

Активация цеолита в магнитоожигенном слое

О. А. Болотин^b, В.П. Гончарук^{a,*}, М. К. Болога^a, Т. Ф. Митина^c,
А. А. Поликарпов^a, Н. В. Кострюкова^a

^aИнститут прикладной физики, Государственный университет Молдовы,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова,

^bИнститут геологии и сейсмологии, Государственный университет Молдовы,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

^cИнститут химии, Государственный университет Молдовы,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

*e-mail: vgonciaruc@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024

После доработки 16.05.2024

Принята к публикации 30.05.2024

Исследовано влияние фазового состава цеолитовых пород и их модификаций под действием электромагнитного поля в среде ферромагнитных частиц на физические свойства и сорбцию тяжелых металлов. Представлены результаты очистки воды от тяжелых металлов активированным цеолитом в магнитоожигенном слое.

Ключевые слова: электромагнитное поле, магнитоожигенный слой, цеолит, очистка воды

УДК 533.924; 620.22.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.3.50>

ВВЕДЕНИЕ

Согласно многочисленным экспериментальным и прикладным работам кремнистые породы и цеолиты являются перспективными материалами для борьбы с загрязнением окружающей среды [1–6].

По данным Всемирной организации здравоохранения, заболевания, вызванные потреблением некачественной воды, могут составлять до 80% общего числа проблем со здоровьем. В мире более половины населения потребляет недоброкачественную воду, в результате чего каждый третий житель подвергается угрозе кишечного-желудочных заболеваний [2].

В последние десятилетия активизация промышленной, сельскохозяйственной и бытовой деятельности привела к выбросу различных загрязняющих веществ в водные системы, для удаления которых требуются надежные и экологически чистые методы. Адсорбция является одним из наиболее экономически эффективных и устойчивых методов очистки сточных вод. Очистка от ионов тяжелых металлов весьма эффективна при использовании сорбционных методов с природными цеолитами [3–5].

Разведанные запасы природных цеолитов сосредоточены преимущественно в Европе, России, Японии и США. Основную массу сырья данных месторождений составляют клиноптилолитовые породы. Клиноптилолиты представляют значительный интерес в связи с их практическим

использованием в качестве сорбентов и катализаторов [5, 6]. Ежегодное производство природного цеолита в мире, по состоянию на 2016 г., составляет около 3 млн т. Основными производителями в 2010 г. были Китай (2 млн т), Южная Корея (210 тыс. т), Япония (150 тыс. т), Иордания (140 тыс. т), Турция (100 тыс. т), Словакия (85 тыс. т), Соединенные Штаты Америки (59 тыс. т) [7].

Наличие богатых цеолитом пород с содержанием клиноптилолита до 50% выявлено в Молдове в 1967 г. в полосе, протянувшейся вдоль среднего течения р. Днестр от г. Рыбница до г. Дубоссары. Такие же породы находятся на территории Днестровско-Реутского междуречья, в окрестностях г. Каменка и с. Сенатовка [8, 9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исследуемого материала использован цеолит, активирующийся под действием электромагнитного поля в среде ферромагнитных частиц, которые псевдоожигаются и превращаются в миниатюрные мешалки и дробилки, эффективно измельчающие вещество до однородного состояния [10, 11].

Схема экспериментальной установки для механоактивации в магнитоожигенном слое (МОС) представлена на рис. 1. В индукторе 1 (неявнополюсном с числом пар полюсов $P = 1$, $n = 3000$ об/мин) создается квазиоднородное вращающееся электромагнитное поле. В центральной части индуктора размещается рабочая камера 2 из нержавеющей стали,

