



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 544.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.027



ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Юлия Алексеевна Тунакова ¹, Всеволод Сергеевич Валиев ²,
Гульнара Наилевна Габдрахманова ³

^{1, 3} Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

² Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Казань, Россия

¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

Аннотация. В статье показано, что очистка от металлов с использованием природных цеолитов активно применяется для достижения требуемого качества вод. В качестве природного цеолита при очистке воды от катионов металлов была выбрана цеолитсодержащая порода Татарско-Шатрашанского месторождения. Анализ состава цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения выявил значительное содержание примесей, в основном соединений кальция и продуктов органического происхождения. Кислотная обработка позволяет модифицировать химический состав и структуру цеолита. Использование комплексной физико-химической активации породы, включающей механическую, термическую и кислотную обработку, позволяет повысить адсорбционные характеристики природного материала. Проведена серия экспериментов по активации и оценке сорбционной ёмкости цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения. Кислотная активация цеолита осуществлялась после удаления примесей органического вещества и поровых вод. В работе представлены результаты взвешивания опытных образцов на различных этапах исследования. Оценена эффективность сорбции отдельных образцов цеолитсодержащей породы, активированных растворами кислоты различной концентрации, по отношению к комбинированным растворам. Полученные результаты позволили учесть особенности цеолитсодержащей породы и адаптировать методы очистки и активации применительно к конкретному типу цеолита, а также рассчитать относительную адсорбционную ёмкость по отношению к водным растворам кадмия, свинца, цинка, меди, никеля и марганца. Результаты проведенных экспериментов позволяют обосновать применение цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения в качестве материала при решении задач очистки сточных вод промышленных предприятий от катионов металлов.

Ключевые слова: цеолит, сорбционный материал, очистка воды, металлы, эффективность сорбции, активация, этапы.

Для цитирования: Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н. Оптимизация кислотной активации цеолита для использования в качестве сорбционного материала при очистке вод от металлов // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 181–185. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.027, EDN: <https://elibrary.ru/EJTJVF>.

Original article

OPTIMIZATION OF METHOD OF ACTIVATION OF ZEOLITE FOR USE AS A MATERIAL IN TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM METAL CATIONS

Yulia A. Tunakova ¹, Vsevolod S. Valiev ², Gulnara N. Gabdrakhmanova ³

^{1, 3} Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI, Kazan, Russia

² Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia ¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

© Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н., 2024

Abstract. The article shows that metal purification using natural zeolites is actively used to achieve the required water quality. Zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashansky deposit was chosen as a natural zeolite for water purification from metal cations. Analysis of the composition of zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashansky deposit revealed a significant content of impurities, mainly calcium compounds and products of organic origin. Acid treatment allows to modify the chemical composition and structure of zeolite. The use of complex physical and chemical activation of the rock, including mechanical, thermal and acid treatment, allows to increase the adsorption characteristics of natural material. A series of experiments on activation and estimation of sorption capacity of zeolite of Tatarsko-Shatrashansky deposit was carried out. Acid activation of zeolite was carried out after removal of impurities of organic matter and pore water. The paper presents the results of weighing of experimental samples at different stages of the study. The sorption efficiency of individual samples of zeolite-containing rock activated by acid solutions of different concentrations in relation to combined solutions was evaluated. The obtained results made it possible to take into account the peculiarities of zeolite-containing rock and adapt the methods of purification and activation to a specific type of zeolite, as well as to calculate the relative adsorption capacity in relation to aqueous solutions of cadmium, lead, zinc, copper, nickel and manganese. The results of the experiments allow us to justify the use of zeolite of the Tatarsko-Shatrashansky deposit as a material for solving the problems of wastewater treatment of industrial enterprises from metal cations.

Keywords: zeolite, sorption material, water treatment, metals, sorption efficiency, activation, steps.

For citation: Tunakova, Yu.A., Valiev, V.S. & Gabdrakhmanova, G.N. (2024). Optimization of method of activation of zeolite for use as a material in treatment of industrial wastewater from metal cations. *Polzunovskiy vestnik*. (4), 181-185. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.027, EDN: <https://elibrary.ru/EJTJVF>.

ВВЕДЕНИЕ

Большой практический интерес вызывает применение природных ионообменных и сорбционных материалов для очистки вод от катионов металлов. Природные цеолиты вызывают практический интерес из-за их ценных свойств, таких как сорбционная ёмкость и ионообменная способность. Природные цеолиты обладают высокой селективностью по отношению к определенным катионам металлов, таким как Pb(II), Cd(II), Zn(II) и Cu(II). При оценке природных материалов необходимо учитывать их устойчивость в водных средах, доступность, простоту получения, стоимость [1–4].

