

Влияние термической обработки на сорбционные характеристики цеолита применяемого в процессе очистки воды

М.А. Сейтжанова^{1,2,3}, Е.О. Досжанов^{1,2,3*}, Е.И. Кульдеев³, З.А. Мансуров^{1,2,3},
К. Тажу^{2,3}, С.К. Танирбергенова^{2,3}, Е. Канжаркан^{2,3}, Г.К. Тажкенова⁴

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Satbayev University, ул. Сатпаева, 22 а, Алматы, Казахстан

⁴Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатбаева 2, Астана, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрен процесс повышения удельной поверхности и пористости природного цеолита месторождения Шанханай Жетысуской области в высокотемпературной и инертной средах. Установлено, что сорбционная активность модифицированного цеолитного материала по отношению к ионам тяжелых металлов достигает максимального значения при температуре 550 °С. Методом СЭМ-анализа определено, что термическая активация приводит к повышению пористости цеолита, а после адсорбции ионов тяжелых металлов на поверхности цеолита наблюдаются значительные морфологические изменения. Исследование ИК-спектров термически активированных цеолитов установило, что сорбция ионов тяжелых металлов представляет собой ионный обмен с участием функциональных групп в структуре цеолита, что и является причиной изменения морфологии сорбента. Результаты экспериментов показывают, что природный цеолит основан на микропористой структуре, ионообменной и адсорбционной способности, этот метод очистки сточных вод очень эффективен и позволяет практически полностью удалять ионы тяжелых металлов и может быть использован для очистки сточных вод.

Ключевые слова: цеолит, модификация, сточная вода, термическая активация

1. Введение

В настоящее время мир сталкивается с водным кризисом из-за нехватки чистой питьевой воды. При быстром развитии различных отраслей промышленности в результате промышленных процессов образуется большое количество сточных вод, которые сбрасываются в почву и водные системы. Сточные воды обычно содержат много загрязняющих веществ, таких как катионные и анионные ионы, масла и органические соединения, которые оказывают пагубное воздействие на экосистемы. Для удаления этих загрязняющих веществ требуются экономически эффективные методы и за последние десятилетия было разработано множество способов очистки сточных вод.

Адсорбция в настоящее время считается простым и эффективным методом очистки воды и сточных вод и успех этого метода в значительной

степени зависит от разработки эффективных сорбентов [1]. Активированный уголь, глинистые минералы, биоматериалы, цеолиты и некоторые твердые промышленные отходы широко используются при очистке сточных вод в качестве адсорбентов, которые адсорбируют ионы.

Цеолиты – это микропористые, природные или синтетические алюмосиликатные материалы со специфической структурой, которая представлена тетраэдрической кристаллической решеткой, состоящей из SiO^4 и AlO^4 ионов. Благодаря своим уникальным пористым свойствам цеолиты используются в различных областях. Химическая формула природного цеолита, используемого для очистки сточных вод: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2-3].

Природные цеолиты представляют собой экологически и экономически приемлемые гидратированные алюмосиликатные материалы с исклю-

чительными ионообменными и сорбционными свойствами. Цеолиты, известные как молекулярные сита и ионообменники, могут быть использованы в качестве недорогих сорбентов по сравнению с активированными углями [4].

Природные цеолиты имеют преимущества перед другими катионообменными материалами, такими как обычно используемые органические смолы, поскольку они дешевы и проявляют отличную селективность по отношению к различным катионам при низких температурах, что сопровождается выделением нетоксичных обменных катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) в окружающую среду, они компактны по размерам и обеспечивают простое и дешевое техническое обслуживание в полномасштабных приложениях. Предметом дальнейших академических и промышленных исследований должно стать улучшение химической и физической стабильности модифицированных цеолитов и изучение их каталитических свойств, которые позволили бы использовать их для каталитического разложения органических загрязнителей. Более тщательное рассмотрение их превосходных свойств по удалению металлов и осведомленность о возможной регенерации или дальнейшем использовании форм, содержащих загрязняющие вещества/металлы, могут значительно расширить возможности их применения в окружающей среде с акцентом на снижение высоких концентраций катионов и анионов в питьевой и природных водах, для очистки поверхностных, подземных и коммунальных вод независимо или в сочетании с другими физико-химическими методами [5].