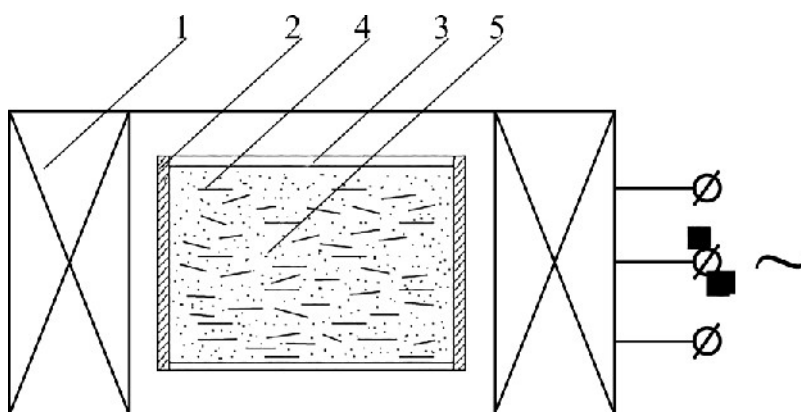


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Таблица 1. Фазовые и структурные изменения клиноптилолитовых пород при механоактивации

Образец	Порода	Фазовый состав				Оценка относительной степени аморфизации (x) клиноптилолита	
		C	Cr	Ca	Q	$\Sigma I/I_0$	x
Исходный	Клиноптилолит-кristобалитовая Активированный в МОС	43	42	4	11	$2913,46 + 1786,52 + 844,48 = 5544,66$	0
		42	39	5	14	$2863,6 + 1357,87 + 844,56 = 5066,03$	0,09

Примечание. С – клиноптилолит; Cr – кристобалит; Ca – кальцит; Q – кварц.

закрытая крышками 3. Верхняя крышка снабжена патрубком для подачи цеолита, а нижняя – сеткой и патрубком для отвода активированного материала. В камере 2 находятся цилиндрические магнитомягкие частицы 4 и обрабатываемый материал 5. В качестве ферромагнитных частиц 4 использовались куски проволоки из высокоуглеродистых сталей твердостью порядка 3,5–4,0 Гпа, диаметром 2,5 мм и с отношением длины к диаметру $l/d = 8$.

Механоактивацию осуществляли в рабочей камере с ферромагнитными элементами в виде иголок, которые под действием вращающегося электромагнитного поля совершают интенсивное хаотическое движение. Измельчение цеолита обеспечивается как свободными соударениями его частиц с ферромагнитными элементами, так и в результате стесненного соударения между элементами или элементом и корпусом камеры. В результате образуется тонкий помол материала и происходит его активация. Одновременно осуществляется интенсивное перемешивание измельченного материала, что обеспечивает повышение однородности смеси.

С целью детального исследования минералогического состава образцов цеолитовых пород и влияния модификации на их свойства использованы методы рентгенографического анализа. Съемка рентгенограмм проводилась с помощью порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (Japan). Применялось CuK_α -излучение $= 1,540598 \text{ \AA}$, режим тока и напряжение трубки

30 мА, кВ и постоянная скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град, угол сканирования изменялся от 4 до 80°. Исследуемые объекты предварительно высушивались до постоянной массы, затем тонкий порошок прижимался к подложке из плавленного кварца и слегка прессовался.

Относительную степень аморфизации (x) клиноптилолита рассчитывали по формуле:

$$x = 1 - (\Sigma I / I_0) / (\Sigma I / I_0)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Sigma I / I_0$ – сумма интенсивностей рефлексов клиноптилолита в области $2\theta^\circ = 22^\circ\text{--}26^\circ$ [12]. Результаты представлены в табл. 1.

Определение степени кристалличности (СК) для механоактивированных образцов проводили по формуле 2, в области малоугловых пиков $2\theta^\circ = 23^\circ\text{--}25^\circ$ [13].

$$k = \Sigma I_1 / \Sigma I_2 \times 100\%, \quad (2)$$

где k – степень кристалличности, %; I_1 – интенсивность пика исходного исследуемого образца; I_2 – интенсивность пика механоактивированного образца.