Цеолитсодержащие породы, полученные непосредственно из природной среды, проявляют слабые сорбционные свойства в связи с низкой пористостью естественной породы и высоким содержанием примесей [5–6]. В качестве объекта исследования выбран местный цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения. В составе цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения содержание SiO₂ превышает 60 %, а Al₂O₃ – 10 %, что позволяет отнести его к высококремнеземным кислотостойким цеолитам, с H⁺-формой активации [5]. Однако в данном цеолите отмечается значительное содержание примесей (до 30 %), в основном соединений кальция и продуктов органического происхождения (табл. 1).

Активация кислотным методом заключается в обработке природных цеолитов растворами серной, соляной, фосфорной и уксусной кислот в течение определенного временного интервала, при нагревании и перемешивании [7]. Отмечается, что за счет удаления из породы балластного вещества возможно значительное увеличение удельной доли сорбирующего материала, а при правильно подобранном способе удаления неактивных примесей – повышение

адсорбционных характеристик, за счет увеличения удельной поверхности и объема пор [8, 9].

Таблица 1 – Процентное содержание различных компонентов цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения [6]

Table 1 – Percentage content of various components of zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashan deposit

Компонент	Содержание, %
SiO ₂	69,39
TiO ₂	0,22
Al ₂ O ₃	4,08
Fe ₂ O ₃	1,37
CaO	10,85
MgO	0,68
Na ₂ O	0,23
K ₂ O	0,82
P ₂ O ₅	0,22
SO ₃	0,30
Потери при прокаливании	11,69

Было показано, что катионообменная способность клиноптилолита зависит от метода предварительной обработки, а кондиционирование улучшает его ионообменную способность и эффективность удаления примесей [8]. Проведены исследования, в которых изучены структурно-химические превращения цеолита, полученного на основе кислотной-термической модификации природного цеолита. Установлено, что после модификации уменьшается количество катионов, которые обмениваются как на поверхности кристаллов, так и в ядре, за исключением Al [10]. Наиболее эффективным и экономическим целесообразным способом активации считается комплексная физико-химическая активация породы, включающая механическую, термическую и кислотную обработку.

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Целью эксперимента явился подбор оптимального способа активации цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для использования в качестве сорбционного материала при очистке воды от катионов металлов.

МЕТОДЫ

Для экспериментальных исследований были отобраны образцы цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения, которые измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с размером ячеи 1 мм. Для дальнейшего использования из просеянного материала с точностью ± 2 мг отбирались три навески по 5 г.

Отобранные образцы цеолита прокаливали в течение 2 часов при температуре 400 °С в муфельной печи для удаления примесей органического вещества и поровых вод. После остывания образцов до комнатной температуры они повторно взвешивались, а затем осуществлялась их кислотная активация.

Для приготовления активирующих растворов использовалась соляная кислота ГОСТ 3118-77

Таблица 2 – Результаты взвешивания опытных образцов на различных этапах исследования
Table 2 – Results of weighing prototypes at various stages of the study

Исходный образец, г	Термическая обработка		Растворы	Кислотная активация		Общие потери, %
	Вес, г	Потери, %		Вес, г	Потери, %	
5,000	4,358	12,8	10% раствор	3,766	13,6	26,4
5,000	4,325	13,5	15% раствор	3,654	15,5	29,0
5,002	4,25	15,0	20% раствор	3,561	16,2	31,2
Среднее	4,311	13,8	Среднее	3,660	15,1	28,9

Результаты взвешивания опытных образцов указывают на то, что потери при прокаливании достигают 15 % при среднем значении 13,8 %, потери при кислотной активации достигают 16,2 % при среднем значении 15,1%, а совокупные потери веса образцов достигают 31,2 %. Таким образом, около одной трети массы вещества цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения составляет балластное вещество, которое легко удаляется в результате последовательной термической и химической обработки, при этом растворы кислоты более высоких концентраций удаляют большее количество примесей.

На втором этапе исследования осуществлялась оценка эффективности полученных активированных образцов цеолита. Для этого из стандартных образцов ГСО шести металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+}) было подготовлено 3 рабочих раствора по 25 мл. Концентрация каждого металла в растворах составила 5 мг/л.

Растворы металлов пропускали через навески (1 г) трех активированных образцов цеолита, размещенных в стеклянной воронке на бумажном фильтре. Концентрация металлов

(хч), с массовой долей HCl 38 %, плотностью 1,19 г/см [11]. В качестве активирующих растворов использовались 10 %, 15 % и 20 % растворы соответственно; в каждый раствор, объемом 50 мл, помещалась термически обработанная на первом этапе и взвешенная отдельная навеска, которая выдерживалась в растворе в течение 6 часов. Затем раствор кислоты сливали, а образец промывали на бумажном фильтре дистиллированной водой. Промытые образцы высушивались в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 часов и повторно взвешивались.

