

Ю. А. Тунакова, Г. Н. Габдрахманова, В. С. Валиев,
О. В. Стоянов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: цеолитсодержащая порода, активация, очистка вод, сорбенты, ионы металлов, изотермы сорбции.

Показана возможность использования природных цеолитов в качестве адсорбентов для водоочистки. Для экспериментальных исследований сорбционных свойств природного цеолита была использована цеолитсодержащая порода Татарско-Шатрашанского месторождения, с размером фракции менее 1 мм. Рассмотрены структура, физические и химические свойства данного цеолита. Приведены особенности различных способов активации цеолита. Кислотная обработка является эффективным способом активации, которая оказывает существенное влияние на химический состав и структуру природных минералов. Проведен сравнительный анализ кислотной и щелочной активации цеолита, выявлены преимущества кислотной обработки. Предложен упрощенный способ химической активации природного цеолита, который позволяет повысить его адсорбционную способность. Представлены результаты кислотной активации цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения. Сорбционные характеристики цеолитсодержащего сорбента позволяют использовать его для удаления ионов металлов из вод различного происхождения. Для анализа были подготовлены модельные растворы, содержащие ионы Cu(II), Mn(II), Cr(VI), Zn(II). Произведена оценка динамики сорбции ионов металлов на цеолите. Установлено, что наиболее эффективно сорбционные свойства цеолит проявляет по отношению к ионам Zn(II), Cr(VI) и Cu(II). Эффективность сорбции в течении 60 минут по ионам цинка достигает значения около 45% по ионам хрома - 58%, по ионам меди - 80%. Полученные результаты по использованию данного активированного цеолита для очистки вод от ионов металлов также позволяют рассматривать возможность применения данного цеолита для очистки сточных вод, используемых вторично для приготовления технологических растворов в гальваническом производстве.

Yu. A. Tunakova, G. N. Gabdrakhmanova, V. S. Valiev,
O. V. Stoyanov

USE OF ACTIVATED NATURAL ZEOLITE AS ADSORBENT FOR PURIFICATION OF NATURAL WATER FROM METAL IONS

Keywords: zeolite-containing rock, activation, water purification, sorbents, metal ions, sorption isotherms.

The possibility of using natural zeolites as adsorbents for water treatment is shown. For experimental studies of sorption properties of natural zeolite was used zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashansky deposit, with a fraction size less than 1 mm. The structure, physical and chemical properties of this zeolite are considered. Features of different methods of zeolite activation are given. Acid treatment is an effective way of activation, which has a significant effect on the chemical composition and structure of natural minerals. The comparative analysis of acid and alkaline activation of zeolite is carried out, the advantages of acid treatment are revealed. A simplified method of chemical activation of natural zeolite is proposed, which allows to increase its adsorption capacity. The results of acid activation of zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashansky deposit are presented. Sorption characteristics of zeolite-containing sorbent allow its use for removal of metal ions from waters of different origin. Model solutions containing Cu(II), Mn(II), Cr(VI), Zn(II) ions were prepared for analysis. The dynamics of metal ions sorption on zeolite was evaluated. It was found that zeolite shows the most effective sorption properties towards Zn(II), Cr(VI) and Cu(II) ions. Sorption efficiency within 60 minutes for zinc ions reaches about 45% for chromium ions - 58%, for copper ions - 80%. The obtained results on the use of this activated zeolite for purification of water from metal ions also allow us to consider the possibility of using this zeolite for purification of wastewater used secondary for preparation of process solutions in galvanic production.

Введение

В настоящее время в качестве метода доочистки широко применяется адсорбция загрязняющих веществ на поверхности различных сорбентов. Для данного метода применяют широкий класс сорбентов минеральной и органической природы как природного, так и искусственного происхождения.

Природные цеолиты представляют собой пористые гидратированные минералы с анионным каркасом, кристаллическая структура которых состоит из кремниевого (алюминиевого) и кислородного тетраэдров, а поры образованы комбинацией различных тетраэдров.

Существуют различные методы активации (физическая, химическая и композиционная), которые помогают улучшить адсорбционную способность цеолита при определенных условиях [1].

Физическая активация включает термическую и ультразвуковую активации. Термическую активацию обычно производят путем нагрева в муфельной печи или микроволнового нагрева, высокая температура может снизить поверхностное сопротивление цеолита и улучшить его обменную адсорбционную способность. Ультразвуковая активация проводится с использованием ультразвука для удаления примесей из пор цеолита, тем самым повышая эффективность адсорбции [2].

Химическая активация включает кислотно-основную модификацию, модификацию соли, модификацию катионных поверхностно-активных веществ и модификацию редкоземельных элементов.