Испытания образцов сорбента наноактивированных комплексов природных цеолитов на адсорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов, статическую обменную емкость (СОЕ, мг/л) проводили из модельных растворов с концентрацией 20 мг/л

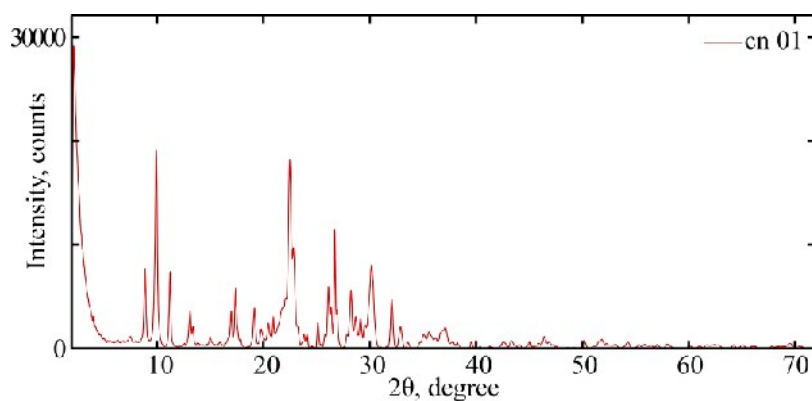


Рис. 2. Дифрактограмма исходного порошкообразного образца цеолита.

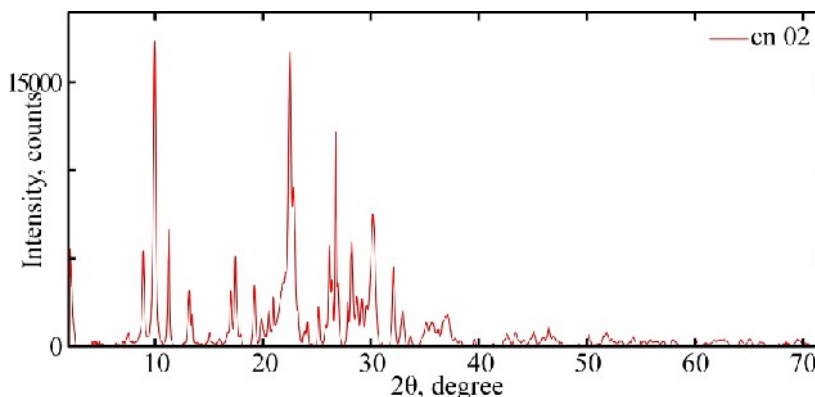


Рис. 3. Дифрактограмма исходного порошкообразного образца цеолита, активированного в МОС.

при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, перемешивая механической мешалкой погружного типа в течение 30 мин. Затем раствор отстаивали в течение 20 мин и анализировали методом атомной адсорбции на остаточное содержание ионов тяжелых металлов аттестованными методами в аккредитованной лаборатории Института химии Государственного университета Молдовы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов исходного порошкообразного цеолита (рис. 2) показали наличие клиноптилолита в качестве основного элемента (8,88; 7,85; 6,72; 5,09; 4,63; 3,95; 3,41; 2,96 Å) и минеральных примесей кристобалита (4,0293; 2,48 Å), кварца ((4,25; 3,33; 2,45; 2,28 Å) и соединений кальция (3,02; 2,48; 2,28 Å). О наличии опала свидетельствует широкое гало в области углов 20–25° 2θ [14].

Рентгенофазовым анализом установлено (рис. 3), что в процессе механоактивации в магнитооживленном слое дифракционные отражения, присущие клиноптилолиту (наиболее интенсивные рефлексы – 8,88; 7,85; 6,72; 5,09; 4,63; 3,95; 3,41; 2,96 Å) и кристобалиту (4,02 Å), заметно ослабевают вследствие возрастания дефектности его кристаллов и увеличения дисперсности. В то же время интенсивность основного рефлекса кварца (3,33 Å) увеличивается и в связи с существенно более высокой

прочностью кристаллов. Незначительное расширение основных пиков цеолита, кристобалита и кварца, обусловленное деформацией кристаллической решетки и накоплением в них внутренних напряжений, свидетельствует об аморфизации поверхности исследуемого минерала [1, 12, 15]. Относительная степень аморфизации активированного в МОС клиноптилолита (табл. 1) увеличивается по отношению к исходному образцу. Этот фактор способствует увеличению его реакционной способности, что подтверждается увеличением адсорбционной способности механоактивированных цеолитов [10].

