



ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

INDUSTRIAL ECOLOGY

DOI: 10.22363/2313-2310-2024-32-3-286-293


EDN: ZPRHNG

УДК 544.7

Научная статья / Research article

Модификация свойств некондиционного цеолитового сырья месторождений Восточного Забайкалья с целью получения эффективных сорбентов для очистки сточных вод**М.В. Обуздина¹ , Е.А. Руш²**¹ Государственный университет просвещения, Мытищи, Российская Федерация² Иркутский государственный университет путей сообщения,

Иркутск, Российская Федерация

 obuzdina_mv@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования различных модификаций на основе некондиционных цеолитсодержащих пород Холинского месторождения с низким содержанием клиноптилолита (50–55 %), что обосновывает целесообразность их вовлечения в производство сорбентов, эффективных для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов. Исследованы различные способы модификации цеолитов высококремнийорганическими соединениями (гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисилазаном), а также серным полимером на основе побочных продуктов производства эпихлоргидрина. Изучение микроструктур полученных образцов проводилось методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) с применением порошковой рентгеновской дифрактометрии. Закрепление модификаторов на поверхности цеолита доказано методами ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Сорбция ионов тяжелых металлов, таких как никель и цинк на модифицированных цеолитах, доказана методами ИК, ЭДР, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для доказательства сорбции нефтепродуктов применялись методы ИК, а также дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия. Класс опасности (IV) для

© Обуздина М.В., Руш Е.А., 2024

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

отработанных сорбентов установлен методом биотестирования на тест-объектах *Daphnia magna Straus* и *Chlorella vulgaris Beijer*.

Ключевые слова: некондиционное цеолитовое сырье, сточные воды, нефтепродукты, ионы тяжелых металлов

Благодарности и финансирование. Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Иркутского государственного университета путей сообщения (№ АААА-А17-117050310027-5).

Вклад авторов. *Обуздина М.В.* – концептуализация исследований, сбор данных и их интерпретация; *Рущ Е.А.* – концептуализация исследований, критический анализ текста.

История статьи: поступила в редакцию 10.06.2023; доработана после рецензирования 12.11.2023; принята к публикации 15.01.2024.


Для цитирования: *Обуздина М.В., Рущ Е.А.* Модификация свойств некондиционного цеолитового сырья месторождений Восточного Забайкалья с целью получения эффективных сорбентов для очистки сточных вод // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2024. Т. 32. № 3. С. 286–293. <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2024-32-3-286-293>

Modification of the properties of nonconforming zeolite raw materials from deposits in Eastern Transbaikalia in order to obtain effective sorbents for wastewater treatment

Marina V. Obuzdina¹, Elena A. Rush²

¹ State University of Education, Mytishchi, Russia

² Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russia

 obuzdina_mv@mail.ru

Abstract. The article presents the results of investigation of various modifications based on nonconforming zeolite raw materials rocks of the Holinsky deposit with a low clinoptilolite content (50–55%), which substantiates the feasibility of their involvement in the production of sorbents effective for wastewater treatment from oil products and heavy metal ions. Various methods of modifying zeolites have been studied: with high-silicon compounds (hexamethyldisilazane and tetraethoxysilane), as well as with a sulfur polymer based on by-products of the production of epichlorohydrin. The investigation of microstructures of obtained samples was carried out using scanning electron spectroscopy (SEM), X-ray phase analysis (XPA) using powder X-ray diffractometry. The fixation of modifiers on the zeolite surface has been proven by IR spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The sorption of heavy metal ions such as nickel and zinc on modified zeolites has been proven by IR, EDS, and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). To prove the sorption of oil products, IR methods were used, as well as differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Class of hazard (IV) for spent sorbents was established by biotesting using *Daphnia magna Straus* and *Chlorella vulgaris Beijer*.

Keywords: nonconforming zeolite raw materials, wastewater, oil products, ions of heavy metals

Acknowledgements and Funding. The work was carried out the support of the research work of Irkutsk State Transport University No AAAA-A17-117050310027-5.

Authors' contribution. *Obuzdina M.V.* – conceptualization of research, data collection and interpretation; *Rush E.A.* – conceptualization of research, critical analysis of the test.

Article history: received 10.06.2023; revised 12.11.2023; accepted 15.01.2024.

