
	5	6	8	9	10	12
5 часов	100	100	100	126	126	126
24 часа	-	-	151	153	155	157
48 часов	-	-	-	153	161	164.6

Как видно из таблицы, через 5 часов обменная емкость цеолита соответствует на 9 и 12 г цеолита и составляет в первом случае - 1,4 г/кг, а во втором - 1,05 г/кг. Через 24 часа обменная емкость на 9 образце составляет уже 1,7 г/кг.

Адсорбция на Na-клиноптилолите

ПРИМЕР 3.

Адсорбция из раствора NH_4OH 168 мг/л. m-5, V-100 мл. Ж:Т=20

Таблица 70

Интервал времени (час)	0,5	2,5	5	23	28
Изменение концентра- ции	28	68	68	108	115

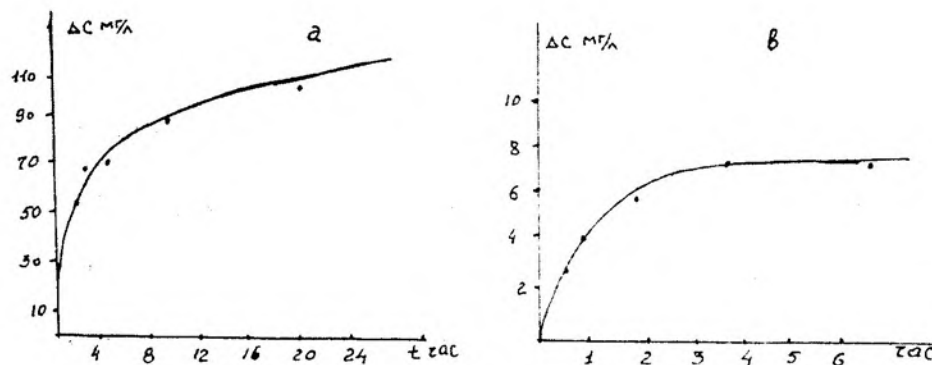


Рис. 104. Кинетические кривые обмена катионов в Na – клиноптилолите в статических условиях

а) Р-р NH_4OH – 186 мг/л
 m-5 г; V-100 мл
 V-7,5, Ж:Т=37,5, Т- 18 $^{\circ}$ С

б) Р-р NH_4Cl
 m-5 г; V-100 мл

Как показывает сравнение кинетических данных, представленных в таб. 70 и на рис. 104 (а) на Na – форме клиноптилолита значительно увеличивается скорость адсорбции. Так, в случае природного цеолита даже при концентрации исходного раствора 6 мг/л, время, в течение которого происходит уменьшение концентрации исходного раствора на 50%, $\tau^{1/2}$ (время достижения 50 % степени обмена) ~ 10 час., в то время как $\tau^{1/2}$ на Na-клиноптилолите даже при большей концентрации внешнего раствора ~ 7 час. Обменная емкость при этих условиях составляет 2,3 г/кг. По имеющимся литературным данным при C_p 1,8 г/л (0,1 M), t-20 $^{\circ}$ С Ж:Т=100

Фр. 0,25-0% $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ = 11 \text{ мин}$ [155]

Как видно, скорость достижения 50 % обменной емкости $\text{Na} \rightarrow \text{NH}_4$ и $\text{Ca} \rightarrow \text{NH}_4$ в нашем случае значительно ниже. Известно, что скорость адсорбции ионов аммония в основном контролируется диффузионным механизмом, который, сильно в свою очередь, зависит от концентрации внешнего раствора, наличия в растворе других катионов, соотношения Ж:Т. Поскольку снятие кинетических данных в приведенных нами примерах проводится из раствора аммиака в дистиллированной воде, то определяющими факторами становятся концентрация раствора и

соотношение Ж:Т, которые в нашем случае значительно ниже, чем в приведенном примере.

Но в нашем случае и в приведенных из литературы данных обмен $\text{Na} \rightarrow \text{NH}_4$ во всех случаях происходит значительно быстрее, чем $\text{Ca} \rightarrow \text{NH}_4^+$

ПРИМЕР 4. Кинетика адсорбции NH_4Cl из раствора С- (84 мг/л ионов аммония) - 0.46 М р-р NH_4Cl , Na – клиноптилолит (m-5 г). Ж:Т=20

Таблица 71

№№	ΔT – промежуток времени (час)	Изменение концентрации Мг/л (ΔC)
1	1	42
2	2	56
3	2,5	67,2
4	21	70,56
5	69	72

Максимальная обменная емкость в данном случае составила 1.4 г/кг. Адсорбционные свойства цеолитов были в дальнейшем проверены в динамических условиях, близких к реальным.

ПРИМЕР 5. Раствор NH_4OH в проточной воде, С – 18 мг/л.

В емкость устанавливается мотор, который пропускает через 200 г цеолита 240 л раствора в час. Результаты анализа приведены в таб. 72 и на рис. 105 (а). В этих условиях обменная емкость составляет 652 мг/г.

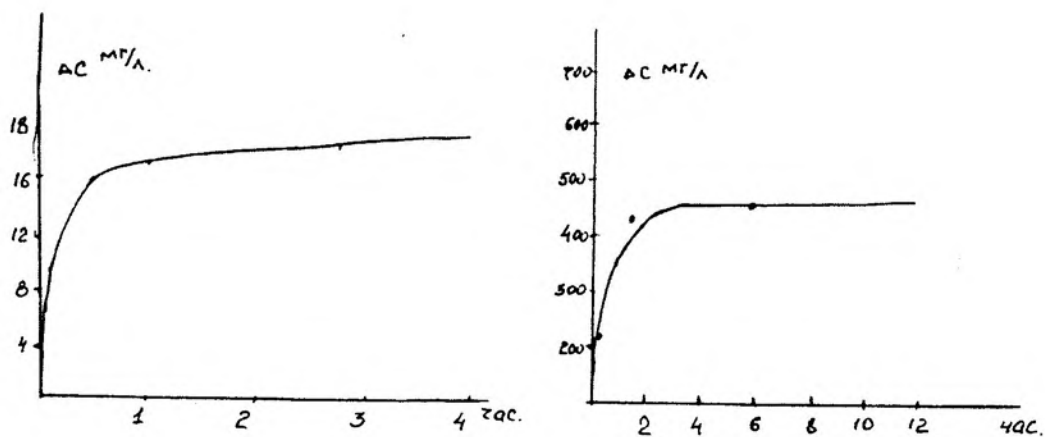


Рис. 105. Кинетические кривые адсорбции ионов аммония на Na-клиноптилолите в динамических условиях.

(а)
 m -200 г
 V -7,5 л, Ж:Т=37,5
 18 мг/л в проточной воде

(б)
 m -200 г
 V -7,5 л, Ж:Т=37,5
 C -1,3 г/л в проточной воде

Таблица 72

Промежуток времени (мин.)	10	30	75	180	200
Изменение концентрации и C (мг/л)	9	12	17	17,4	17,4

ПРИМЕР 6.

Раствор NH_4OH в проточной воде. C – 1,3 г/л, V – 7,5 л, m – 200 г.

Результаты исследований приведены в таб. 73 и на рис. 105 (б).

Таблица 73

Промежуток времени	35 мин.	95 мин.	14 час.	16 час.
Изменение концентрации	210	460	460	460

Обменная емкость в этом случае составляет 17,25 г/кг.

Полученные при различных условиях кинетические данные адсорбции ионов аммония могут быть использованы при очистке водоемов, аквариумов и др.

В феврале - апреле 2002 года были проведены также работы по деалюминированию клиноптилолита.

Интерес к деалюминированию цеолита обусловлен возможностью увеличения его адсорбционной емкости и улучшением его каталитических свойств, что позволяет расширить области его использования. Деалюминированию цеолитов, в том числе и клиноптилолита, посвящено большое количество работ [148,153].

П Р И М Е Р 1.

В нашем случае деалюминирование проводили 3N соляной кислотой при температуре 100⁰С, при периодическом перемешивании в течение 3-х часов, соотношении Ж:Т=5 и массе цеолита 50 г.

П Р И М Е Р 2.

Концентрация раствора HCl – 2N, соотношение Ж:Т=5. Температура обработки 90-100⁰С в колбе с обратным холодильником, время обработки 6 часов. После обработки образцы цеолита промывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- . Образцы полученных цеолитов представлены в ИНФХ для снятия рентгенограмм.

П Р И М Е Р 3.

20 кг цеолита распределены по фракциям (1, 2, 3 мм), промыты и высушены. Некоторые фракции цеолита обрабатывались слабым -0,2N -

раствора HCl при $60-70^{\circ}\text{C}$, вновь при $300-320^{\circ}\text{C}$, промывались и высушивались при $300-320^{\circ}\text{C}$. По 1 кг каждой фракции обрабатывалось в течение 3 часов в шаровой мельнице.

П Р И М Е Р 4.

Проведено определение процентного содержания цеолита в породе, взятой ручным способом с двух участков, второй - светло-серого цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРОВОДИЛОСЬ ПО МЕТОДИКЕ Б, ОПИСАННОЙ В [157], С НЕКОТОРЫМИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯМИ.

Четыре молибденовые пробирки с 5 г цеолита в каждой помещались в печь, температуру доводили до 350°C и выдерживали при этой температуре 2 часа. Затем пробирки плотно закрывались притертыми крышками, охлаждались до комнатной температуры. В каждую пробирку при перемешивании наливалось стандартное количество воды (10-мл) с заранее измеренной температурой. Измерялась максимальная температура, которая достигалась в течение 30 секунд. По подъему температуры из известной формулы определялось количество цеолита в породе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ.

Для 12 измерений зеленого образца среднее значение процентного содержания цеолита составило 67 %, а для 8 измерений белого образца – 74 %.

Израсходовано: гидроксид аммония – 450 мл;
Соляная кислота – 602 мл;
 NaCl – 470 г.

6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Минералогический состав цеолитового туфа может быть представлен смесью 3-4 цеолитов (например, клиноптилолита, модернита, эрионита, монтмориллонита, шабазита и др.), незамещенного вулканического стекла, незначительного количества слюд, полевого шпата и глинистых минералов. Существенную примесь могут составлять минералы группы каолинита-монтмориллонита. Мономинеральные цеолитовые прослои встречаются редко. Обычно они имеют небольшую мощность – несколько сантиметров, значительно реже – десятки сантиметров. Чаще других цеолитов встречается клиноптилолит, содержание которого может достигать 95-98 %.