Активация кислотным методом заключается в обработке природных сорбентов растворами серной, соляной, фосфорной и уксусной кислот в течение определенного временного интервала при нагревании и перемешивании [3].

Важную роль в процессе кислотной активации играют минералогический состав породы, природа кислоты, продолжительность активирования, количественное соотношение содержания кислоты и массы образца, а также температура обработки. В процессе кислотной активации происходит удаление отдельных компонентов, присутствующих в породе в виде включений, растворение свободных окислов железа, алюминия, щелочноземельных элементов и замещение обменных катионов кальция, магния, натрия, калия на водород кислоты, также изменяется природа поверхности природного минерала, а, следовательно, адсорбционные параметры.

Щелочная активация заключается в вымачивании цеолита в растворе NaOH. Щелочь способна растворять цеолитовый кремний, уменьшая соотношение кремния и алюминия (Si/Al) и образуя мезопористый материал с относительно мелким размером пор. Увеличение концентрации щелочи оказывает большое влияние на удаление загрязняющих веществ. Однако чрезмерное количество щелочи может повредить поверхность цеолита и микропористую структуру [4].

Модифицированный солью цеолит представляет собой смесь природного цеолита и раствора соли (хлорид натрия, хлорид магния, хлорид алюминия и хлорид аммония). Солевой раствор может удалять воду/неорганические примеси из канала цеолита и обменивать катионы цеолита на катионы загрязняющих веществ в солевом растворе [5].

Активность цеолитов зависит не только от концентрации водородных ионов на поверхности, но и от их подвижности, которую можно регулировать введением в адсорбционный комплекс поливалентных катионов, которые обладающих электроакцепторными свойствами. Обработка кислотами также приводит к указанному выше эффекту. Поэтому кислотная обработка является эффективным способом активации, которая оказывает существенное влияние на химический состав и структуру природных минералов.

Значительная часть исследований посвящена изучению адсорбционных свойств сорбентов для водоочистки [6-8]. Исследования цеолитсодержащей кремнистой породы Татарско-Шатрашанского месторождения, активированной 10 % раствором соляной кислоты показали, что происходит увеличение, как площади удельной поверхности, так и объема пор [9].

Проведены исследования, в котором изучены физико-химические свойства и структурно-химические превращения цеолита, полученного на основе кислотно-термической активации природного клиноптилолита. Установлено, что гейландиты

вымываются под действием кислот. Это приводит к уменьшению количества катионов, которые обмениваются как на поверхности кристаллов, так и в ядре, за исключением Al и рамки [10].

Авторы следующего исследования изучали зависимость извлечение ионов Fe^{3+} из цеолита от концентрации соляной кислоты. Выбор соляной кислоты в качестве активирующего агента позволяет повысить сорбционную емкость клиноптилолита относительно ионов железа(III), о чем свидетельствуют рост данной величины у активированных цеолитов по сравнению с их неактивированным аналогом. Повышение емкости исследуемых цеолитов можно полностью отнести за счет действия солянокислотного агента [11].

Ранее в работе [12] нами были разработаны способы кислотной и щелочной активации с дополнительной стадией декатионирования с помощью нитрата аммония. Установлено, что кислотная обработка увеличивает мелкозернистую составляющую цеолита. Многостадийная обработка увеличивает стоимость конечного продукта (сорбента), поэтому была поставлена задача предложить более простой способ активации.

В данной работе представлены результаты исследования цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения после упрощенной кислотной активации.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований сорбционных свойств природного сорбента была использована цеолитсодержащая порода Татарско-Шатрашанского месторождения, с размером фракции менее 1 мм.

Навеску помещали в 50 мл 5М раствора HCl и выдерживали при перемешивании в течение 10 мин. Затем раствор кислоты сливали. Первичная обработка соляной кислотой обеспечивает удаление из породы оксидов, гидроксидов и карбонатов кальция.

Обработанный в соляной кислоте образец цеолита прокаливали в течение 2 часов при температуре 400°C для удаления примесей органического вещества.

После остывания образца до комнатной температуры была проведена повторная обработка 5М раствором HCl при перемешивании в течении 10 минут.

Раствор кислоты сливался, образец помещался на бумажный фильтр и промывался дистиллированной водой.

Промытый образец высушивался при 105°C в течении 2 часов.

Из полученного очищенного образца отобрали навеску 1,5 г, которую залили 50 мл комбинированного модельного раствора, содержащего катионы Cu(II), Mn(II), Cr(VI), Zn(II) с концентрациями 1-2 мг/л (что соответствует средним значениям концентраций в природных водах). Общее время контакта модельного раствора с полученным образцом цеолита составило 60 минут при

непрерывном перемешивании. Контроль содержания катионов в растворе осуществлялся каждые 15 минут.