Цеолит обладает высокой селективностью по отношению к иону аммония в воде, поэтому может быть эффективно использован для удаления ионов NH_4^+ из питьевой воды. Адсорбционные характеристики любого цеолита зависят от детального химического/структурного состава абсорбента. Соотношение Si/Al, тип, количество и расположение катионов особенно влияют на адсорбцию. Эти свойства могут быть изменены несколькими химическими обработками для повышения эффективности разделения необработанного природного цеолита.

Природный цеолит может быть модифицирован путем однократной или комбинированной обработок, такими как нагревание и химическая модификация (кислоты, щелочи и неорганические соли). Химическая и термическая обработки цеолита могут привести к миграции катионов и, таким образом, повлиять на расположение ка-

тионов и открытие пор. Разработка пор – популярный термин для методов, используемых при модификации цеолита, при которых изменяются некоторые из его сорбирующих свойств. Процессы ионного обмена и адсорбции в контакте цеолит-раствор происходят одновременно.

Цеолит типа Y обычно получают в натриевой форме. Путем проведения ионного обмена в растворах хлористых солей металлов можно получить такие катионообменные формы, как Li, K, Ca и Mg. Ионный обмен осуществляется при следующих условиях – температура проведения $70\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация соли в растворе 70 г/л (в условиях избытка второго обменного катиона по отношению к натрию). Обмен проводится в изотермическом реакторе периодического действия [6].

Химическая модификация неорганическими солями ($NaCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, NH_4Cl , $FeCl_3$) или катионным поверхностно-активным веществом (гексадецилтриметиламмоний (HDTMA)-бромид) позволяет улучшить свойства цеолита и повысить его эффективность при очистке воды [7, 8]. Структура цеолита и его химические и физические свойства могут быть изменены либо неорганическими основными ($NaOH$, $Ca(OH)_2$), либо кислотными растворами (HCl , HNO_3) [9, 10].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов были использованы природный цеолит месторождения Шанханай (Жетысуская область), азотная кислота (57%), вода дистиллированная, аргон. Экспериментальные сосуды и установки: колбы конические на 250 мл, стакан стеклянный на 2000 мл, стеклянная палочка, мерные колбы, мельница



Рис. 1. Реактор термической обработки.

МГ-1Ф, электроплита, аналитические весы, муфельная печь, сита (с отверстиями 0,63; 1; 1,25), таймер, реактор термообработки (рис. 1).

При изготовлении сорбентов на основе природного цеолита месторождения Шанханай, прежде всего, проводили механическую обработку с помощью мельницы. Затем измельченный цеолит просеивали и отбирали гранулы диаметром 0,63–1,25 мм (рис. 2).

Далее для повышения удельной площади поверхности и пористости отобранных гранул цеолита проводили две различные стадии активации. На первой стадии гранулы цеолита очищали от загрязнений горячей (100 °С) дистиллированной водой, на второй стадии очищенный цеолит подвергали процессу термической активации азотной кислотой в потоке аргона (5 л/мин) при температурах 500–600 °С.