До последнего времени технология переработки цеолитовых пород в коммерческий продукт не включала какое-либо обогащение. Поставка цеолитовых пород для отправки потребителю сводилась к измельчению, дроблению, рассеиванию их по фракциям определенных размеров и фасовке [10]. В зависимости от предполагаемой сферы применения (нефтехимическая индустрия или сельское хозяйство) требования к цеолиту и его содержанию в породе могут значительно различаться. Однако для ориентировочной оценки можно считать, что промышленный интерес представляют цеолитизированные породы со средним содержанием цеолитов от 60 % и выше.

На стадии коммерческой реализации промышленных партий природных цеолитов одной из основных проблем является выбор метода определения содержания цеолитов в составе готовой продукции. Необходимо, чтобы такие методы не требовали уникального, дорогостоящего оборудования и особо высокой квалификации операторов, а также были достаточно экспрессными, чтобы одновременно обеспечивать надежность анализа как исходной, так и готовой продукции.

Для комплексного анализа химического, фазового и минералогического состава горных пород существуют рентгенографический, оптический, химический, инфракрасный, ядерно-магнитный, термохимический и другие методы [153].

6.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Химический анализ горных пород, содержащих и не содержащих цеолиты, не выявил существенных отличий в их химическом составе.

Состав первичного вулканического стекла туфов перекрывается с составом цеолита, образующегося при раскристаллизации этого стекла.

Анализ состава отдельных микрозерен цеолитов в туфах рентгеноспектральным методом с помощью электронного микрозондирования хотя и возможен, но затруднен рядом причин, в том числе малым размером зерен, частичной дегидратацией их при напылении проводящей пленки в вакуумной камере, вспучиванием зерен, связанным с дегидратацией при нагревании под электронным пучком, и др.

В целом химический анализ цеолитсодержащих пород не позволяет достоверно отличать их от аналогичных пород, не содержащих цеолиты.

6.2. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Оптическая микроскопия позволяет достаточно точно диагностировать относительно крупные зерна (0,01-0,1 мм) многих цеолитов путем измерения соответствующих им оптических констант. Сростки зерен цеолитов меньших размеров ($\leq 0,005$ мм) не могут быть диагностированы даже при применении лучших образцов современных микроскопов.

Визуально определение содержания цеолитов в породе под микроскопом может быть только грубо ориентировочным.

6.3. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронная микроскопия позволяет изучить морфологию отдельных кристаллов или сростков, существенно помогает при видовой диагностике цеолитов и определении условий их образования. Лучшие результаты получаются при изучении электронным микроскопом пористых пород, когда микрокристаллами, хорошо сохранившими естественную кристаллическую огранку, обрастают стенки пустоты. Нужно иметь в виду, что при применении электронной микроскопии необходим тщательный подбор условий наблюдений в микроскопе, т.к. в вакууме под электронным пучком вследствие интенсивного локального нагревания могут происходить дегидратация, развитие вторичных дефектов и даже перекристаллизация зерен цеолитов. Кинетику этих процессов можно наблюдать непосредственно под электронным микроскопом в процессе исследования.

Однако высокая стоимость оборудования и значительная трудоемкость метода ограничивают использование электронной

микроскопии для массового определения цеолитов и оценки их содержания в горных породах.

6.4. МЕТОД ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

Метод ядерно-магнитного резонанса, протонного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса успешно используется при исследовании цеолитов. Ограничением применения метода протонно-магнитного резонанса при диагностике моноцеолитных образцов является влияние на форму линии спектра ПМР содержащихся в нем обменных катионов. Метод ПМР с определенными ограничениями может быть использован как для целей диагностики, так и для изучения особенностей химического состава. Спектр ПМР широких линий полицеолитных образцов характеризуется интегральными кривыми, форма которых зависит от количественного соотношения цеолитов. Использование таких спектров для диагностики цеолитов связано с большими сложностями. Эти методы могут быть успешно применены в отдельных случаях, однако, учитывая сложность методики, необходимость в громоздкой и дорогостоящей аппаратуре, а также высокого профессионального уровня работников, для целей массового экспрессного анализа они неэффективны.

6.5. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия представляет интерес для диагностики мономинеральных образцов цеолитов, однако она очень сложна. Наложение относительно широких полос поглощения друг на друга, весьма затрудняет разделение их и относит к индивидуальным спектрам цеолитов. Форма линии спектра в таких случаях определяется количественным соотношением цеолитов в смеси. Инфракрасная спектроскопия моноцеолитных пород может быть использована для диагностики цеолитов при содержании их в породе более 50 %. Однако какие-либо количественные оценки содержания цеолита даже для моноцеолитных пород осуществить по ИК-спектрам весьма трудно.

6.6. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Адсорбционный метод определения содержания цеолитов в горной породе является наиболее упрощенным и доступным в полевых условиях. Известно, что молекулярно-ситовые свойства цеолитов являются хорошим

отличительным признаком их от других минералов, а также возможным способом видовой диагностики и ориентировочной количественной оценки их содержания в горных породах. Изучая сорбцию газов с известным размером молекул, можно определить сорбционный объем и размеры входных окон каркаса, что позволяет с некоторой точностью определить вид цеолита и его содержание в породе. Цеолитсодержащие породы - полярные сорбенты, хорошо сорбируют полярные жидкости, например молекулы воды. Высокая степень заполнения адсорбционного объема цеолитов имеет место в области малых концентраций воды. Освоенным методом определения сорбционной емкости всех видов адсорбентов в статических условиях является эксикаторный метод. При использовании этого метода, изучения адсорбции воды на цеолите, удастся получить не только изотермы адсорбции пара воды, но и изменение величины адсорбции воды в зависимости от температуры обезвоживания цеолита, т.е. термоустойчивость каркаса цеолита. Эти величины существенно меняются для различных цеолитов, и в ряде случаев этот метод может успешно использоваться для их диагностики. Эксикаторный метод определения адсорбционного объема образцов по воде может быть применен для количественного определения содержания цеолитов в горных породах.

6.7. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Для определения цеолита в горной породе может быть использован калориметрический метод. Известно, что величина адсорбции может быть определена по количеству выделяемого тепла во время адсорбции. Однако калориметрия в обычных вариантах представляет весьма трудоемкий метод изучения, требующий дорогостоящего оборудования и высокой квалификации обслуживающего персонала.

6.8. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Определение содержания цеолитов в горных породах с помощью рентгеновской дифрактометрии производится обычно методом подмешивания эталона. Этот метод дает хорошие результаты и часто используется. В то же время следует помнить о ряде обстоятельств, значительно увеличивающих погрешности рентгенометрических определений, что далеко не всегда учитывается исследователями. При рентгенографическом методе определения содержания цеолита в горных породах, следует помнить, что зерна цеолитов с размерами меньше 200А не фиксируются рентгенограммой, хотя они имеют уже все свойства

данной кристаллической структуры. Такие зерна могут составить значительный процент в цеолитовых породах, образующихся при раскристаллизации вулканического стекла, туфов, внося дополнительную погрешность в определение содержания цеолитов. В этом случае методы определения цеолитов, основанные на их сорбционных и ионообменных свойствах, имеют существенные преимущества. Погрешность количественного рентгенографического анализа моноцеолитных пород составляет не менее 5-8 %. В полицеолитных породах, представляющих смесь поликатионных цеолитов, задачи количественного определения содержания одной фазы значительно усложняются. Несмотря на методическую освоенность данного вида анализа и хорошие результаты, а также наличие необходимой аппаратуры во многих минералогических лабораториях, нужно иметь в виду значительную трудоемкость такого анализа, а также большие затраты времени на пересылку и обработку образцов. Последнее не позволяет получать результаты апробирования и иметь соответствующие заключения непосредственно в процессе поисковых работ. Для диагностики цеолитов, которые не удастся выделить в чистом виде, требуется разовый анализ породы. В этом случае необходимо использовать комплекс методов, в первую очередь, оптическую микроскопию, рентгенографию и сорбцию. Наиболее эффективным при этом является рентгеновский анализ.

По мнению многих специалистов, для определения содержания цеолитов в горных породах в полевых условиях наиболее простым и приемлемым методом, не требующим высокой квалификации, громоздкой и дорогостоящей аппаратуры, является метод измерения температуры при адсорбции воды цеолитом в статических условиях. Известно, что чем выше разность температуры гидратации, тем больше цеолита в горной породе. Этот метод, в сочетании с отдельными оптическими и рентгенографическими определениями, с достаточной точностью может быть использован для апробирования горных пород на цеолиты.

6.9. ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для определения содержания цеолита в горных породах в полевых условиях наиболее простым и приемлемым методом, не требующим высокой квалификации, громоздкой и дорогостоящей аппаратуры, является термографический метод измерения температуры при адсорбции воды цеолитом в статических условиях. Известно, что чем выше разность температуры гидратации, тем больше цеолита в горной породе. Как было указано выше, этот способ, в сочетании с отдельными оптическими и рентгенографическими определениями, с достаточной точностью может

решить проблему апробирования горных пород на цеолиты при поисках, разведке и разработке цеолитовых месторождений.

Применяемая аппаратура и реактивы:

- весы аналитического типа ВДА – 200г-М или АДВ – 200 м;
- печь камерная лабораторного типа СНОЛ – 3333535/3 – М 2422;
- тигли по ГОСТу 19908 – 74;
- термометр лабораторный по ГОСТу 16590 – 71 со шкалой 0-30 С;
- сосуд Дьюара стеклянный, цилиндрический;
- термометр с оттянутым концом со шкалой 0-450 С;
- бюретка на 10 мл по ГОСТу 2823 – 73;
- кальций хлористый плавленный по ГОСТу 4460 – 77;
- вода дистиллированная по ГОСТу 6709 – 72.

Определение цеолитов в породе термографическим методом осуществляется следующим образом: около 6 г измельченного до 0,1 мм цеолита взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в тигель, прокалывают в камерной печи с погружением в образец ртутного термометра. По достижении температуры печи 350 °С образец выдерживают при температуре над прокаленным хлористым кальцием, доведя вес образца до 5 г. Тигель с образцом устанавливают в сосуд Дьюара и измеряют температуру с погрешностью до 0,1 °С (Тобр), заливают 10 мл дистиллированной воды (до этого измеряют ее температуру - Т_{Н2О}), непрерывно перемешивая суспензию. При этом фиксируют повышение температуры с точностью до 0,1 °С (Тмах).