На сорбционные свойства цеолитов влияет и степень кристалличности [13]. После модификации в магнитооживленном слое структура образцов существенно не меняется, а кристалличность падает до 70,4% по отношению к чистому клиноптилолиту, где СК находится в пределах от 91 до 109% в зависимости от продолжительности активации, что, по-видимому, происходит в результате механического смещения дефектов кристаллической структуры минеральных примесей (кристобалита, кварца) исследуемого образца.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Для более детальной характеристики цеолита был снят ИК-спектр поглощения в средней области (рис. 4), который, несмотря на примесь кварца и кристобалита (1086, 790 см⁻¹), надежно

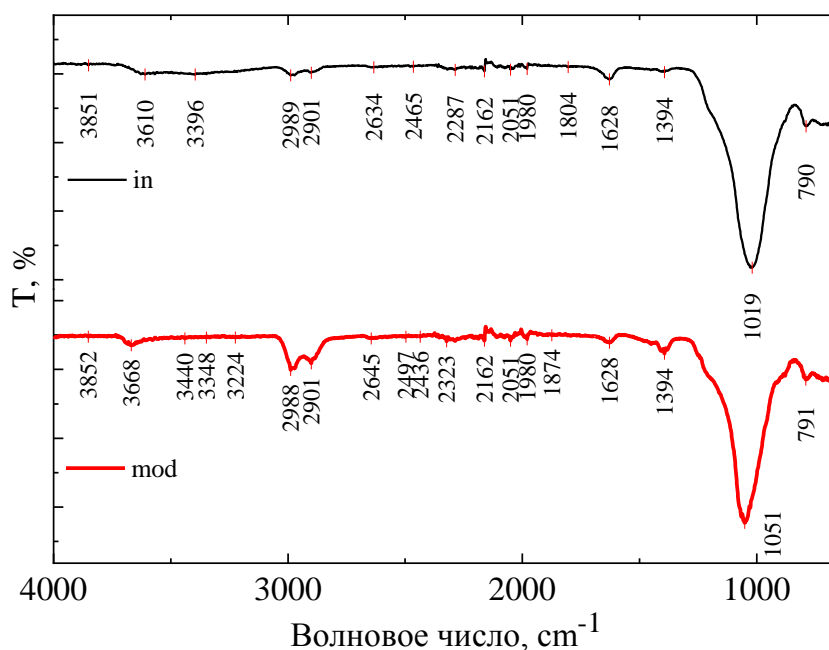


Рис. 4. ИК-спектры исходного и модифицированного в МОС цеолита.

Таблица 2. Значения COE (мг/л) для ионов тяжелых металлов при использовании цеолитов

Раствор	Концентрация тяжелых металлов в растворе, mg/L			
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
модельный	20,0	20,0	20,0	20,0
обработанный исходным цеолитом	14,8	2,4	16,7	14,3
обработанный цеолитом, активированным в МОС	4,40	<0,8	4,33	<0,1