В работе использовались следующие физико-химические методы анализа: для получения изображения поверхности цеолита – сканирующая электронная микроскопия (Quanta 200i 3D, FEI Company, США); для анализа функциональных групп в цеолите – ИК-спектроскопия (Модули отбора проб QuickSnap™ для ALPHA II от Bruker); для изучения состава цеолита – рентгеновская дифрактометрия (дифрактометр D8 Advance (Bruker)); для определения удельной поверхности – метод БЭТ (анализатор удельной поверхности дисперсных и пористых материалов Сорбтометр-М).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Модификация цеолита

Для модификации природного цеолита использовали химическую и физическую активации. Химическую активацию проводили 57% азотной кислотой. При кислотной активации происходил процесс dealюминирования, т.е. количество алю-



Рис. 2. Дробленый цеолит Шанханайского месторождения: 0,63 мм (а), 1 мм (б), 1,25 мм (в)

миния в цеолите уменьшалось, тем самым объем пор цеолита увеличился. Физическую активацию осуществляли термической обработкой. Сорбционные свойства модифицированных цеолитов проверяли с помощью тяжелых металлов, таких как свинец и медь. В таблице 1 приведены оптимальные режимы активации цеолита. На рисунке 3 показана схема модификация цеолита. Из таблицы видно, что изучение сорбционной активности модифицированного цеолитного материала по отношению к ионам тяжелых металлов достигает максимального значения при температуре 550 °С через 10–120 минут с начала перемешивания фаз.

3.2. Исследование физико-химических свойств цеолита

Изображение поверхности цеолита было получено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Согласно результатам СЭМ-анализа, после термической активации было обнаружено значительное количество естественных пор цеолита, а после адсорбции на поверхности цеолита наблюдаются значительные изменения (рис. 4).

Таблица 1. Оптимальные режимы активации цеолита

Время активации, мин	Сорбция ионов тяжелых металлов, %			
	Природный цеолит	t, 500 °С	t, 550 °С	t, 600 °С
10	62,2	72,3	82,3	82,4
30	63,3	73,7	85,0	83,6
60	65,5	79,2	86,5	84,2
90	68,2	75,1	87,1	85,1
120	65,9	75,2	87,5	85,8



Рис. 3. Схема модификации Шанханайского цеолита.

В ИК-спектре немодифицированного природного цеолита (рис. 5(а)) растягивающие колебания связей O–H не видны при 3436 см^{-1} , но при 1632 см^{-1} имеются незначительные следы спектров при деформационных колебаниях. Сорбенты представлены интенсивно расширенной полосой с максимальным поглощением растягивающих колебаний связей Si–O после активации при 500 °C и плечом 1202 см^{-1} . Степень разрешенности характеристических полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах минеральных форм цеолитов зависит от сложности их структуры. В спектре цеолита наблюдается появление новой полосы поглощения при 1062 см^{-1} – кремниво-кислородный тетраэдр связей Si–O–Si, что связано с изгибающими колебаниями SiO_4 . ИК-спектр природного цеолита, модифицированного при температуре 550 °C , на рисунке 5(б), показывает, что полоса поглощения природного цеолита 1062 см^{-1} перемещается в высокочастотную область на 26 см^{-1} и после сорбции появляется в модифицированных спектрах природного цеолита в полосе поглощения 1088 см^{-1} . На рисунке 5(в) показаны ИК-спектры природного цеолита после сорбции

тяжелыми металлами. Достаточно заметное смещение частот с 1014 до 1096 см^{-1} произошло в области внутритетраэдрических симметричных валентных колебаний в спектре цеолита. В спектре сорбента присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний связей основных функциональных групп. В области $1000\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания связей C–C и C–O–C. Таким образом, анализ спектров указывает на то, что сорбция ионов тяжелых металлов представляет собой ионный обмен с участием функциональных групп в структуре цеолита.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенографии на дифрактометре Д8 Advance (Брукер). Как видно из рисунка 6, на дифракционном изображении практически отсутствует расширение аморфных и пиковых линий, что свидетельствует о высокой кристалличности и однородности природных образцов цеолита месторождения Шанханай. Изученные образцы цеолита Шанханайского месторождения содержат клиноптилолит, относящийся к группе кристаллических структур, а также примеси – кварц, альбит и мусковит.