For citation: Obuzdina MV, Rush EA. Modification of the properties of nonconforming zeolite raw materials from deposits in Eastern Transbaikalia in order to obtain effective sorbents for wastewater treatment. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*. 2024;32(3):286–293. <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2024-32-3-286-293>

Введение

Предприятия горного производства являются крупнейшими потребителями минеральных ресурсов, большое количество образующихся отходов оказывают негативное влияние на все аспекты окружающей среды: атмосферу, гидросферу, литосферу. При разработке месторождения полезных ископаемых одновременно с полезными компонентами извлекается существенное количество пустых или некондиционных пород, которые складываются открытым способом на прилегающей территории, являясь объектами негативного воздействия на экосистемы района размещения [1; 2].

В горной промышленности кондиционным цеолитовым сырьем считаются туфы с содержанием клиноптилолита (КПТ) от 70 % и более. В этом случае их можно использовать в медицине, сельском хозяйстве, для производства теплоизоляционных материалов и т.д. Большая часть цеолитовых туфов Холинского месторождения Восточного Забайкалья имеет недостаточное содержание клиноптилолита (50–55 %), что обосновывает целесообразность вовлечения данного сырья в производство иных видов продукции [3].

Целью исследования – изучение состава и свойств некондиционных цеолитсодержащих пород клиноптилолитового типа Холинского месторождения (НЦП) для производства сорбционных материалов, эффективных в отношении извлечения ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из промышленных сточных вод предприятий железнодорожного транспорта и горно-металлургического комплекса.

Материалы и методы

НЦП относятся к слоистым силикатам с кристаллической решеткой в форме тетраэдров $[Al, Si]O_4$, которые упакованы довольно рыхло. Пустоты между ними заполнены водой, которую можно удалять и далее замещать различными загрязняющими веществами из сточных вод [4].

Природные цеолиты, как микропористые сорбенты, характеризуются такими физическими параметрами, как истинная и кажущаяся плотности, насыпная плотность и пористость. Размер микропор цеолитов 5–15 Å позволяет сорбировать нефтепродукты (2–30 Å) за счет развитой удельной поверхности и ионы тяжелых металлов, так как, например, радиус атома Ni

равен 124 пм, Cu – 126 пм, Zn – 138 пм, Fe – 126 пм, Cr – 130 пм (1 пикометр = 0,01 Å).

Текстурно-геометрические характеристики НЦП, отображающих высокую пористость, – 40,87 % при среднем радиусе пор (по объему) – 0,362 мкм и поверхности микропор – 6,21 мкм. Насыпная плотность 1006–779 кг/м³. Размеры входных окон (3–13) Å. Диаметры пор не превышают 10 Å [5].

В качестве модификаторов для улучшения адсорбционных характеристик НЦП предложены высококремнийорганические соединения [(СН₃)₃Si⁻]₂NH гексаметилдисилазан (ЦКГс) и (С₂Н₅О)₄Si тетраэтоксисилан (ЦКтс), которые способствуют гидрофобизации поверхности. Рекомендуются предварительный обжиг образцов при 350 °С для удаления воды, координационно связанной с обменными катионами и с кислородным каркасом и высвобождением микрокапилляров, что способствует увеличению пористости образцов. Также в качестве модификатора предложен серный полимер на основе 1,2,3-трихлорпропана, являющегося отходом производства эпихлоргидрина (ЦКсер). Данный вид модификации также приводит к частичной гидрофобизации поверхности, что улучшает сорбционные свойства исходных НЦП. Кроме того, при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов образуются нерастворимые сульфиды.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 1), НЦП имеют следующий фазовый состав: КПТ → Са-На полевой шпат (плаггиоклаз) → смектиты → α-кварц. Согласно РФА, содержание КПТ в туфе составляет 52 мас. %.

Полученные на основе рентгенофазового анализа ЦКсер на дифрактометре ДРОН 3.0 (рис. 1) результаты свидетельствуют о том, что НЦП относятся к группам КПТ (52 мас. %) и гейландита. Фазовый состав характеризуется присутствием КПТNa₆[(AlO₂)₆•(SiO₂)₄₀]•24H₂O (9,02; 7,93; 6,81; 5,12; 4,24; 7,01; 3,42; 2,97; 2,79 Å), плаггиоклаза (Са, На)(Al, Si) AlSi₂O₈ (5,25; 3,59; 2,77; 2,43 Å) и кварца SiO₂ (4,24; 3,17 Å). Модификация предлагаемыми способами не вызывает существенных изменений исходного фазового состава НЦП, что обосновывает возможность циклов «сорбция – десорбция» до 6–7 раз.

Микроструктура образцов изучена методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа с применением порошковой рентгеновской дифрактометрии. Характер закрепления модификаторов на поверхности цеолита изучен ИК-спектроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для доказательства сорбции нефтепродуктов применялись методы ИК, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия [6].