Исходная концентрация ионов Cu(II) в модельном растворе после контакта с цеолитом в течении 15 минут снизилась в 1,2 раза. Максимальная сорбция ионов Cu(II) достигалась в течении 60 минут со снижением концентрации ионов Cu(II) в 1,6 раза.

Исходная концентрация ионов Cr(VI) в модельном растворе после контакта с цеолитом в течении 15 минут снизилась в 1,2 раза. Максимальная сорбция ионов Cr(VI) достигалась в течении 100 минут со снижением концентрации ионов Cr(VI) в 2,5 раза.

Исходная концентрация ионов Zn(II) в модельном растворе после контакта с цеолитом в течении 30 минут снизилась в 1,1 раза. Сорбция ионов Zn(II) начиналось спустя 15 минут и максимальное значение достигалось в течении 180 минут со снижением концентрации ионов Zn(II) в 3,5 раза.

Таким образом, наиболее эффективно сорбционные свойства цеолит проявляет по отношению к катионам меди и хрома, снижая начальную концентрацию металлов в 2 раза в течение часа. Для цинка подобное снижение наблюдается лишь к третьему часу сорбции. Сорбция ионов марганца на цеолите не наблюдалась.

Во время исследования было обнаружено, что в цеолитсодержащей породе содержатся легкорастворимые соединения железа и марганца, поэтому было принято решение провести дополнительную обработку образца цеолита.

Из полученного предварительно очищенного образца отобрали навеску 0,630 г. Навеску последовательно выдерживали в течение 15 мин сначала в 25 мл дистиллированной воды, затем в 25 мл 20% раствора HCl . Промывка кислотой проводилась трижды. Содержание марганца и железа контролировалось по снижению их концентрации в промывочном растворе.

Для оценки сорбционной ёмкости использовался комбинированный раствор ГСО, содержащий катионы Cu(II) , Mn(II) , Cr(VI) , Zn(II) в концентрации 1 мг/л. Исходный объем раствора составил 50 мл. Для контроля концентраций в каждый контрольный период времени (15 мин) отбиралось 10 мл. Анализ концентраций ионов проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-400.

Для рассмотрения динамики сорбции ионов на цеолите построены зависимости концентрации от времени контакта с цеолитом (рис. 1-4).

Полученная динамика сорбции ионов меди (рис. 1) хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией ($R^2=0,97$). Максимальная сорбция по отношению к ионам меди достигается в течение 60 минут. Эффективность сорбции ионов меди в течении 60 минут достигает значения около 80%.

Полученная динамика сорбции ионов марганца (рис. 2) хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией ($R^2=0,99$). Максимальная сорбция по отношению к ионам марганца достигается в течение 60 минут, однако эффективность сорбции очень низкая, достигается лишь 22%.