диагностируется по следующим полосам: валентных колебаний OH-групп при 3610 см⁻¹ и Si-O при 1019 см⁻¹. ИК-спектры исходных минеральных пород (рис. 3) содержат в области валентных колебаний OH-групп молекул воды полосы поглощения (ПП) при 3610 см⁻¹ и 3396 см⁻¹, которые трансформируются в спектрах модифицированных в МОС образцах в преобладающую ПП при 3668 см⁻¹. В модифицированных образцах по сравнению с исходными, как правило, увеличивается относительная интенсивность ПП при 3668 см⁻¹, что указывает на образование дополнительных брэнстедовских кислотных центров. Исчезновение ПП при 3396 см⁻¹ свидетельствует о разрушении OH-связей ассоциатов молекул воды вследствие механической активации. Происходит разрыв дефектных Si-O-Si- и возникновение Si-OH-связей, то есть превращение «цеолитной» воды в «гидроксильную». Изменения затрагивают область частот 1200–1100 см⁻¹ (плечо), относимую к антисимметричным валентным колебаниям внешних связей Si-O-Al [10, 12].

У модифицированных образцов регистрируется повышение относительной интенсивности

ПП по сравнению с исходным. Эти изменения обусловлены перераспределением электронной плотности в Al-O-Si-каркасе клиноптилолита. Выявлено также высокочастотное смещение ПП при 1019 см⁻¹ до 1051 см⁻¹ для модифицированных образцов вследствие квантово-размерного эффекта [10, 12].

Можно предположить, что следствиями модификации на воздухе являются аморфизация, превращение «цеолитной» воды в «гидроксильную» и перераспределение электронной плотности в Al-O-Si-каркасе клиноптилолита [10, 12].

Изменение площади полосы поглощения, характерной для деформационных колебаний связей O-Si-O и Si-O-Si в тетраэдрах, связано с механоактивацией клиноптилолита. С увеличением продолжительности механического воздействия, то есть повышением степени нагруженности, уменьшается интенсивность пропускания вплоть до исчезновения полос поглощения. Это связано с изменениями в структуре кристаллической решетки, предположительно, с изменением углов связей O-Si-O в тетраэдрах, что приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков и их частичному исчезновению.

АБСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОРБЕНТА

В табл. 2 представлены значения статической обменной емкости (СОЕ) (мг/л) для ионов тяжелых металлов при использовании естественных и механоактивированных цеолитов в магнитооживленном слое. В зависимости от полученных данных определяли степень извлечения для определения динамических характеристик процесса адсорбции.

Образцы клиноптилолита имеют значительную и близкую сорбционную способность не только в отношении ионов особо токсичных (Cd^{2+} , Pb^{2+}), но и других тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+}), нахождение которых в природных водах весьма вероятно. Особую роль играет значительная сорбционная емкость образцов клиноптилолита в отношении иона свинца Pb^{2+} , что дает возможность использования их для очистки ливневых вод и детоксикации почв на прилегающих территориях крупных автодорог [6].

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно заключить, что по вещественному составу изученные цеолитсодержащие породы представляют собой сложную поликомпонентную систему переменного состава. Основные породообразующие компоненты этой системы – цеолит, опал-кristобалит-тридимитовая фаза (ОКТ-фаза), кальцит и кварц – составляют 90–95% объема породы.

Сорбционная активность исследованного цеолита обусловлена уникальным минеральным составом породы, представленным тремя группами минералов с высокими сорбционными характеристиками – клиноптилолитом, кристобалитом и кварцем. Все группы минералов обладают разными механизмами сорбции, что позволяет проводить очистку загрязненных растворов различной природы.

Клиноптилолит является водным ионообменником, способным эффективно сорбировать катионы металлов. Опал-кristобалит и активированный кварц за счет своей пористости проявляют физическую адсорбцию на поверхности минералов и в тоже время могут образовывать комплексы, связанные с силанольными ($=\text{SiOH}$) – группами.

Показано, что адсорбционная способность механоактивированных цеолитов повышается (табл. 2), что обусловлено структурными изменениями, ростом пористости цеолита, увеличением дефектности его поверхности, образованием значительного количества генерированных при механохимических воздействиях

кислотных и основных центров типа Si-OH и Al-OH, увеличением сорбционной способности не только цеолитовых минералов, но и минералов-примесей.