Обработка результатов. Массовую долю цеолита (Z, %) определяют по формуле:

$$Z=0,66 (Тмах - Тобр) + 6 (Тмах - Т_{Н2О}), \quad (1)$$

где Тмах, Тобр и Т_{Н2О} – максимальная температура образца воды.

Уравнение (1) является эмпирическим и получено путем преобразования уравнения теплового баланса, предложенного в 1973 г. А.Кульфазом, С.Кислингом и Л.Сандом:

$$\Delta T = \frac{C_{ср.обр}(T_{мах}-T_{обр}) + C_{р_{Н_2O}}(T_{мах}-T_{Н_2O})}{C_{р.обр} + C_{р_{Н_2O}}},$$

где: Ср.обр., Ср_{Н2О} – теплоемкость образца (0,22 кал./г.град) и воды (1,0 кал./г.град).

Подъем температуры на 7–8 °С обычно свидетельствует о присутствии цеолита в породе.

На этом принципе под руководством И.А. Белицкого в Институте геологии и геофизики СО АН СССР были изготовлены опытные партии портативных цеолитовых лабораторий (ПЦЛ-2 и ПЦЛ-1) и переданы в ряд геологических управлений, где подверглись всесторонним полевым испытаниям. Результаты работы показали высокую эффективность, надежность и простоту работы ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2.

Калибровочный график зависимости ΔT от содержания в горной породе цеолитов и зависимость подъема температуры (ΔT) при гидратации природного цеолита от температуры (T) его прокаливания на воздухе показаны на рис. 106 и 107.

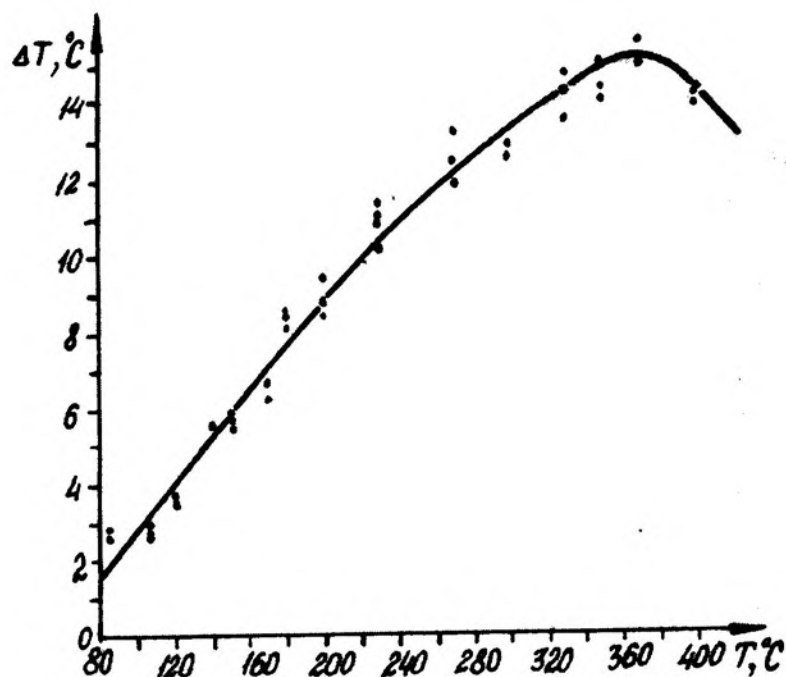


Рис. 106. Зависимость подъема температуры (ΔT) при гидратации клиноптилолита (Дзевги, Грузия) от температуры (T) его прокаливания на воздухе (ПЦЛ - 2).
Время прокаливании образца 2 часа.

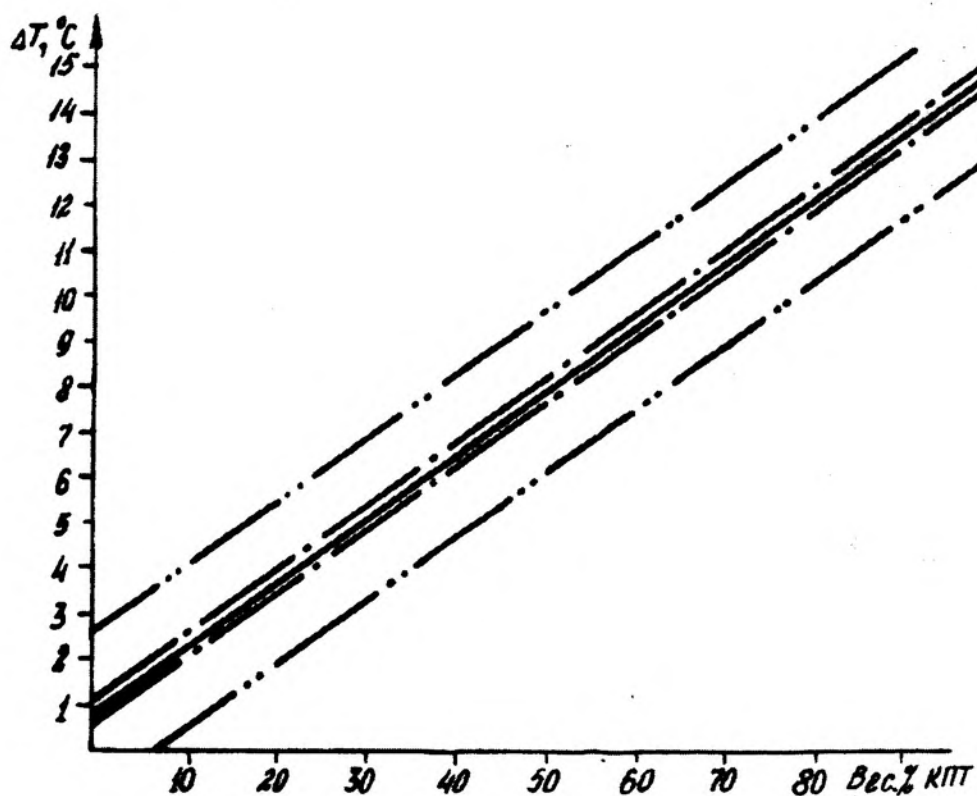


Рис. 107. Калибровочный график (ПЦЛ - I) зависимости ΔT от содержания в смеси цеолитов - ВС клиноптилолита (Дзевги, Грузия)

- теоретическая линия регрессии ($T=0.14$ вес. % КПТ=0.82);
- граница доверительных интервалов при $n=2$;
- граница доверительных интервалов при $n=5$.

6. 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕОЛИТА

В пять колб помещают по 100 г природного цеолита, предварительно отмытого от загрязнений, подсушенного при 60°C . Затем

в первую колбу наливают 500 мл раствора едкого натрия – щелочная среда (100 мг NaOH на 0,5 л дистиллированной воды), во вторую – 600 мл раствора соляной кислоты – кислая среда (0,24 мл HCl уд. веса 1,19 на 0,6 л дистиллированной воды); в четвертую – 500 мл хлорной воды концентрацией 15 мг на 0,5 л воды по общему хлору и в пятую – 500 мл водопроводной воды.

Содержимое колб, взбалтывают каждые 4 часа, и после 24-часового контакта цеолита со средой отфильтровывают. В полученном фильтрате (из каждой колбы) определяют по общепринятым методикам полный остаток, окисляемость, концентрацию кремнекислоты и окислов трехвалентных металлов (алюминия, железа).

Затем эти же навески цеолита промывают дистиллированной водой и тщательно, без потерь, помещают в колбы для вторичного контакта с вновь приготовленными соответствующими средами (щелочная, кислая, нейтральная, хлорная и водопроводная вода) в объеме 500 мл и повторяют определение показателей, характеризующих химическую стойкость. Эти же определения однократно производят в аналогичных средах, но без цеолита.

Удовлетворительный по химической стойкости природный цеолит в результате испытаний должен иметь следующие показатели, не превышающие: прирост сухого остатка – 20, окисляемость – 10, по кремнекислоте – 10, окислы трехвалентных металлов – 2 мг/л.

Определение истираемости и измельчаемости. Тщательно промытую и высушенную при 60 °C пробу отсеивают на ситах 1 и 0,5 мм. Гранулы, прошедшие через сито с отверстием 1 мм, но оставшиеся на сите с диаметром 0,5 мм, в количестве 100 г помещают в колбы и заливают 150 мл дистиллированной воды. Колбы прикрывают крышкой и помещают на 24 часа в шуттель – машину, делающую 120 встряхиваний в минуту. Затем содержимое колбы тщательно, без потерь, переносят в фарфоровые чашки и просушивают при 60 °C. Содержимое выпарной чашки вновь просеивают на ситах 0,5 и 0,25 мм и взвешивают. Масса материала (г), прошедшая через сито диаметром 0,5 мм, но оставшаяся на сите диаметром 0,25 мм, показывает измельчаемость материала в процентах, а масса материала, прошедшая через сито диаметром 0,25 мм, показывает истираемость материала в процентах.

В емкость объемом 100 см³ засыпают цеолит, а затем его взвешивают и полученный показатель (г/см³) указывает насыпную плотность цеолита.

Определение термоустойчивости. Отобранную пробу делят на две равные части. Одну часть исследуют в соответствии с вышеуказанными методами. Другую часть предварительно нагревают в

течи до 400 °С и выдерживают в течение 0,5 часа, после остывания пробы проводят аналогичные исследования. Одинаковые результаты указывают на термоустойчивость природного цеолита.

Определение насыпной массы производят по ТУ 38-102-81-80.

Содержание целевой фракции определяют по ТУ 38-101-108-76.

Виброизнос определяют по ТУ 38-101-468-76.

Динамическая влагоемкость определяется по ТУ-38-102-81.

Потери при прокаливании (ППП) определяют по ТУ 38-102-81.

6.11. РАДИАЦИОННО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ*

Радиационно-гигиеническая оценка полезных ископаемых на месторождениях включает определение мощности гамма-излучения, создаваемого радиоактивными элементами горных пород на месте их залегания, и установление величины суммарной удельной активности радионуклидов в породах. По этим показаниям оценивается возможность использования горных пород для производства различных материалов.

С целью изучения радиационно-гигиенических особенностей горных пород, Айдагского месторождения цеолитизированных пепловых туфов, были выполнены следующие виды работ:

1. пешеходная гамма-съемка м-ба 1:10000 – 0,6 кв.км.
2. гамма-спектрометрическое исследование – 60 точек.
3. отбор геохимических проб – 60 проб.
4. радиометрический анализ – 60 проб.