со структурной решеткой, закрепляясь на поверхности сорбента или в полостях, образуются связи Ме-ОН. При адсорбции нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов наблюдается смещение некоторых полос поглощения в высокочастотные области [8].

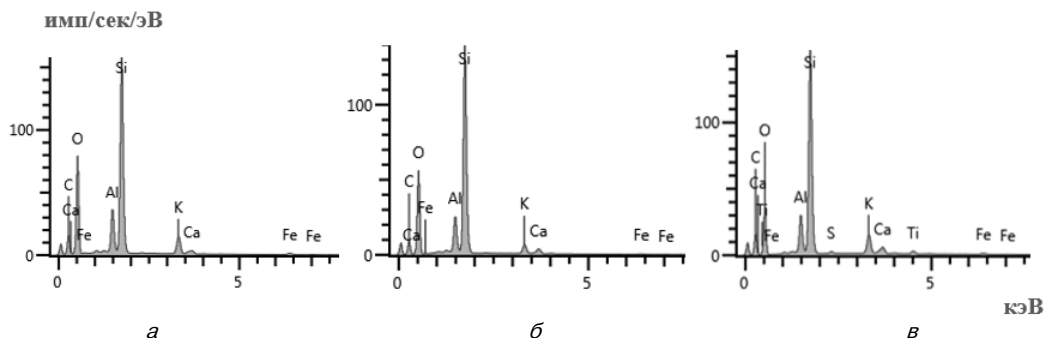


Рис. 2. Энергодисперсионные рентгеновские спектры: ЦКГс (а), ЦКТС (б), ЦКсер (в)
Источник: составлено авторами.

Таблица 1. Результаты элементного анализа для образцов ЦКГс, ЦКТС, ЦКсер

Адсорбент	Элементы							
	O	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
ЦКГс	49,41	7,76	35,81	–	5,04	0,94	–	1,05
ЦКТС	50,64	6,56	38,20	–	2,63	1,57	–	0,41
ЦКсер	49,06	6,5	34,87	0,51	5,19	1,87	1,17	0,83
	Al₂O₃		SiO₂	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	FeO
ЦКГс	14,67		76,6	–	6,07	1,31	–	1,35
ЦКТС	12,40		81,72	–	3,17	2,19	–	0,53
ЦКсер	12,25		74,63	1,23	6,28	2,59	1,93	1,07

Источник: составлено авторами.

В продолжение исследований методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 7600 Duo адсорбция и десорбция Ni²⁺, Zn²⁺ сорбентом ЦКГс (табл. 2). Данные табл. 2 свидетельствуют о высокой сорбционной активности изученного образца по отношению к ионам тяжелых металлов.

Проводился синхронный термический анализ ЦКГс и ЦКТС после адсорбции нефтепродуктов на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН (рис. 3).

На термограммах всех образцов на ТГ-кривой наблюдается плавный, без выраженных ступеней, ход потери массы, связанный с дегидратацией цеолитов, который характерен для некондиционных цеолитоподобных пород Холинского месторождения [9].

На ДТГ-кривой наблюдается эндотермический пик, связанный с выходом воды из пробы на начальном этапе нагревания, который характеризуется эндопиком при 134,2 °С. Второй менее выраженный эндопик с экстремумом при 475,5 °С связан с выходом гидроксильной воды. На ДСК-кривой эндопик при 180 °С характеризует скорость потери массы, связанной с выходом нефтепродуктов.

Таблица 2. Результаты определения содержания элементов в образцах ЦК_{Гс} после адсорбции и десорбции Ni²⁺, Zn²⁺ (г/т) методом ИСП-АЭС

Ионы	ЦК _{Гс}	Ba	Cr	Cu	Li	Sc	Sr	V	Ni	Zn
Ni ²⁺	После адсорбции	111,4	1,83	11,12	6,17	1,5	47,5	2,93	397	–
	После десорбции	93,2	1,24	4,9	5,5	1,3	39	2,8	72	–
Zn ²⁺	После адсорбции	163,3	4,11	3,42	8,2	1,6	54,6	2,4	–	482
	После десорбции	58,52	0,342	1,664	4,73	1,1	23,9	1,4	–	166

Источник: составлено авторами.