По данным рентгенофазового анализа (полуколичественный анализ) содержание клиноптилолита в исходном образце составило более 80%, что, по-видимому, указывает на довольно низкое содержание примесей (менее 5%). Средние значения отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для природного и модифицированных образцов, полученные по данным элементного анализа, хорошо согласуются друг с другом.

По химическому составу, как показано в таблице 2, активированный цеолит Шанханайского месторождения был классифицирован как порода с высоким содержанием кремнезема. Содержание свободного кварца в цеолитовой породе значи-

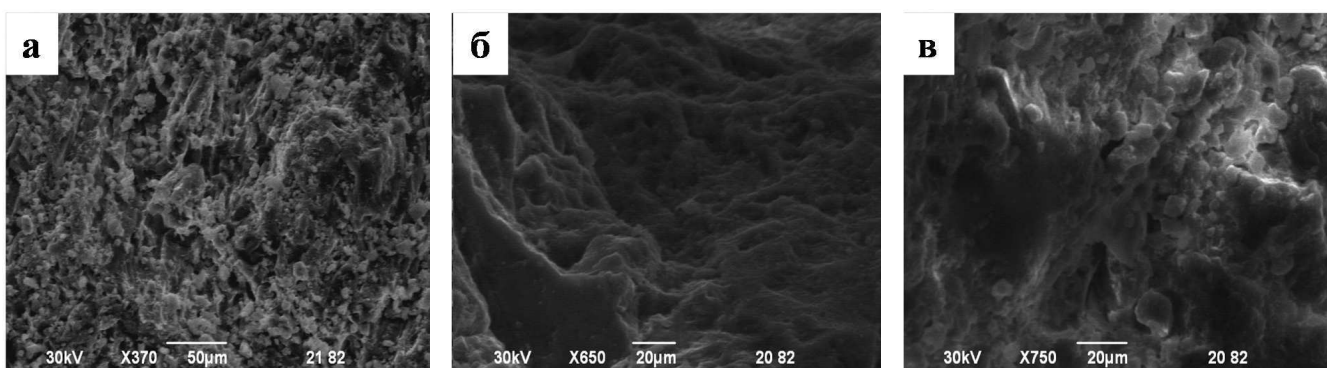


Рис. 4. Микрофотография цеолита: исходный цеолит (а), модифицированный цеолит (б) и цеолит после адсорбции (в).