Для выполнения пешеходной гамма-съемки масштаба 1:10000 площадь месторождения (0,6 кв. км) была разбита на 7 профилей длиной по 1000 м каждый. Гамма-съемка проводилась с применением гамма-радиометра СРП-68-01 № 1401, прошедшего метрологическую поверку.

Расстояние между точками замера составляло 10 м, и работа сопровождалась сплошным прослушиванием с помощью телефона-прибора. Во время работы подвергались изучению горные выработки, обнажения, находящиеся непосредственно вблизи профиля. Определение радиоактивности горных пород в обнажениях и горных выработках велось таким образом, чтобы были охарактеризованы все встреченные разновидности пород. В основном изучению подвергались цеолитизированные пепловые туфы, песчаники, известняки и четвертичные отложения.

* Работа выполнена под руководством Ю.М. Акберова при участии З.Д. Кязимова.

Полученные данные о радиоактивности пород проверялись 10 %-ным объемом контрольных измерений, выполненных тем же методом, но другим прибором СРП-68-011 № 1187. При этом относительная погрешность не превышала $\pm 10\%$ (согласно существующим методическим указаниям к гамма-съемке). По данным гамма-съемки, радиоактивность горных пород составляет: известняки – 12-15 мкР/час, песчаники – 10-12 мкР/час, четвертичные отложения – 8-10 мкР/час, цеолитизированные пепловые туфы – 15-25 мкР/час, местами до 36-38 мкР/час.

Из всех литологических разностей пород были отобраны пробы (60 проб), причем из интервалов, как с повышенной гамма-активностью, так и с нормальным фоном радиоактивности. Все пробы подвергались радиометрическому анализу, в результате чего было определено суммарное содержание радиоактивных элементов, выраженное эквивалентным ураном. Радиометрические анализы проводились в лаборатории радиационной партии на установке ДИ-100.

По результатам анализа суммарное содержание радиоактивных элементов в пробах колеблется в пределах 0,003-0,004 % эквивалентного урана.

Вслед за определением общей гамма-активности горных пород на площади проводились гамма-спектрометрические исследования. Гамма-спектрометрическое исследование позволило непосредственно в полевых условиях получить данные о раздельном содержании урана, тория и калия в породах. С этой целью использовался концентратор РКП-306 № 111017, прошедший метрологическую поверку. Исследования проводились в точках, как с повышенной гамма-активностью, так и с нормальным фоновым значением по всем литологическим разностям пород. Для оценки точности гамма-спектрометрических измерений этим же методом выполнялись контрольные исследования в объеме 10 % от основных. Среднеквадратичная относительная погрешность не превышала $\pm 8\%$ содержания радиоактивных элементов (согласно руководству по гамма-спектрометрической съемке).

Ниже приводятся результаты гамма-спектрометрических исследований (по разновидностям пород).

Известняки:	Уран	$- 3 \times 10^{-4} \%$
	Торий	$- 5 \times 10^{-4} \%$
	Калий	$- 1,2 \%$
Песчаники:	Уран	$- 4 \times 10^{-4} \%$
	Торий	$- 6 \times 10^{-4} \%$
	Калий	$- 1,0 \%$

**Цеолитизированные
пепловые туфы:**

Уран – $4 \times 10^{-4} \%$
Торий – $18 \times 10^{-4} \%$
Калий – 1,5 %

Соответственно величины удельной активности (А) составляют:

Известняки:

$A_{\text{КАЛИЙ}} = 0,79 \cdot 0,02923 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{УРАН}} = 1,02 \cdot 0,03774 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{ТОРИЙ}} = 0,79 \cdot 0,02923 \text{ Бк/г}$

Песчаники:

$A_{\text{КАЛИЙ}} = 0,02405 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{УРАН}} = 0,05032 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{ТОРИЙ}} = 0,03478 \text{ Бк/г}$

**Цеолитизированные
пепловые туфы:**

$A_{\text{КАЛИЙ}} = 0,03626 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{УРАН}} = 0,03774 \text{ Бк/г}$
 $A_{\text{ТОРИЙ}} = 0,10471 \text{ Бк/г}$

Суммарная удельная активность естественных радионуклидов (A_C), по данным гамма-спектрометрии, составляет:

Известняки: $A_C = 0,09620 \text{ Бк/г.}$

Песчаники: $A_C = 0,10915 \text{ Бк/г.}$

Цеолитизированные
пепловые туфы:

$A_C = 0,17871 \text{ Бк/г.}$

Ниже приводится классификация строительных материалов по суммарной удельной активности (ЕРК) естественных радионуклидов и

возможным видам использования (согласно методическим рекомендациям по радиационно-гигиенической оценке стройматериалов ЛНИИРГа).

Класс материала	Суммарная удельная активность ЕРК, A_c (Бк/г)	Возможные виды использования
1	2	3
1	$A_c \leq 0,370$	Строительство жилых и общественных зданий, все другие виды строительства без ограничения
2	$A_c \leq 0,740$	Промышленное и дорожное строительство
3	$A_c \leq 2,220$	Дорожное строительство вне населенных пунктов, в пределах населенных пунктов, строительство подземных сооружений, покрытых грунтом толщиной более 0,5м, где исключено пребывание людей
4	$A_c \leq 3,70$	Основание дорог, плотин и прочее вне населенных пунктов при условии покрытия низкоактивными материалами толщиной более 0,5 м
5	$A_c > 3,70$	Не должны использоваться строительными организациями

Как видно, суммарная удельная активность естественных радионуклидов (ЕРК) для пород, сложивших Айдагское месторождение цеолитизированных туфов, составляет не более $A_c = 5,17$ пКи/г, или 0,17871 Бк/г, что ниже граничного значения для строительных материалов первого класса.

Полученные результаты позволяют по степени радиоактивности и характеру распределения породы с различным содержанием радионуклидов отнести Айдагское месторождение цеолитизированных туфов к первой группе, так как радиоактивность исследуемых пород, сложивших месторождение, не превышает граничного значения для этой группы. Все горные породы, слагающие месторождение, пригодны для производства строительных материалов, которые могут использоваться во всех видах строительства без ограничений (соответствуют ПРБ-75, первый класс по методическим рекомендациям ЛНИИРГа).

6.12. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ АЙДАГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Эти технические условия относятся к природным цеолитам Айдагского месторождения и к продукции, полученной из их.

Природные цеолиты - это кристаллические минералы, в состав которых, в основном, входят окиси кремнезема и алюминия. Кроме этих окисей есть и другие такие: как натрий, кальций, железо, титан, марганец и окиси щелочноземельных элементов.

Количество окиси кремнезема в составе природных цеолитов составляет 30 – 80 %, а общее количество других окисей - 20 – 70 %.

В результате многолетних научно-исследовательских работ, проведенных в нашей республике, было установлено, что природный цеолит, обнаруженный на Айдагском месторождении Товузского района, в основном содержит клиноптилолит.

Прием в эксплуатацию установки для производства природного цеолита с Айдагского месторождения Азербайджанской Республики и получение из него различных видов фракций и модификаций, документы об испытании, приемке и применении производимой продукции утверждены аккредитованными компетентными организациями.

Образцы цеолита, взятые с Айдагского месторождения, размельчаются на специальной установке и делятся на фракции. Устанавливается содержание цеолита в составе каждой фракции.

Основные положения технических условий являются основой для получения сертификата качества на природный цеолит Айдагского месторождения и продукции, полученной из него.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Природный цеолит Айдагского месторождения и продукция, полученная из него, должны соответствовать указанным техническим требованиям.

1.1.1.

Наименование показателей	Нормы	Методы испытания
1	2	3
Внешний вид	Белесо-блеклый, синевато-зеленый, светло-серый зернистый минерал	4.3 б
Степень пахучести	Без запаха	4.4 б
Минералогический состав: Содержание цеолита, %	Не ниже 50 %	4.5 б
Измельчение, %	Не выше 1,6 – 15,5	4.6 б
Стираемость, %	Не больше 0,1 – 1,0	4.6 б
Плотность, г/см ³	0,8 – 1,1	4.7 б
Термическая стабильность, °С	Не ниже 400	4.9 б
Токсичность	Не токсичен	
Радиоактивность	Ниже нормы	
Число фракций	Размеры зерен, мм	4.8 б
00	0,0001 – 0,002	
01	0,0025 – 0,2	
02	0,3 – 2,0	
03	2,0 – 5,0	
04	5,0 – 8,0	
05	8,0 – 10,0	
06	30,0 – 60,0	

1.1.2. Продукция, полученная из природного цеолита и соответствующая фракциям **00, 01, 02**, может быть в виде порошка или таблеток.

1.1.3. **Из фракции 00:**

Продукция, выпускаемая под наименованием **ZEO AZEO**, используется на предприятиях быта, общественного питания и промышленных предприятиях для дезодорации, дезинфекции посуды, санитарных принадлежностей, как чистящий и моющий порошок, для дезинфекции и мытья рук.

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO PHARM** и **AZEO MED**, изготавливается в виде таблеток и добавляется в состав

некоторых лекарственных препаратов, как естественный катализатор, регулирующий в организме обмен микроэлементов (калий, кальций, кремний, фосфор, натрий, магний, железо и др.), как лечебно-профилактическое дополнение, улучшающее процесс переваривания.

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO EKST**, используется, как наполнитель в составе бумаги, резины, строительных материалов, лакокрасящей, пластической массы, стиральных порошков, как огнетушащий порошок в огнетушителе типа ОПС-10.

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO SEM**, добавляется в тампонажный раствор в процессе закрепления нефтяных и газовых скважин.

1.1.4. Из фракции 01:

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO SUPER YEM**, добавляется в корма животных и птиц.

Цеолит, выпускаемый под наименованием **AZEO SUPER BAR**, используется на посевных полях, как минеральная добавка и носитель удобрений, в парниках вносится в почву в виде субстрата для регулирования водно-солевого режима, обеспечивает плодородие почвы и предотвращает процесс естественной эрозии.

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO PRO** и **AZEO DEO PRO**, используется на различных производственных предприятиях, в санузлах, на кухне и других помещениях быта и общественного питания, в холодильниках – для дезодорации воздуха, в домашних условиях, в зоопарках, на животноводческих и птицеводческих фермах для обеззараживания экскрементов и поглощения исходящих от них запахов.