Механоактивация в магнитооживленном слое является эффективным способом измельчения и повышения сорбционных свойств цеолитовых пород.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования финансированы Министерством образования и исследований Республики Молдова. Подпрограмма CDAETP 011203-ИПФМолдГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов, П.Е., Карелина, Н.Д., Морозов, И.А., Рудмин, М.А., и др., Цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения (Орловская область): минеральный состав, сорбционные свойства, условия образования, *Изв. Томского политехнич. университета. Инжиниринг георесурсов*, 2023, т. 334, № 5, с. 70.
2. Малкин, П., Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью наноактивированных комплексов природного цеолита и диатомита, *Нанотехнологии в строительстве*, 2018, т. 10, № 2, с. 21. doi: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41
3. Истомина, Е.Е., Алексеева, Е.А., Применение сорбентов для очистки питьевой воды, *Электронный научный журнал*, ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, 2019, № 3 (25), с. 25.
4. Тарасевич, Ю.И., *Адсорбция и адсорбенты*. Москва: Наука, 1987. 329 с.
5. Климов, Е.С., Бузаева, М.В., *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
6. Ватин, Н.И., Чечевичкин, В.Н., Чечевичкин, А.В., Шилова, Е.С., Применение цеолитов иноптилолитового типа для очистки природных вод, *Инженерно-строительный журнал*, 2013, № 2, с. 81.
7. Колупаев, В.А., Легенда о цеолите, *Столыпинский вестник*, 2022, т. 4, № 4, с. 2240.
8. Бургеля, Н.К., Гейландит из сеноманских отложений Молдавии, *Изв. АН МССР*, 1962, № 4, с. 61.
9. Перес, Ф.С., О закономерностях концентрации цеолитов в осадочных толщах верхнего мела Молдавской ССР, *Литология и полезные ископаемые*, 1981, № 4, с. 124.

10. Valeriu Gonciaruc, Mircea Bologa, Oleg Bolotin, Elvira Vrabie, și al., Purificarea apei cu nisip și zeolit activat în strat magnetofluidizat. *Conf. Int., Ediția XI-A «Probleme actuale în Urbanism și Arhitectură»*, Chișinău, 16–17 noiembrie 2022.
11. Gonciaruc, V.P., Bolotin, O.A., Bologa, M.K., Vrabie, E.G., et al, Nanomodification of the activated concrete mixture in magnetofluidized layer. În: Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S. (eds). *5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2021. IFMBE Proceedings*, vol. 87. Springer, Cham, p. 100. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_14
12. Дабижа, О.Н., Дербенева, Т.В., Хамова, Т.В., Шилова, О.А., Механическая активация клиноптилолитов как регулятор сорбционной активности, *Неорг. матер.*, 2021, т. 57, № 4, с. 419.
13. Бебия, А.Г., Гуляев, П.Ю., Милокова, И.В., Изменение физико-химических свойств клиноптилолита после механической активации, *Вест. Югорского госуд. унив.*, 2023, т. 11, № 2, с. 58.
14. Котляр, В.Д., Терехина, Ю.В., Минералогические и структурные особенности опоквидных опал-кристобалитовых пород как сырья для стройиндустрии, *Изв. Томского политехнич. унив. Инжиниринг георесурсов*, 2023, т. 334, № 1, с. 145.
15. Хатькова, А.Н., *Минералого-технологическая оценка промышленного цеолитсодержащего сырья для обоснования методов обогащения и получения товарной продукции*. Автореф. дисс. на соискание уч. степени д-ра техн. наук. Чита: ЧитГУ, 2004. 43 с.

Summary

The influence of the phase composition of zeolite rocks and their modification under the influence of an electromagnetic field in an environment of ferromagnetic particles on the physical properties and sorption of heavy metals has been studied. The results of water purification from heavy metals using activated zeolite in a magnetic fluidized bed are presented.

Keywords: electromagnetic field, magnetofluidized layer, zeolite, water purification