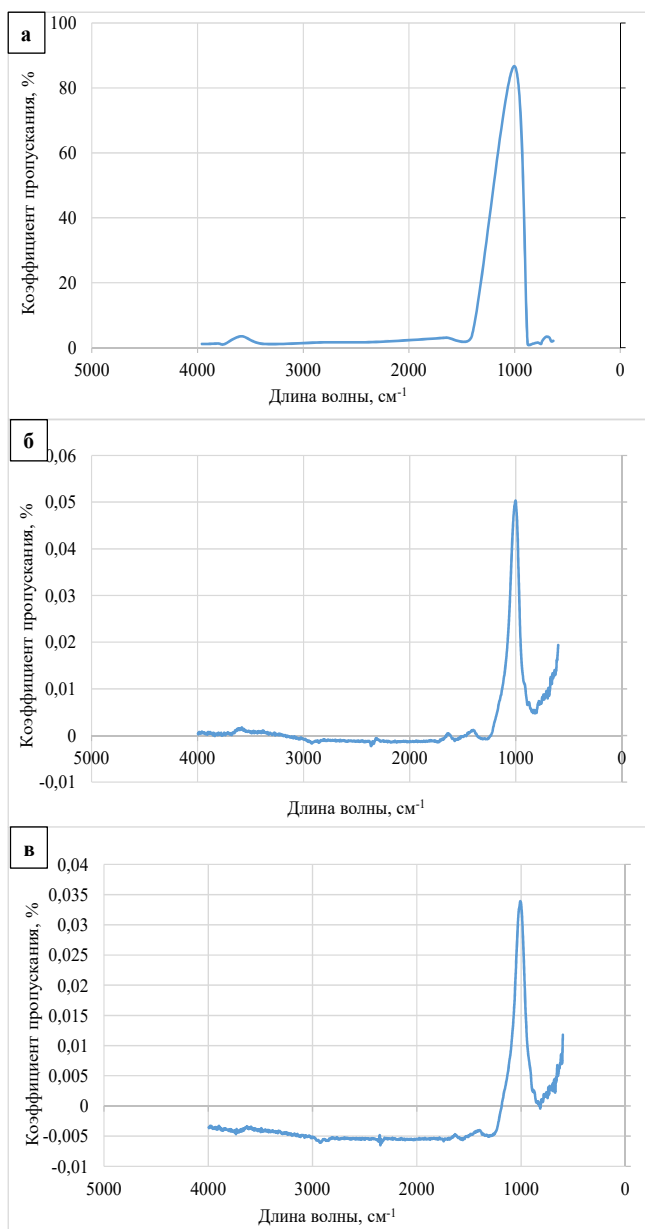


Рис. 5. ИК-спектры природного цеолита (а), модифицированного цеолита (б) и цеолит после сорбции тяжелыми металлами (в)

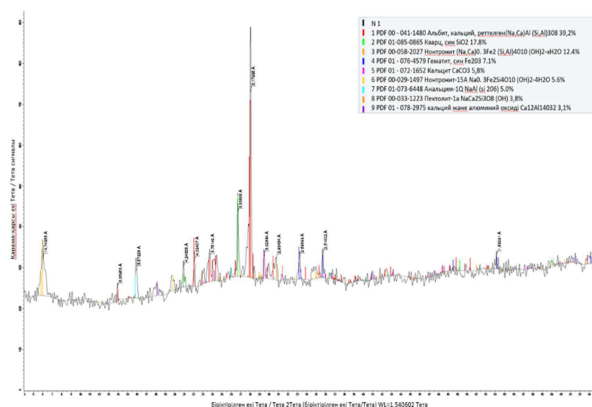


Рис. 6. Дифрактограмма рентгеноструктурного анализа цеолита.

тельно выше (17,8%), о чем свидетельствуют данные интерпретации дифрактограмм.

Таким образом, использование активированного цеолита месторождения Шанханай в исследовании оправдано высокой долей клиноптилолита и весьма низким содержанием примесных минералов, которые будут вносить незначительную погрешность в результаты экспериментов, не играющую принципиальной роли.

4. Заключение

Результаты исследования показали, что ионы тяжелых металлов удаляются из воды с помощью процессов ионного обмена и адсорбции, изучены свойства цеолитов для сорбции ионов тяжелых металлов из воды. Результаты экспериментов показывают, что природный цеолит основан на микропористой структуре, ионообменной и адсорбционной способности, этот метод очистки сточных вод очень эффективен и позволяет практически полностью удалять ионы тяжелых

Таблица 2. Количественный химический состав активированного цеолита месторождения Шанханай

Название	Формула	Количество
Альбит, кальций	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	39,2%
Кварц	SiO ₂	17,8%
Нонтронит	(Na,Ca) _{0,3} Fe ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O	12,4%
Гематит	Fe ₂ O ₃	7,1%
Кальцит	CaCO ₃	5,8%
Нонтронит -15А	Na _{0,3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	5,6%
Анальцит-1Q	NaAl(Si ₂ O ₆)	5,0%
Пектолит-1А	NaCa ₂ Si ₃ O ₈ (OH)	3,8%
Оксид кальция и алюминий	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₂	3,1%

металлов и может быть использован для очистки сточных вод.

Природный цеолит месторождения Шанханай Жетысуской области является перспективным сорбентом для очистки грязной воды.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по программе целевого финансирования № BR11765599 «Разработка и усовершенствование технологий очистки природных вод и улучшение качества питьевой воды в регионах Казахстана».