1.1.5. Из фракции 02:

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO FILTR**, используется в фильтрах бытовых, промышленных очистных установок и атомных электростанций, при очистке вод различного назначения от тяжелых металлов, радиоактивных элементов; при восстановлении площадей, подвергнутых радиоактивному и химическому загрязнению. Используется в процессе очистки питьевой воды от взвешенных органических частиц, различных вирусов, микробов и бактерий, вызывающих болезни.

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO AKVA**, используется для очистки воды от тяжелых металлов и ионов аммония в рыбных бассейнах, аквариумах и других бассейнах.

1.1.6. Из фракции 03:

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO PRO**, используется как адсорбент в процессах осушки; очистки от окисей углеводородов и серы (CO_2 , SO_x) различных газов, жидких углеводородов; для сушки и отстаивания различных минеральных и растительных масел; для предотвращения процессов гниения и слёживаемости: кормов, овощей, фруктов; в процессах отстаивания и консервации спиртных напитков, соков и сиропов.

1.1.7. Из фракций 03 – 04:

Продукция, выпускаемая под наименованием **AZEO DEKOR**, обладает разнообразной цветовой гаммой и используется в домах, садах, парках и на дворовых участках - как декоративная отделка.

1.1.8. Фракция **05 – 06** используется в адсорберах и фильтрах в качестве защитного слоя.

1.2. Маркировка продукции

Маркировка продукции, изготовленной из природного цеолита, производится в нижеуказанном порядке:

1.2.1. Используемая тара с продукцией из природного цеолита маркируется путем наклеивания этикетки или же путем проставления специальной печати на текст этикетки.

1.2.2. На этикетку или же непосредственно на используемую тару печатным способом наносятся нижеуказанные данные:

- наименование или товарный знак предприятия-производителя;
- наименование продукции;
- количество партии;
- дата изготовления (месяц, год);
- срок годности;
- технические условия;
- краткие сведения о применении;

1.2.3. Маркировка транспорта производится по ГОСТ 4192.

1.2.4. Маркировка производится водостойкой краской.

1.3. Упаковка продукции

1.3.1. Готовая продукция по требованию ГОСТа 5044 упаковывается в тонкостенные металлические барабаны, согласно ГОСТу 13950 - в

металлические бочки, в полиэтиленовые или в четырехслойные бумажные мешки и в прочие пакеты согласно ГОСТу 2226.

2. ТРЕБОВАНИЯ ПО БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

2.1. Природный цеолит и изготовленная из него продукция не обладают токсичностью, пожаро-, взрыво- и пирофорными свойствами. По ГОСТу – 12.1. – класс безопасности – 4.

2.2. Предельно допустимая концентрация пыли природного цеолита в воздухе – 50 мг/м³. Концентрация пыли природного цеолита в атмосфере рабочей зоны - согласно ГОСТу 22387.4, на основе технических условий «Метод определения пыли в атмосфере промышленных помещений и вентиляционных систем в условиях санитарного контроля».

2.3. Во время работы с природным цеолитом и продукцией, изготовленной из него, согласно ГОСТу – 17269 предусматривается применение респираторов КФ-45, ШБ-1.

2.4. Очистка помещений на предприятиях цеолитовой промышленности от цеолитовой пыли производится влажным методом.

3. ПОРЯДОК ПРИЕМА

3.1. Природный цеолит и продукция, изготовленная из него, принимаются партиями. Количество и качество партии относятся к продукции, посланной одной документацией. Документ о качестве относится к определенному количеству продукции.

3.2. Соответствие качества готовой продукции техническим условиям проверяется комиссией по техническому контролю (КТК). Отобранные образцы получают методом перемешивания и разделения. Масса среднего образца не должна быть меньше 1 кг.

3.3. Взятый из партии средний образец делится на две части. Одна часть отправляется на анализ, а другая остается под контролем. Контрольные образцы хранятся в чистых, сухих, плотно закрытых пакетах. Во внутрь пакета вкладывается этикетка, указывающая наименование предприятия-производителя, продукции и дату ее производства.

3.4. Если во время испытания по одному из показателей качества продукции получен неудовлетворительный результат, анализ образцов повторяется. Результаты повторных анализов окончательны.

4. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

4.1. В полевых и лабораторных условиях термография, является самым простым методом для установления количества цеолитов, содержащихся в составе образцов с цеолитовых месторождений (измерение выделяемой температуры во время адсорбции, в $^{\circ}\text{C}$).

4.2. Для каждой партии продукции отбор образцов проводится один раз в неделю, объем отбора для контроля составляет 0,5 кг.

4.3. Внешний вид и цвет природного цеолита определяется визуально при рассеянном дневном свете.

4.4. Запах природного цеолита определяется в проветренном помещении или на свежем воздухе.

4.5. Установление минералогического состава: 6 г цеолита, измельченного до 0,1 мм, взвешенного с точностью до 0,001 г помещают в тигель и нагревают в печи до 350°C . Образец выдерживается при этой температуре 3 часа, затем тигель с образцом помещается в эксикатор и охлаждается. Вес образца приводят к 5 г. Затем тигель с образцом помещается в сосуд Дьюара, измеряется температура образца с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{образца}}$), добавляется 10 мл дистиллированной воды и при постепенном перемешивании измеряется максимальная температура суспензии с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$ (T_{max}). Количество цеолита в образце определяется по формуле:

$$Z = 0,66 (T_{\text{max}} - T_{\text{обр}}) + 6 (T_{\text{max}} - T_{\text{H}_2\text{O}}),$$

где: $T_{\text{обр}}$ – температура образца, помещенного в сосуд Дьюара,
 $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – первоначальная температура дистиллированной воды,
 T_{max} – максимальная температура суспензии.

Применяемые аппараты и реактивы

- эксикатор, соответствующий нормативному документу;
- аналитические весы до 200 г; ГОСТ 24 104;
- камерная печь лабораторного типа;
- лабораторный термометр с пределом измерения $0-30^{\circ}\text{C}$;
- стеклянный цилиндрический сосуд Дьюара;

- остроконечный термометр с пределом измерения 0-450 °С, по ГОСТу 9871;
- дистиллированная вода; ГОСТ 6709.

4.6.ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИРАЕМОСТИ И ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ.

После тщательной промывки образец высушивают в печи при 60°С и просеивают на ситах в 1 и 0,5мм. Прошедшее через сито 1мм и оставшееся на сите 0,5 мм цеолитовые частицы в количестве 100 г помещают в колбу и заливают 150 мл дистиллированной воды. Закрыв колбу, ее помещают на 24 часа в вибрационную машину, производящую 120 встряхиваний в минуту. Затем весь цеолит из колбы без потерь переносят в фарфоровую чашку и сушат при 60°С. Частицы цеолита из фарфоровой чашки вновь проводят через сито диаметром 0,5 и 0,25 мм. Масса цеолита (г), прошедшая через сито 0,5 мм и оставшаяся на сите 0,25мм соответствует проценту размельчения цеолита, а масса цеолита, прошедшая через сито 0,25мм соответствует истираемости цеолита.

4.7. Определение плотности. Мензурка емкостью 100 см³ наполняется цеолитом и взвешивается. Полученный показатель указывает на плотность частиц цеолита.

4.8. Определение фракций осуществляется проведением образцов через сито с диаметром, соответствующим избранной фракции (кроме 0,00).

4.9. Определение термической стабильности. Отобранный образец делят на 2 части. Одну часть исследуют по указанному в пунктах 4.4. – 4.8. методу. Другую же часть подогревают в печи до 400°С и держат ее там течение 0,5 часа. После этого образец охлаждают, проводят исследования аналогичным методом. Получение одинаковых результатов указывает на термическую стабильность цеолита.

5. ПЕРЕВОЗКА И ХРАНЕНИЕ

5.1. Природный цеолит и продукция, полученная из него, могут быть перевезены закрытыми транспортными средствами любого вида.

5.2. Упакованная готовая продукция должна храниться в закрытом месте или под навесом.

5.3. Запрещается наполнять тару для готовой продукции другими веществами и проводить какую-либо операцию.

6. УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

6.1. Указания по эксплуатации полученной продукции из природного цеолита указывается в инструкции, прилагающейся к настоящим техническим условиям.

7. ГАРАНТИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ

7.1. При полном выполнении требований условий перевозки и хранения продукции, производитель дает гарантию на соответствие продукции требованиям технических условий.

7.2. Гарантируется срок хранения природного цеолита и продукции, полученной из него в течение 5 лет со дня производства. После этого срока природный цеолит и продукция, полученная из него, анализируется в соответствии с пунктами 4.3.- 4.8. технических условий. По результатам анализов производитель может самостоятельно принять решение о целесообразности использования этой партии цеолита.

8. ИНСТРУКЦИЯ

по применению природного цеолита с Айдагского месторождения и продукции, полученной из него, в соответствии с требованиями технических условий ТŞ Az 1781832-01-2001.

Адсорбционные и ионообменные свойства природного цеолита предоставляют возможность его применения при осушке газов и воздуха, регулировании очистки питьевых и промышленных вод от кислых компонентов (CO_2 , H_2S , RSH , SOx) до медико-гигиенических норм; поглощения неприятных запахов в процессах отстаивания вин, сиропов и фруктовых соков; для обеспечения плодородия посевных полей, для аква-растительности и поглощения ионов аммония из вод рыбных бассейнов, для дезодорации воздуха помещений предприятий быта и общественного питания; в корме птиц и сельскохозяйственных животных как диетическая добавка; в составе моющих и чистящих порошков как активная добавка, для продления срока использования удобрений; в составе резины, бумаги, пластика и красок как наполнитель; в процессе дезактивации площадей, подверженных радиоактивному заражению.

В названных областях природный цеолит и продукция, полученная из него, применяются в соответствии с нижеследующим порядком.

Природным цеолитом и продукцией, полученной из него, в виде зерен размером 3-4 мм наполняют адсорберы установок, используемых в процессах регулирования и осушки газов (природного, нефтяного, промышленного, водородного воздушного и др.) и жидкостей (питьевой воды, масел для топлива двигателей внутреннего сгорания специального назначения, смазочных и других масел); продукция размером 3-4 мм наполняется в адсорберы установки (сооружения), восстанавливается и применяется в соответствии с эксплуатационно-технологическим режимом предприятия.

Для повышения плодородия и урожайности посевных полей, природный цеолит и зернистая продукция, полученная из него, до посевного сезона в определенном соотношении перемешиваются с удобрением и в соответствии с существующими агротехническими правилами вносятся в почву посевных площадей.