Кислотная обработка обеспечивала удаление из цеолитсодержащей породы оксидов, гидроксидов и карбонатов кальция, оксидов железа, замену щелочных и щелочноземельных катионов на H^+ и повышение удельной адсорбционной поверхности [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты изменения масс опытных образцов после каждого этапа подготовки представлены в таблице 2.

замерялась до и после фильтрации раствора методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AAnalyst 400 [12].

Эффективность сорбции E_s , % вычислялась для каждого металла по формуле:

$$E_s = \frac{C_{\text{до}} - C_{\text{после}}}{C_{\text{до}}} \times 100;$$

где $C_{\text{до}}$ и $C_{\text{после}}$ – концентрации металла в растворе до и после адсорбции на сорбенте.

Согласно ГОСТ Р51871-2002 [13], эффективность водоочистного устройства в отношении химических загрязняющих компонентов на растворах с максимальным содержанием загрязняющих компонентов должна быть не ниже 50 %. Выбранные концентрации растворов металлов (5 мг/л) моделируют условия высокого загрязнения.

ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования установлено, что полученные образцы цеолита обладают высокой сорбционной ёмкостью по отношению ко всем рассмотренным металлам. Максимальная эффективность отмечена для образцов, активированных 15–20 % HCl. При этом разли-

чия в эффективности между образцами, активированными 15 % и 20 % растворами соляной кислоты по отношению ко многим металлам, минимальны (табл. 3).

Отмечено, что по эффективности сорбции ионы металлов располагаются в ряд $Cu > Pb > Cd > Mn, Ni > Zn$, при этом разница между крайними в этом ряду металлами – Cu и Zn – составляет более 18 %.

Таблица 3 – Эффективность сорбции (E_s) отдельных образцов цеолитсодержащей породы, активированных растворами кислоты различной концентрации, по отношению к комбинированым растворам Cd, Pb, Zn, Cu, Ni и Mn

Table 3 – Sorption efficiency (E_s) of individual samples of zeolite-containing rock activated with acid solutions of various concentrations in relation to combined solutions of Cd, Pb, Zn, Cu, Ni and Mn

Металл	Эффективность сорбции образцов цеолита, E_s %			
	10 % раствор	15 % раствор	20 % раствор	Среднее
Cd	78,5	85,9	92,4	85,6
Pb	80,6	89,0	93,7	87,8
Zn	74,0	76,8	76,6	75,8
Cu	88,5	95,8	96,0	93,4
Ni	75,2	85,9	89,5	83,5
Mn	76,4	83,9	90,3	83,5
Среднее	78,9	86,2	89,8	

Согласно полученным результатам, эффективность адсорбции рассмотренных металлов на поверхности цеолита возрастает прямо пропорционально степени его очистки от примесей (рис. 1).

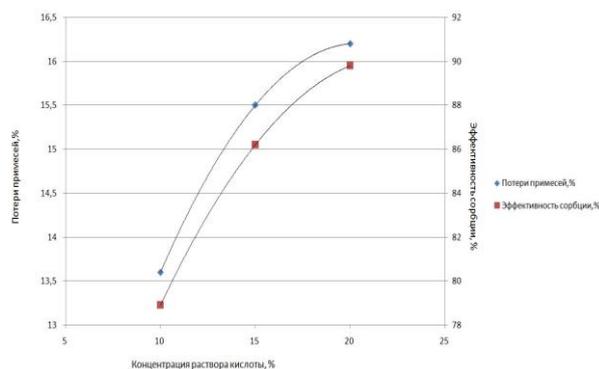


Рисунок 1 – Взаимосвязь между степенью очистки цеолитсодержащей породы и эффективностью сорбции

Figure 1 – Relationship between the degree of purification of zeolite-containing rock and sorption efficiency

При этом следует отметить, что эффективность сорбции в большей степени зависит именно от степени очистки породы, чем от концентрации активирующего раствора, так как обе кривые имеют не линейный, а полиномиальный характер, а различие эффективности между образцами, активированными 15 % и 20 % рас-

творами, выражено значительно меньше, чем между 10 % и 15 %. Таким образом, использование более концентрированных растворов является избыточным, экономически нецелесообразным, в связи с тем, что уже при активации 10 % раствором отмечается достаточно высокая степень адсорбции по отношению ко всем рассмотренным металлам. Тем не менее, активация 15 % раствором может быть необходима для более эффективного удаления из воды катионов Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в результате проведенного эксперимента результаты подтверждают необходимость предварительной очистки цеолитсодержащей породы от различных примесей, в первую очередь, от органических веществ, а также щелочных и щелочноземельных металлов. Только последовательное использование механической (дробление на гранулы), термической (прокаливание) и химической (обработка раствором кислот) обработки цеолитсодержащей породы позволяет активировать природный цеолит до необходимой для очистки сточных вод степени эффективности.