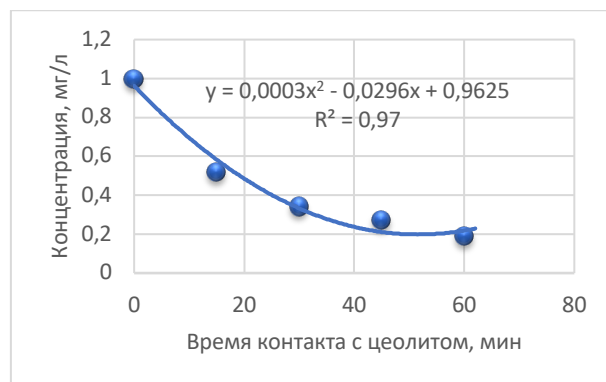


Рис. 1 – Динамика сорбции ионов меди на цеолите

Fig. 1 – Dynamics of copper ion sorption on zeolite

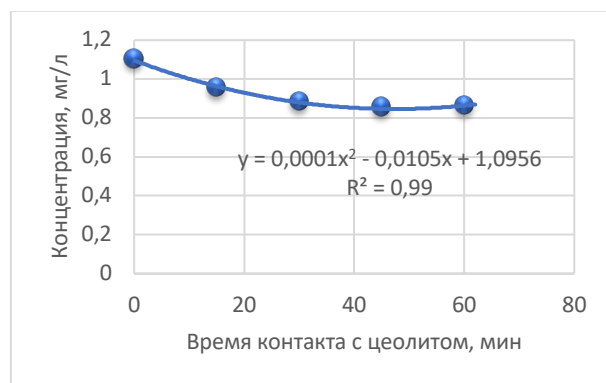


Рис. 2 – Динамика сорбции ионов марганца на цеолите

Fig. 2 – Dynamics of manganese ions sorption on zeolite

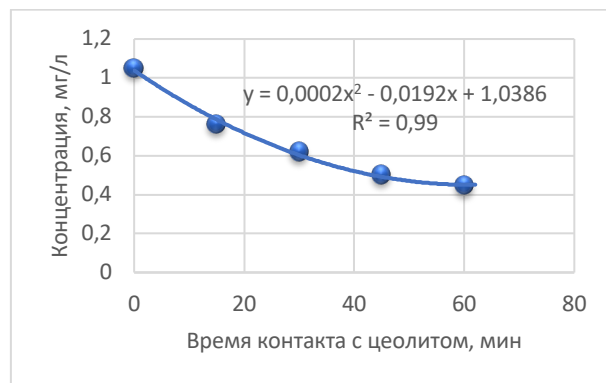


Рис. 3 – Динамика сорбции ионов хрома на цеолите

Fig. 3 – Dynamics of chromium ion sorption on zeolite

Полученная динамика сорбции ионов хрома также хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией ($R^2=0,99$). Максимальная сорбция по отношению к ионам хрома достигается в течение 60 минут 58%.

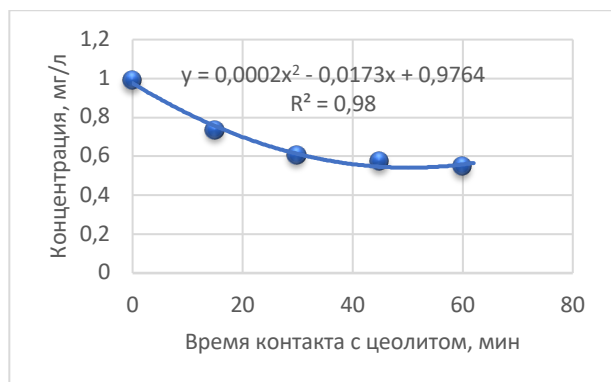


Рис. 4 – Динамика сорбции ионов цинка на цеолите

Fig. 4 – Dynamics of zinc ions sorption on zeolite

Полученная динамика сорбции ионов цинка хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией ($R^2=0,98$). Эффективность сорбции ионов цинка в течении 60 минут достигает значения около 45%.

Адсорбционная емкость цеолита рассчитывалась по формуле:

$$A = (C_1 - C_{\text{равн}}) \frac{V}{m},$$

где V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г; C_1 – исходная концентрация ионов в растворе, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов в растворе после сорбции, мг/л.

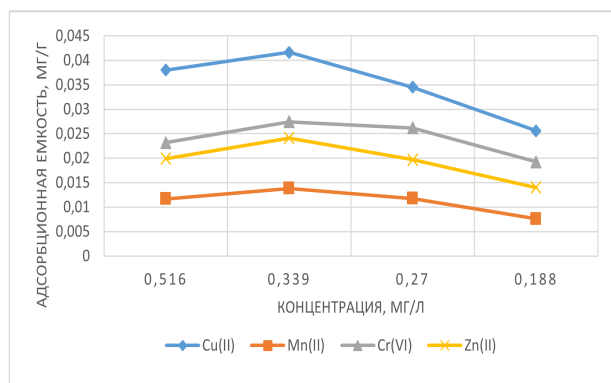


Рис. 5 – Изотерма сорбции на цеолите

Fig. 5 – Sorption isotherm on zeolite

В результате проведенных экспериментов было установлено, что кислотная модификация цеолитсодержащей породы наиболее эффективно сорбирует ионы $Zn(II)$, $Cu(II)$ и $Cr(VI)$. После повторной обработки кислотой сорбция ионов $Mn(II)$ и $Cr(VI)$ значительно повышается, а дополнительная многократная промывка кислотой цеолитсодержащей породы позволила увеличить эффективность сорбции в растворе ионов каждого исследуемого металла практически в 2 раза.

Полученные результаты позволяют рекомендовать данный сорбент после проведенных этапов активации для очистки сточных вод гальванического производства. Вода, после

извлечения металлов цеолитом, соответствует требованиям к качеству воды, используемой для приготовления технологических растворов, электролитов и промывных операций в гальваническом производстве.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер №075-03-2023-032 от 16.01.2023 г. (номер темы FZSU-2023-0005).