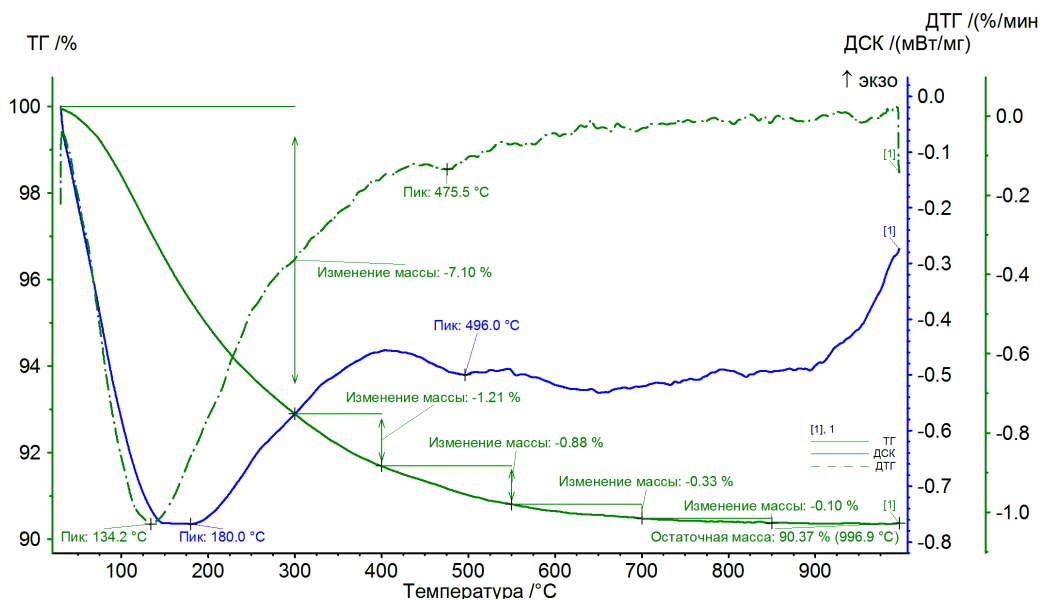


Рис. 3. Термограмма ЦК_{Гс} после адсорбции нефтепродуктов
Источник: составлено авторами.

Выводы

Предложен комплексный подход утилизации некондиционного цеолитового сырья клиноптилолитового типа в различные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов: ЦК_{Гс}, ЦК_{Тс}, ЦК_{Сср}. Различными методами анализа доказано закрепление модификаторов на поверхности адсорбентов.

Закрепление модификаторов на поверхности цеолита доказано методами ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой доказали сорбцию ионов тяжелых металлов на модифицированных цеолитах. По ИК-спектрам, термограммам отображается адсорбция нефтепродуктов на ЦК_{Гс}, ЦК_{Тс}.

Список литературы

- [1] Комащенко В.И., Голик В.И., Дребенштедт К.К. Влияние деятельности геологоразведочной и горнодобывающей промышленности на окружающую среду. М.: Издательство КДУ, 2010. 356 с.

- [2] *Teckentrup L., Kramer-Schadt S., Jeltsch F.* The risk of ignoring fear: underestimating the effects of habitat loss and fragmentation on biodiversity // *Landscape Ecology*, 2019. Vol. 34. Issue 12. P. 2851–2868.
- [3] *Хатькова А.Н., Размахнин К.К.* Цеолитсодержащие породы Восточного Забайкалья: новые технологии переработки // *Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН*, 2016. № 1. С. 30–33.
- [4] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1987. 125 с.
- [5] *Челищев Н.Ф.* Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
- [6] *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир-Арт. 2003. 688 с.
- [7] *Обуздина М.В., Руш Е.А.* Изучение особенностей взаимодействия компонентов-загрязнителей промышленных сточных вод с модифицированными цеолитами по результатам комплексных физико-химических исследований. // *Экология и промышленность России*, 2021. Т. 25, № 3. С. 36–40.
- [8] *Бёккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 847 с.
- [9] *Юсупов Т.С., Шумская Л.Г.* Механохимические процессы в цеолит-фосфатных системах // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2007. Т. 15. № 2. С. 229–234.

Сведения об авторах:

Обуздина Марина Владимировна, кандидат технических наук, доцент, директор научно-образовательного центра факультета безопасности жизнедеятельности, Государственный университет просвещения, Российская Федерация, 141014, Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24. ORCID: 0000-0002-4956-0063. SPIN-код: 2400-3128, AuthorID: 683365. E-mail: obuzdina_mv@mail.ru

Руш Елена Анатольевна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Техносферная безопасность», Иркутский государственный университет путей сообщения, Российская Федерация, 664074, Иркутск, ул. Чернышевского, д. 15. SPIN-код: 7207-1065, AuthorID: 424318. E-mail: lrush@mail.ru