Список литературы

- [1]. Caputo D., Pepe F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2007. – Vol. 105, Is.3. – P. 222-231.
- [2]. Misaelides P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2011. – Vol. 144, Is.1-3. – P. 15-18.
- [3]. Myrzaliev S.K., Pratama G.N.I.P., Khamidulla A.G. Wastewater treatment using natural zeolite materials // *Complex Use of Mineral Resources*. – 2021. – №2 (317). – P. 64-68.
- [4]. Sanchez-Hernandez R., Padilla I., Lopez-Andres S., Lopez-Delgado A. Al-Waste-Based Zeolite Adsorbent Used for the Removal of Ammonium from Aqueous Solutions // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – Article ID 1256197 – P. 1-11.
- [5]. Kuldeyev E., Seitzhanova M., Tanirbergenova S., Tazhu K., Doszhanov E., Mansurov Z., Azat S., Nurlybaev R., Berndtsson R. Modifying natural zeolites to improve heavy metal adsorption // *Water*. – 2023. – №15(12). – P. 2215.
- [6]. Bare S.R., Knop-Gericke A., Teschner D., Havacker M., Blume R., Rocha T., Schlogl R., Chan A.S.Y., Blackwell N., Charochak M.E., Ter Veen R., Brongersma H.H. Surface analysis of zeolites: an XPS, variable kinetic energy XPS, and low energy ion scattering study // *Surf. Sci.* – 2016. – Vol. 648. – P. 376-382.
- [7]. Mumpton F.A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 1999. – №96(7). – P. 3463-3470.
- [8]. Li M., Zhu X., Zhu F., Ren G., Cao G., Song L. Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water // *Desalination*. – 2011. – Vol. 271 (1-3). – P. 29-300.
- [9]. Davila-Jimenez M.M., Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Morgenstern P., Perez-Cruz M.A., Reyes-Ortega Y., Wennrich R., Yee-Madeira H. In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2008. – №322. – P. 527-536.
- [10]. Kuldeyev E.I., Orynbekov Ye.S., Mansurov Z.A., Nurlybayev R.E., Zhumadilova Zh.O., Murzagulova A.A. Applicability of Zeolite from the Daubabinsk and Chankanai Deposits as a Sorbent for Natural Waters // *Water*. – 2023. – №15(12). – P. 2231.

Reference

- [1]. Caputo D, Pepe F (2007) *Micropor. Mesopor. Mater* 105(3):222-231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.024>
- [2]. Misaelides P (2011) *Micropor. Mesopor. Mater* 144(1-3):15-18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
- [3]. Myrzaliev S.K., Pratama G.N.I.P., Khamidulla A.G (2021) *Complex Use of Mineral Resources* 2(317):64-68. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.19>
- [4]. Sanchez-Hernandez R, Padilla I, Lopez-Andres S, Lopez-Delgado A (2018) *International Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1155/2018/1256197>
- [5]. Kuldeyev E, Seitzhanova M, Tanirbergenova S, Tazhu K, Doszhanov E, Mansurov Z, Azat S, Nurlybaev R, Berndtsson R (2023) *Water* 15(12):2215. <https://doi.org/10.3390/w15122215>
- [6]. Bare S.R., Knop-Gericke A, Teschner D, Havacker M, Blume R, Rocha T, Schlogl R, Chan A.S.Y., Blackwell N, Charochak M.E., Ter Veen R, Brongersma H.H (2016) *Surf. Sci.* 648:376-382. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.048>
- [7]. Mumpton FA (1999) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96(7):3463-3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3463>
- [8]. Li M, Zhu X, Zhu F, Ren G, Cao G, Song L (2011) *Desalination* 271(1-3):29-300. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.047>
- [9]. Davila-Jimenez MM, Elizalde-Gonzalez MP, Mattusch J, Morgenstern P, Perez-Cruz MA, Reyes-Ortega Y, Wennrich R, Yee-Madeira H (2008) *J. Colloid. Interf. Sci.* 322:527-536. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.03.042>
- [10]. Kuldeyev EI, Orynbekov YeS, Mansurov ZA, Nurlybayev RE, Zhumadilova ZhO, Murzagulova AA (2023) *Water* 15(12):2231. <https://doi.org/10.3390/w15122231>