На животноводческих и птицеводческих фермах цеолит фракций 03-05 добавляется в корм животных и птиц. Применяется согласно кормовому режиму ферм.

Для устранения неприятного запаха и высушивания подстилки на фермах порошкообразный цеолит наносится на эти площади и периодически подметается. Экскременты, смешанные с цеолитом, складываются и затем используются в виде удобрений.

В бассейнах по разведению рыб зерна природного цеолита размером 2-3 мм, высотой в 4 – 5 см насыпаются на поверхность воды. В зависимости от эксплуатационных свойств, не менее одного раза в год, рыбы переносятся в другой бассейн, а использованный, точнее говоря обогащенный ионами аммония и экскрементами рыб, природный цеолит вычищается из бассейна и используется в качестве удобрения. Вода бассейна, очищенная цеолитом от ионов аммония, создаёт условие для размножения рыб.

Учитывая ионообменные и избирательные адсорбционные свойства природных цеолитов, ими пользуются в процессе дезактивации площадей, подверженных радиоактивному заражению. Зерна природного цеолита, размером 2 – 3 мм различными методами наносятся на площади, подверженные радиоактивному загрязнению. В результате ионообменного процесса, значительно снижается радиоактивность территории, во многих же случаях она естественным способом полностью обеззараживается.

Способность цеолитов адсорбировать воду используется для устранения избыточной влажности в амбарах при хранении сельскохозяйственной продукции, в результате чего предотвращается

гниение и образование агломератов при слипании частиц. Для этого цеолиты в специальных пористых мешках помещаются в различные участки амбара и периодически заменяются новыми.

Природный цеолит в порошкообразном виде в количестве 8-12 весовых процентов добавляется в тампонажный раствор, используемый при бурении нефтяных и газовых скважин. А это, вместе с продлением срока затвердевания раствора, значительно снижает водопроницаемость бетона.

Природный цеолит и продукция, полученная из него, в количестве 5-15 весовых процентов используется как наполнитель в бумаге, резинах, полимерных покрытиях и различных красках.

СПИСОК НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ, НА КОТОРЫЕ ПРОИЗВОДИТСЯ ССЫЛКА

1. АЗШ 1.3.96 «Разработка, согласование, утверждение и регистрация технических условий», АзГосстандарт, 1998 год.
2. ГОСТ 12.1.-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация требований безопасности.
3. ГОСТ 14192-96 Маркировка груза.
4. ГОСТ 5044-79 Барабаны стальные тонкостенные для химических продуктов.
5. ГОСТ 13950 –91 Бочки стальные сварные окатанные с гофрами на корпусе.
6. ГОСТ 2226-88 Мешки бумажные.
7. ГОСТ 17811-78 Мешки полиэтиленовые для химической продукции
8. ГОСТ 22387.4 Газ для коммунально-бытового потребления.
Метод определения содержания смолы и пыли.
9. ГОСТ 17269 – 71 Респираторы фильтрующие газопылезащитные РУ60, РУ – 60 МУ.
10. ГОСТ 24104-85 Весы лабораторные общего назначения и образцовые.
11. ГОСТ 9871-75Е Термометры стеклянные ртутные электроконтактные и терморегуляторы.
12. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР № 1755781.
2. Авторское свидетельство СССР № 262615
3. Адсорбционные хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1972.
4. Антибактериальные пленки (РЖХ 89.14Т171П).
5. Антошин Г.В., Чивадзе Г.О. Изучение адсорбционных и каталитических свойств природного и модифицированного клиноптилолита... и др. Тбилиси, 1986. Тезисы докладов 7-й Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии.
6. Антимикробный препарат, содержащий ЦТ в качестве наполнителя и его получение (РЖ Химия 86.200388П).
7. Али-заде Э.М. Исследование физико-химических и технологических свойств природных цеолитов. Канд. дис. ИНХП АН АзССР, 1978.
8. Алиев Д.А. Влияние преднизолона на развитие экспериментальных язв желудка у крыс. Науч. сес. Аз. Гос. Ин-та усов. врачей, Махачкала, 1973, с. 19-20.
9. Ахундов К.Ф. Стронций в питьевых водах. Баку, изд. «Элм», 1972.
10. Бабаев И.С. Исследования технологических процессов очистки воды с целью совершенствования метода безреагентной обработки поверхностных вод. Баку, АзНИИ ВП, 1975.
11. Бабаев И.С. Безреагентные методы очистки высокоомутных вод. М., Стройиздат, 1978.
12. Бабаев И.С., Касумова С.М., Алиев Т.Б., Ахмедов М.А. Исследование технологического процесса осветления воды на фильтре с загрузкой из природного дробленого цеолита-клиноптилолита. Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов. Труды АзНИИ водных проблем, выпуск VIII, Баку, 1979.
13. Бабаев И.С., Раджабов С.Б., Алиев Т.Б. Исследование свойств дробленых цеолитов - клиноптилолита и морденита, как материала для загрузки водоочистных фильтров. "За технический прогресс", Баку, 1979, № 6.
14. Бабаев И.С., Халилзаде В.К., Мамедов Г.А., Касумова С.М., Алиев Т.Б. Применение природного цеолита - клиноптилолита в технологических процессах очистки воды. Обзорная информация, серия "Сельское хозяйство". Баку, АзНИИНТИ, 1981.
15. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С. Природные цеолиты для адсорбционного метода подготовки газа к транспорту. Газовая промышленность, 1974, № 9, стр. 31.

16. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С. Исследование сорбционных свойств клиноптилолита в процессе осушки природного газа. Реф. Сб. «Подготовка газового конденсата», ВНИИЭгазром 1976, №3.
17. Багиров Р.А., Али-Заде Э. и др. Исследование физико-химических и сорбционных свойств природных цеолитов Азербайджанской Республики. В кн. «Клиноптилолит». Материалы Международного симпозиума по природным цеолитам, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1977.
18. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С. Исследование процесса осушки и отбензинивания газа природными цеолитами. В кн. «Труды болгаро-советского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов». Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979, стр. 274.
19. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С. Адсорбционная осушка газов. В кн. «Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов». Ташкент, изд. «ФАН», 1979, стр. 287-292.
20. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С. Способ гидротермальной обработки клиноптилолита. А. С. СССР № 895488, опубл. БИ № 1, 1982.
21. Багиров Р.А., Ализаде Э.М., Фархадов Т.С., Яхшиян Б.М. Исследование сорбционных свойств клиноптилолита в процессе осушки природного газа. Реф. Сб. «Подготовка газового конденсата». М., ВНИИЭгазром, 1976, № 3.
22. Багиров Р.А., Гумбатов Г.Г., Мартынова Г.С. Использование природного цеолита в составе тампонажного цемента. В кн.: «Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов». Баку, изд. «Sяda», стр. 143-150.
23. Багиров Р.А. и др. Авторское свид. СССР, № 407867 БИ № 47, 6. 06. 1974.
24. Багиров Р.А. и др. Авторское свид. СССР, № 762943 БИ № 34, 15. 09. 1980
25. Багиров Р.А., Мустафаева И.С. Новые модифицированные формы природных цеолитов, их получение и применение. Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по добыче, переработке и применению цеолитов, Тбилиси, изд. «Сакартело», 1989, с. 148.
- 26.** Багиров Р.А., Халилов Э.Н. «Производство и применение модифицированных форм природного цеолита в процессах осушки и очистки газов от кислых компонентов». Материалы конференции «Производство и применение природного цеолита», том 1 . Баку, изд. «Sяda», 1999, стр. 17-28.

27. Бактерицидный препарат и его получение (РЖХ 86.190362П).
28. Белицкий И.А., Дробот И.В. и др. Природные цеолиты Опыт полевого определения содержания цеолитов в горных породах. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979.
29. Белтцкого И. А., Дробота И. В., Волуевой Г. П., Батлашвили Т. В., Василенко В. Б.. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. «Методическое руководство» под редакцией Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1979, стр. 79.
30. Бем Э., Курода Т., Ямаваки Н. In vitro in vivo. Изучение селективных иммуносорбентов. Международный симпозиум по гемосорбции, 7-й. Тезисы докладов. Киев, 1986, стр. 30.
31. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., изд. "Мир", 1976.
32. Вагнер Г.Р. Физикохимия процессов активации цементных дисперсий. Киев, «Наукова Думка», стр. 200.
33. Вагнер Г.Р., Круглицкий Н.Н., Тихонов В.Г., Банатов В.П. Прогнозирование эффективности применения цеолитовых минералов в цементах различного назначения. В кн. «XIV Конференция силикатной промышленности и науки о силикатах». Будапешт, 6-10 мая 1985 года. ВНР, Siliconf, стр. 307.
34. Вернадский В.М., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.- М., ОНТИ СССР НКТП, 1973, стр. 378.
35. Галла В.Ю., Ершов Б.М. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. Ужгород, 1988, 316 с.
36. Гвахария Г.В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, изд. АН ГССР, 1952.
37. Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. М., изд. «Медицина», 1989.
38. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье/МЗ СССР. 11-е изд., доп. М., Медицина, 1989, 400 с.
39. Готовые лекарственные формы (РЖХ 90.200209).
40. Градев Г.Д., Миланов М.В. и др. Исследование сорбционных свойств клиноптилолита, вермикулита и бентонита с целью их применения для дезактивации радиоактивных сточных вод. Жур. «Ядерная энергия», 1978, №.7, стр. 30-41.
41. Дубинин М.М., Астахов В.В. Изв. АН СССР, сер. хим., 5. 11. 17, 1971.
42. Журнал «Изобретатель и рационализатор», 1989, № 12, стр. 3.
43. Зубные пасты (РЖХ 87.21P513П).
44. Зубные пасты, выделяющие газ (РЖХ 87.20P601П).