Результаты проведенных экспериментов представляют научно-практический интерес, так как позволяют научно обосновать применение цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения для использования в качестве сорбционного субстрата при решении задач иммобилизации металлов, и очистки от их катионов природных и сточных вод.

*** Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению № 075-03-2024-067 от 17.01.2024 г. (номер темы FZSU-2023-0005).**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leung W.C., Wong M.F., Chua H., Lo W., Leung, C.K. 2000. Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* 41 (12), 233–240.
2. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 237–245.
3. Badot P.C.G. Sorption Process and Pollution, Conventional and Non Conventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters / C.G. Badot P., Franche-Comté. 2010.
4. Erdem E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2004. № 2 (280). P. 309–314.
5. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дисс. ... на соискание ученой степени д.х.н. Санкт-Петербург. 2016. С. 205–206.
6. Влияние кислотной активации на сорбционные характеристики цеолит содержащей кремнистой породы / К.А. Мишагин [и др.] // Вестник технологического универси-

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

тата. 2022. Т.25, № 6. С. 73–80. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_6_73.

7. Михайлова О.А. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Казанский. гос. технолог. ун-т, Казань, 2007. 18 с.

8. Dávila-Rangel J.I., Solache-Ríos M. Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite // Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry. 2006. Vol. 270. No. 2. pp. 465–471.

9. Белова Т.П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. 15(5), С. 630–635. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/314>.

10. Babel S., Kurniawan T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. B97. 219–243.

11. Саримсакова Н.С., Файзуллаев Н.И., Бакиева Х.А. Изучение физико-химических характеристик клиноптилолита в процессе его модификации // Universum: технические науки. 2022. №1(94). С. 21–26.

12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М. : Химия, 1972. 504 С.

13. ГОСТ Р 51871-2002. Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения. Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 18 февраля 2002 г. N 64-ст.

Информация об авторах

Ю. А. Тунакова – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

В. С. Валиев – старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан.

Г. Н. Габдрахманова – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

REFERENCES

1. Leung, W.C., Wong, M.F., Chua, H., Lo, W., Leung, C.K. (2000). Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. Water Sci. Technol. 41(12), 233-240.

2. Shilina, A.S., Milinchuk, V.K. Sorption purification of natural and industrial waters from heavy metal cations and radionuclides by a new type of high-temperature aluminosilicate adsorbent // Sorption and Chromatographic Processes. 2010. Vol. 10. Issue. 2. C. 237-245.

3. Badot, P.C.G. Sorption Process and Pollution, Conventional and Non Conventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters / C.G. Badot P., Franche-Comté. 2010.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.

The article was received by the editorial board on 15 Feb 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.

4. Erdem, E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. № 2 (280). P. 309-314.

5. Golubeva, O.Yu. (2016). Porous aluminosilicates with a layered and frame structure: synthesis, properties and development of composite materials based on them for solving problems of medicine, ecology and catalysis: Diss. for the degree of Doctor of Chemical Sciences Saint Petersburg, 205-206. (in Russ).

6. Mishagin, K.A. [and others]. (2022). The influence of acid activation on the sorption characteristics of zeolite-containing siliceous rock. Bulletin of the Technological University. T.25, No. 6, 73-80. (in Russ). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_6_73.

7. Mikhailova, O.A. (2007). Author's abstract. diss. ... Ph.D. tech. Sciences, Kazan. State technologist. University, Kazan, 18 p. (in Russ).

8. Dávila-Rangel, J.I., Solache-Ríos, M. (2006). Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 270, 2, 465-471.

9. Belova, T.P. (2018). Adsorption of manganese and lead by natural zeolite from aqueous solutions. Sorption and chromatographic processes. 15(5), 630-635. (in Russ). DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/314>.

10. Babel, S., Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. B97, 219-243.

11. Sarimsakova, N.S., Faizullaev, N.I., Bakieva, Kh.A. (2022). Study of the physicochemical characteristics of clinoptilolite in the process of its modification. Universum: technical sciences. 1-3(94), 21-26. (In Russ).

12. Alekseev, V.N. (1954) Quantitative analysis. M. : Chemistry, 504 pp.

13. GOST R 51871-2002. Water purification devices. General requirements for efficiency and methods for its determination. Adopted and put into effect by Resolution of the State Standard of Russia dated February 18, 2002 N 64-Art.

Information about the authors

Yu.A. Tunakova - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after I.I. A.N. Tupolev - KAI.

V.S. Valiev - Senior Researcher, Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, RF.

G.N. Gabdrakhmanova - Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after V.I. A.N. Tupolev - KAI.