Литература

1. Jiahui Shi, Zixuan Yang, Hongliang Dai, Xiwu Lu, Lihong Peng, Xiangyi Tan, Lijun Shiand Raana Fahim, *Water Science & Technology*, **3**, 621-635(2017)
2. M. Zielinski, M. Zielinska, M. Debowski, *Desalin. WaterTreat.* **57**, 19, 1-6(2016)
3. О.А. Михайлова. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский. гос. технолог. ун-т, Казань, 2007. 18с.
4. M. A. A. Shahmirzadi, S. S. Hosseini, N. R. Tan, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 12, 3529-3540(2016)
5. T. Sugawara, Y. Matsuura, T. Anzai, O. Miura, *IEEE. Appl. Supercon*, **26**, 4, 1-4(2016)
6. Е.С. Дремичева, *Химическая безопасность*, **6**, 1, 47-62(2022)
7. Е.Ю. Шачнева, З.А. Султановна, М.Э. Магомедовна, *Естественные науки*, **2**, 51, 69-76(2015)
8. Е.Ю. Шачнева, Журнал Белорусского государственного университета. Экология, **2**, 66-74(2022)
9. К. А. Мишагин, Е. С. Ямалеева, Е. М. Готлиб, А. И. Хацринов, *Вестник технологического университета*, **25**, 6, 73-80(2022)
10. Н.С. Саримсакова, Н.И. Файзуллаев, Х.А. Бакиева, *Universum: технические науки*, **1-3**, 94, 21-26(2022)
11. Р.С. Арутюнян, Л.Р. Арутюнян, И.А. Петросян, Г.Г. Бадалян, О.А. Саргсян, Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, **7**, 1 (20), 111-118(2017)
12. Ю.А. Тунакова, В.С. Валиев, Г.Н. Габдрахманова, О.Н. Кузнецова, *Вестник технологического университета*, **25**, 11. 113-116(2022)

References

1. Jiahui Shi, Zixuan Yang, Hongliang Dai, Xiwu Lu, Lihong Peng, Xiangyi Tan, Lijun Shiand Raana Fahim, *Water Science & Technology*, **3**, 621-635(2017).
2. M. Zielinski, M. Zielinska, M. Debowski, *Desalin. WaterTreat.* **57**, 19, 1-6 (2016).
3. О.А. Mikhailova. *PhD-thesis, diss. candidate of technical sciences*, Kazan State Technological University, Kazan, 2007. 18 p.
4. M. A. A. Shahmirzadi, S. S. Hosseini, N. R. Tan, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 12, 3529-3540 (2016).
5. T. Sugawara, Y. Matsuura, T. Anzai, O. Miura, *IEEE. Appl. Supercon*, **26**, 4, 1-4 (2016).
6. Е.С. Dremicheva, *Chemical Safety*, **6**, 1, 47-62 (2022).
7. Е.Ю. Shachneva, Z.A. Sultanovna, M.E. Magomedovna, *Natural Sciences*, **2**, 51, 69-76 (2015).
8. Е.Ю. Shachneva, *Journal of the Belarusian State University. Ecology*, **2**, 66-74 (2022).
9. K. A. Mishagin, E. S. Yamaleeva, E. M. Gotlib, A. I. Khatsrinov, *Herald of Technological University*, **25**, 6, 73-80(2022).
10. N. S. Sarimsakova, N. I. Faizullaev, H. A. Bakieva, *Universum: Technical Sciences*, **1-3**, 94, 21-26(2022).

11. R.S. Harutyunyan, L.R. Harutyunyan, I.A. Petrosyan, G.G. Badalyan, H.A. Sargsyan, T.F. Kuznetsova, A.I. Ivanets, *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 7, 1 (20), 111-118(2017).

12. Yu.A. Tunakova, V.S. Valiev, G.N. Gabdrakhmanova, O.N. Kuznetsova, *Herald of Technological University*, 25, 11. 113-116(2022).

© **Ю. А. Тунакова** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ, juliaprof@mail.ru; **Г. Н. Габдрахманова** – к.х.н., старший преподаватель кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ, gulnarushka92@mail.ru; **В. С. Валиев** – с.н.с. лаб. биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ, РФ, podrost@mail.ru; **О. В. Стоянов** – д.т.н., профессор, директор Института полимеров, заведующий кафедрой технологий пластических масс Казанского национального исследовательского технологического университета, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

© **Yu. A. Tunakova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the department of General Chemistry and Ecology (GCE), A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University (KNRTU-KAI), juliaprof@mail.ru; **G. N. Gabdrakhmanova** – PhD (Chemical Sci.), Senior Lecturer, the GCE department, KNRTU-KAI, gulnarushka92@mail.ru; **V. S. Valiev** – Senior Researcher, Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Ecology and Mineral Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia, podrost@mail.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of the Institute of Polymers, Head of the Department of Plastics Technologies, Kazan National Research Technological University, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.