45. Зульфугаров З.Г., Шарифова Э.Б., Аннагиев М.Х. Исследования каталитической и абсорбционной способности клиноптилолита месторождения Айдаг Азерб. ССР. Сб. "Природные цеолиты". Тбилиси, изд. "Мецниереба", 1979, стр. 159-164.
46. Изготовление цеолитсодержащего полимера (РЖХ 85.13Т347П).
47. Исследование адсорбционных свойств цеолита к микроорганизмам (РЖХ 91.6Б2574).
48. Кахраманова Х.Т., Садыхова Ф.Э. К применению цеолитовых адсорбентов в вирусологической практике, ИНФХ АН Азерб.
49. Кауричева И.С. Практикум по почвоведению под ред. М., изд. «Колос», 1980.
50. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Экспериментальные методы изучения адсорбции смесей. М., изд. "Химия", 1976, стр.151.
51. Клиноптилолит. Серия IV, М., ВИЭМС, 1974.
52. Клиноптилолит. Тбилиси, изд. "Мецниереба", 1977.
53. Клячко В.А., Кастальский А.А. Фильтры водоподготовительных установок. ГЭИ, 1963.
54. Колодезников К.Е., Бурцев И.С. Антаах цеолитар (Волшебные цеолиты) Якутской, Саха СиринээБИ, Кинигэ, Издательствата, 1989, стр. 102.
55. Композиция печатной краски (РЖХ 91. 4У194П).
56. Косметические препараты (РЖХ 86.22Р588П).
57. Косметические препараты (РЖХ 86.22Р590П).
58. Косметические препараты (РЖХ 86.22Р589П).
59. Косметические препараты (РЖХ 87.21Р474П).
60. Круглицкий Н.Н., Вагнер Г.Р., Шенбергер В.М., Прийма Е.И. Разработка, исследование и применение цеолитового тампонажного цемента. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, изд. "Мецниереба", 1985, стр. 386.
61. Крутских Т.В., Чуатов В.И. и др. Разработка состава и технологии гранул на основе природного цеолита. Украинская фармакологическая академия, главная страница журнала «Провизор».
62. Кузнецов Ю.В. и др. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М., «Атомиздат», 1974.
63. Кулиев А.М., Багиров Р.А. Исследование физико-химических и технологических свойств природных цеолитов. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. В кн. "Клиноптилолит". Тбилиси, изд. "Мецниереба", 1977, стр. 52.
64. Кулиев А.М., Багиров Р.А. Осушка и очистка от соединений серы с помощью цеолитов. М., «ВНИИЭГазпром», 1974.

65. Кулиев А.М., Багиров Р.А., Ализаде Э.М. Исследование физико-химических технологических свойств природных цеолитов. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. В кн. КлинOPTилолит. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1977, с.52.
66. Курпениковой А. Ю. Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве. Обзорная информация под редакцией Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1988.
67. Лапухин Ю.М., Кельцев Н.В., Рябов А.В. и др. Исследование в области адсорбционной очистки крови. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., изд. «Наука», стр. 219.
68. Лапухин Ю.М., Молоденков М.Н. Гемосорбция. М., изд. «Медицина», 1989.
69. Лекарственный препарат для наружного применения (РЖХ 87.110262П).
70. Мак-Бен Д. Сорбция газов и паров твердыми телами. М.- Л., Госхимиздат, 1934.
71. Мартенсон В.Н. Исследование механической прочности и химической стойкости адсорбентов. Жур. «Водоснабжение и санитарная техника», 1972, № 8.
72. Материалы конференции по производству и применению природных цеолитов. Баку, изд. «Сяда», 1999.
73. Минц Д.М. Теоретические основы технологий очистки воды. М., «Стройиздат», 1964.
74. Минц Д.М., Шуберт С.А., Бабаев И.С. Ав. свид. со ср. № 201330, опубл. БИ 18, 1967.
75. Михайлов А.С. Советская геология, 1975, № 9, стр. 70-78.
76. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент, изд. "ФАН", 1987.
77. Николина В.Я., Гольдис С.Л., Крупенникова А.Ю., Крицула П.М., Борщева З.И., Маслекевич Я.В. Исследование ионообменной емкости некоторых природных цеолитов в процессе извлечения аммиака из разбавленных растворов. «Природные цеолиты», Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979.
78. Новая смесь высокомолекулярных полимерных материалов для изготовления изделий с антигрибковым действием (РЖХ 89.17У58П).
79. Оджагов Г.У. Использование местных природных сорбентов Азербайджанской Республики для очистки воды. Серия «Строительство и стройиндустрия». Баку, Аз НИИНТИ, 1992.
80. Оптимизация фармакологических свойств лекарственных веществ, иммобилизованных на цеолитах (РЖХ 91. 6О346).

81. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., изд. «Наука», 1985, с.356.
82. Оценка канцерогенной активности ЦТ - клиноптилолита (РЖХ 86.17И516).
83. Пенящаяся зубная паста (РЖХ 90.23Р2096П).
84. Петров Р.В., Хайтов Р.М. Иммунологические механизмы клеточного гемостаза. «Гемостаз» под ред. П. Д. Горизонтова. М., 1981, стр. 315-365.
85. Пигузова Л.И. Природные сорбенты М., изд. «Наука», 1976.
86. Препараты для ухода за волосами (РЖХ 87.3Р585П).
87. Препараты, содержащие катионы цинка на цеолите, против кариеса и зубного камня (РЖХ 91.1Р2087П).
88. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1984.
89. Природные цеолиты. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979.
90. Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1980.
91. Противомикробные материалы для зубных коронок (РЖХ 91.4О303П).
92. Противомикробный материал (РЖХ 90.19О235П).
93. Противомикробные цементы для лечения зубов (РЖХ 91.40296П).
94. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., изд. «Мир», 1980.
95. Радбиль О.С. Фармакотерапия в гастроэнтерологии: Справочник, М., Медицина, 1991, 416 с.
96. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М., «Стройиздат», 1989, стр. 188.
97. Сб. статей «Природные цеолиты». Труды 4-го Болгаро-советского симп., Бургас, 1985, София, 1986.
98. Сеидов А.Г., Багиров Р.А., Бабаев И.С. Результаты комплексных исследований и промышленного внедрения природных цеолитов Азербайджана в процессах очистки газа и воды. В кн. «Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов». Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1985, стр.325-331.
99. Сеидов А.Г., Багиров Р.А., Бабаев И.С., Али-заде Э.М. Применение природного цеолита в процессах водоподготовки и осушки газов. Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов», том I. Баку, 1999, стр. 48-55.

101. Сеидов А.Г., Пашалы Н.В., Абдуллаев Р.Н. Цеолиты осадочных и вулканогенноосадочных формаций Азербайджана. Доклад на Всесоюзном совещании по цеолитам. М., 1978.
102. Сеидов А.Г., Покидин А.К., Зограбова В.Р., Алиев И.Дж. Минералогия и условия образования цеолитоносных пород северо-восточной части Малого Кавказа. Отчет НИР за 1974-1975 гг., фонд Института геологии АН Азерб. ССР, 1975.
101. Сеидов А.Г., Покидин А.К., Зограбова В.Р., Алиев И.Дж. Минералогия и физико-химические исследования цеолитов типа клиноптилолит с целью применения его при очистке воды. Отчет НИР за 1976-1978 гг., фонд Института геологии АН Азерб. ССР, 1978.
102. Сеидов А.Г., Покидин А.К., Зограбова В.Р., Алиев И.Дж. Минералогические и физико-химические исследования цеолитовых пород Азербайджана с целью применения их в процессе очистки высокоомутных вод. Изд. АН Азерб. ССР, 1980, № 6.
103. Сеидов А.Г., Покидин А.К., Зограбова В.Р. Выдача минералогических исходных данных по цеолитам Азербайджана для составления технологического регламента на проектирование станции водоподготовки. Отчет НИР за 1978-1980 гг., фонд Института геологии АН Азерб. ССР, 1980.
104. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., изд. "Наука", 1970.
105. Способ получения составов (РЖХ 90.230268П).
106. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев, изд. «Наукова думка», 1981, стр. 206.
107. Технические указания на проектирование, устройство и эксплуатацию фильтров с загрузкой из керамзита и горелых пород АКХ им. К. Д. Панфилова, 1974.
108. Тихонов В.Г., Вагнер Г.Р. и др. Влияние цеолитовых пород на свойства цемента. Жур. «Строительные материалы и конструкции», 1984, № 3, стр. 21.
109. Труды 4-го болгаро-советского симпозиума по природным цеолитам. София, 1986, стр. 336.
110. Ушеров-Маршак А.В. Тепловыделение цемента. Обзорная информация ВНИИЭМ, М., 1981.
111. Ферсман А.Е. Материалы к исследованию цеолитов в России. Избранные труды, т. I. М., Изд. АН СССР, 1952, стр. 863.

- 112.Формированные изделия из цеолита, обладающие бактерицидным и фунгистатическим действием, и способ их получения (РЖХ 89.16Л71П).
- 113.Халилзаде В.К. Природные цеолиты Азербайджана и перспективы их использования в народном хозяйстве. Изд. АН Азерб. ССР, 1977, № 5.
- 114.Халил-заде В.К. Некоторые приоритетные области применения природных цеолитов. Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов». Баку, изд. «Sяda», 1999, стр. 29-43.
- 115.Халилов Э.Н. Перспективы развития цеолитовой индустрии в Азербайджане. Материалы конференции “Производство и применение природных цеолитов”. Баку, изд. «Sяda», 1999, стр. 3-10.
- 116.Халилов Э.Н., Багиров Р.А., Гувалов А.А. Применение цеолита Айдагского месторождения для очистки сточных вод. Баку, Международная практическая конференция, 17-18 сентябрь 2001, стр.553-556.
- 117.Халилов Э.Н, Гувалов А.А. Разработка технологии получения самоглазирующей керамической плитки на основе керамических пород. Материалы конференции “Производство и применение природных цеолитов”. Баку, изд. «Sяda», 1999, стр. 3-10.
- 118.Халилов Э.Н., Гувалов А.А., Самедова Х. Получение синтетического цеолита NaA на основе природного Айдагского цеолита. Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов», Баку, изд. «Sяda», 1999.
- 119.Халилов Э.Н., Каграманова Х.Т., Ахмедов В.Н. Адсорбция аммиака и муравьиной кислоты на природном мордените и его катионнообменных формах. Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов», Баку, изд. «Sяda», 1999.
- 120.Хашимов Х.А. Антиатерогенный эффект плазмы крови больной, страдающей наследственной формой гиперхолестеринемией, после процедуры иммунофореза липопротеидов низкой плотности. 4-й Всесоюзный съезд кардиологов. Тезисы докладов. Москва, 1986.
- 121.Цеолиты для косметических препаратов (РЖХ 87.18Р636П).
- 122.Цицишвили Г.В. В. кн. «Клиноптилолит». Тбилиси, изд. “Мецниереба”, 1977, стр. 12-21.

123. Цициашвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н. и др. «Природные цеолиты». М., 1985.
124. Цицишвили Г.В., Уротадзе С.Л., Лукин В.Д., Багиров Р.А. Очистка природного газа от углекислоты. Сообщ. АН ГССР, 1976, 81, № 2, с. 369.
125. Цхакая Н.Щ., Квашали Н.В. Японский опыт по использованию природных цеолитов. Тбилиси, ПО «Грузгорхимпром», 1983 с.59.
126. Цеолиты. Тех. Условия. TŞ AZ 1781832-01-2001. Azərdövlətstandart NTS QN 4492, 24.05 2001.
127. Частицы цеолита, задерживающие ионы серебра с бактерицидным действием (РЖХ 91. 5Л242П).
128. Частицы цеолита, имеющие бактерицидные свойства (РЖХ 91.5Л243П).
129. Чекман С., Овруцкий В., Шумейко В. Глина як ликувальний засіб. Журн., 1991, № 1, с. 22-25.
130. Челищев Н. Ионнообменные свойства минералов. М., изд. "Наука", 1973, стр. 204.
131. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. Москва, изд. «Недра», 1987.
132. Челищев Н.Ф., Бренштейн Б.Г., Смола В.И. Использование природных цеолитов. М., изд. ВИЭМС, 1977, стр. 53.
133. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М., изд. «Наука», 1988, стр. 128.
134. Шипучие аэрозольные пены (РЖХ 86.22Р610П).
135. Шредер В., Лаутеншлегер К.Х., Бибрак Х. и др. Химия. Спр-ое издание. М., 1989.
136. Эйтель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, М., 1962.
137. Bagirov R., Alizade E., «Natural zeolites», «Proceedings of the 4-th Bulgarian-Soviet Symposium natural zeolites». Burgas, June 3-7, 1985, p.251.
138. Bagirov R. A., Khalilov E. N., Salamov A. A.. About experimental-design works on enrichment and modifying of natural zeolites of Azerbaijan. Gurjiaani, Georgia, 24-26, September, 1997, p. 28.
139. Balint J. P. Hargreaves R. E. «Protein- A-silica immunoadsorbent and process for its prodaction.» Pat. Us № 46818706, 1987.
140. Barrer R.M., Jbbitson D.A.. Trans. Faraday Soc. 40, 206, (1944).
141. Bgatov V.I., Blagitko E.M., Mezentseva N.G., Novoselova T.I., Novoselova B.Y., Surnin A.I., Fr/Demande FK2,771,009 (C1A61 K35/78), 21 May 1999, Ru Appl. 97, 118, 466, 17. Nov. 1997 15 pp (Fr).

142. Breck D. W. Патент США № 3130007 (1964).
143. Brindley G. W., Nakahiza M., Amer L., Cezam. Soc., 42, 311, 314, 319 (1959).
144. Cronsted A. Akad. Handl. Stockholm, 18.120 (1756); Mineral. Stockholm, 102 (1758).
145. Domine D., J. Quobex. Патент США № 3574539 (1971).
146. Damour A. Ann. Mines, 17, 191, (1840).
147. Donald W. Breck D., «Zeolite molecular sieves», New York, London, Sidney, Toronto, 1974; Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., «Мир», 1976.
148. Estes S. H., Патент США № 2847280 (1958).
149. Fleischer M. Amer. Mineral, 51, 1247, (1966).
150. Friedel G. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr, 19, 14, 96 (1896).
151. Giles C. H., J. Chem. Educ., (1962).
152. Grandjtan F. Compt. Rendu, 149, 866 (1909).
153. Khalilov. E. N. Bagirov R. A. Research by a method xpes of superficial changes of modified natural zeolite process of manufacture of gas sulfur. International Symposium on Natural Zeolites. Guarjaani, Georgia, 1997, P. 25-27.
154. Khalilov. E. N, Khalilova T.Sh. «Perspectives of creation of zeolite industry in Azerbaijan», Sofia zeolite meeting 95 International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites Abstracts, Sofia, Bulgaria, June 18-25, 1995.
155. Kohnova Z. Pouzitic pektin vo farmacie a medicine //Cs/ Farm. – 987. – Roc.26. –S 316-322.
156. Koike Kenzo, Shimitri Masaki, Fukasava Junchi, Ota Hiroshi, Fuijimura Tsutomu, Tsukahara Yuji (Kao Corporation. Japan) Eur/Pat/Appl Ep 950400 (c1 a61k 7/48), 20 Oct / 1999/
157. Kovac G., Vzrgula L., Reichel P., Nistiar F., Mojzis J., Bartko P., Seidel H. Университет ветеринарной медицины, Кошице, Словакия. 04181). Folia Vet/ 1994 38(3-4), 75-9.
158. Labina R. A. Chem. Eng. 104 (1959)
159. Manecke G., *Forster* H. J. «Reaktionsfahige Hochpelimere auf Polistirol-basis als Trager von Pritein und Enzymen,» Macromol Chem-1966, Bd. 91- S . 136.
160. Manecke G., «Reactive polymers and their use for the preparation of antibody and enzyme resins», Pure Appl. Chem-1966, Vol. 4, p. 507.
161. McConnel D. Amer. Mineral, 43, 260, 1948.
162. Michel M., Paper D. Патент США № 3433588 (1969).
163. Milton R. M. Патент США № 2882243 (1959)

164. Mimura H., Kanno T. Обработка радиоактивных вод цеолитами. Кислотостойкость и выщелачивание цезия и стронция из прокаленных природных цеолитов. – Y. Atom. Energy Sos. Yarp., 1977, 19, W 3, h. 170-176- Цит. по: РРЖ, 1977, 18 Н 427.
165. Mimura H., Kanno T. Обработка радиоактивных сточных вод цеолитами. Десорбция цезия из цеолитов при высоких температурах. Y. Atom. Energy Sos. Yarp., 1978, 20, W 4, p. 282-287. -Цит. по: РРЖ, 1978, 23 Н 459.
166. Minato H., «Koatsu Casu» 5, 536 (1968) «Molecular Sieve Zeolites» Adv. Chem. Ser. 101. American chmical Society», Washington, D.C., 1971, p 311.
167. Porro G., Patente F. Long term treatmen of duodenal ultre// Drags. – 1991, Vol. 41. – P.38-51.
168. Sand L. B. Патент США № 3436174 (1969).
169. Sensel E. E. Патент США №2841471 (1958).
170. Union Carbide corporation, Linde Division Technical Bulletin designations. Brek D. Цеолитовые молекулярные сита. М., изд. «Мир», 1976, стр. 740.
172. Weber H. Патент США № 3058805 (1962).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Сведения об авторах	2
Введение	8
1. Краткая информация о Международном Совете по научному развитию / Международной Академии Наук.....	13
2. Геолого-минералогические особенности природных цеолитов.....	26
2.1. Общие сведения	26
2.2. Физико-химические свойства и минералогический состав природных цеолитов.....	35
2.3. Сорбционные и каталитические свойства природных цеолитов.....	48
2.4. Технологические свойства природных цеолитов	71
2.5. Поверхностные изменения модифицированного природного цеолита в процессе производства газовой серы.....	85
3. Производство цеолитов.....	89
3.1. Производство цеолитов на основе реакционно-способных алюмосиликатных гелей и глин	89
3.2. Производство цеолита на основе природных туфов	100
3.3. Гидротермальная обработка гранул природного цеолита..	109
4. Применение природных цеолитов.....	112
4.1. Применение природного цеолита в процессе очистки воды от взвешенных и коллоидных частиц	112
4.2. Гидравлическая характеристика фильтрующей загрузки издробленного природного цеолита	121
4.3. Минералогический контроль зерен цеолитовой загрузки	134
4.4. Применение природного цеолита для очистки и деактивации питьевых и сточных вод	152
4.5. Использование природных цеолитов в медицине	157
4.6. Использование природного цеолита в сельском хозяйстве	169
4.6.1. Технические условия на цеолитовую кормовую добавку	177
4.6.2. Способы использования цеолитовой добавки в кормлении сельскохозяйственной птицы	178

4.7. Применение модифицированных форм природного цеолита в процессах осушки и сероочистки газов	182
4.8. Использование природного цеолита в составе тампонажного цемента	203
4.8.1. Определение времени загустевания цеолитсодержащего тампонажного цемента	204
4.8.2. Определение физико-механических свойств цементно-цеолитовых образцов	217
4.8.3. Исследование кинетики процесса твердения цементной массы методом инфракрасной спектроскопии (ИКС)...	218
4.8.4. Исследование кинетики гидратации цемента с добавками цеолита	224
4.8.5. Изготовление и испытание цеолитсодержащего тампонажного цемента оптимального состава	246
4.9. Некоторые перспективные области применения природных цеолитов.....	248
5. Основные предпосылки и перспективы создания цеолитовой индустрии в Азербайджане	251
5.1. МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ»: история создания, основные направления деятельности и перспективы развития.....	251
5.2. Результаты научно-исследовательских работ, проводимых МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» по использованию цеолитов Айдагского месторождения	260
5.2.1. Результаты научных исследований по применению цеолита Айдагского месторождения в медицине, медицинской косметологии и парфюмерии	260
5.2.2. Изучение опыта различных стран по применению цеолита в медицине, медицинской косметологии и парфюмерии	265
5.2.3. Результаты исследований МНПО «АЗЕРЦЕОЛИТ» по применению Айдагского цеолита в медицине	270
5.2.4. Исследование проф. К. Гехта (Германия) Кремниевая золь и цеолит: пищевые добавки для повышения качества жизни и для поддерживающего применения при терапии	274
5.3. Результаты научных исследований по применению цеолита Айдагского месторождения в сельском хозяйстве	294
5.4. Результаты исследований адсорбции ионов аммония природным и модифицированным цеолитом Айдагского месторождения	303

6. Методы анализа и оценки содержания цеолитов в горных породах	314
6.1. Химический анализ	314
6.2. Оптическая микроскопия	315
6.3. Электронная микроскопия	315
6.4. Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)	316
6.5. Инфракрасная спектроскопия	316
6.6. Адсорбционный метод.....	316
6.7. Калориметрический метод	317
6.8. Рентгеновская дифрактометрия	317
6.9. Термографический анализ	318
6.10. Определение химической стойкости цеолита	321
6.11. Радиационно-гигиеническая оценка природного цеолита Айдагского месторождения	323
6.12. Технические условия на природный цеолит Айдагского месторождения	327
Литература	337

ISBN 978-9952-451-07-8