Суды тазарту процесінде қолданылатын цеолиттің сорбциялық сипаттамаларына термиялық өңдеудің әсері

М.А. Сейтжанова^{1,2,3}, Е.О. Досжанов^{1,2,3},
Е.И. Кульдеев³, З.А. Мансуров^{1,2,3}, Қ. Тажу^{2,3},
С.Қ. Танирбергенова^{2,3}, Е. Канжаркан^{2,3},
Г.К. Тажкенова⁴

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалар институты, Бөгенбай батыр көш., 172, Алматы, Қазақстан

³Satbayev University, Сатпаев көш., 22 а, Алматы, Қазақстан

⁴Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті Сатбаев көш., 2, Астана, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Жұмыста жоғары температуралы және инертті ортада Жетісу облысының Шанханай кен орнының табиғи цеолитінің үлестік беті мен кеуектілігін арттыру процесі қарастырылды. Модификацияланған цеолит материалының ауыр металл иондарына қатысты сорбциялық белсенділігі 550 °С температурада максималды мәнге жететіні анықталды. СЭМ-талдау әдісімен термиялық активтендіру цеолит кеуектілігінің жоғарылауына әкелетіні анықталып, ал ауыр металл иондарының адсорбциясынан кейін цеолит бетінде айтарлықтай морфологиялық өзгерістер байқалды. Термиялық белсендірілген цеолиттердің ИҚ спектрлерін зерттеумен ауыр металл иондарының сорбциясы сорбент морфологиясының өзгеруіне себеп болатыны цеолит құрылымындағы функционалдық топтардың қатысуымен иондық алмасу нәтижесі екендігі анықталды. Эксперименттердің нәтижелері табиғи цеолиттің микрокеуекті құрылымға, ион алмасу және адсорбция қабілетіне негізделгенін көрсетеді. Бұл ағынды суларды тазарту әдісі үшін өте тиімді және ауыр металл иондарын толығымен жоюға мүмкіндік береді және ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болады.

Түйінді сөздер: цеолит, модификация, ағынды су, термиялық белсендіру.

The effect of heat treatment on the sorption characteristics of zeolite used in the process of water purification

M.A. Seitzhanova^{1,2,3}, Ye.O. Doszhanov^{1,2,3},
Ye.I. Kuldeyev³, Z.A. Mansurov^{1,2,3}, K. Tazhu^{2,3},
S.K. Tanirbergenova^{2,3}, Ye. Kanzharkan^{2,3},
G.K. Tazhkenova⁴

¹Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Problems Combustion, Bogenbai batyr st., 172, Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Satbayev st., 22 a, Almaty, Kazakhstan

⁴NPJSC " L.N. Gumilyov Eurasian National University Satbaev st., 2, Astana, Kazakhstan

ABSTRACT

The article considers the process of increasing the specific surface area and porosity of natural zeolite of the Shanghanai deposit of the Zhetysu region in high-temperature and inert media. It was found that the sorption activity of the modified zeolite material with respect to heavy metal ions reaches its maximum value at a temperature of 550 °C. It was determined by the method of SEM analysis that thermal activation leads to an increase in the porosity of the zeolite, and after the adsorption of heavy metal ions on the surface of the zeolite, significant morphological changes are observed. The study of IR spectra of thermally activated zeolites has established that the sorption of heavy metal ions is an ion exchange involving functional groups in the zeolite structure, which is the reason for the change in the morphology of the sorbent. The experimental results show that natural zeolite is based on a microporous structure, ion exchange and adsorption capacity, this method of wastewater treatment is very effective and allows almost completely removing heavy metal ions and can be used for wastewater treatment.

Keywords: zeolite, modification, waste water, thermal activation.