

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ $Ni(II)$ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шаяхметова В.А., магистрант

Научный руководитель Габдрахманова Г.Н.

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ, Казань

Кислотная активация цеолитсодержащей породы вызывает декатионирование, деалюминирование и рост поверхности, усиливая сорбцию $Ni(II)$. Фотометрия позволила определить остаточный никель и параметры равновесия, подтверждая ионообменный и комплексообразующий механизмы связывания металла.

Ключевые слова: цеолитсодержащая порода, Татарско-Шатрашанское месторождение, кислотная активация, адсорбционная емкость, ионы никеля, фотометрия.

Загрязнение водных экосистем ионами тяжелых металлов является серьезной экологической проблемой. Ионы Ni^{2+} обладают высокой токсичностью и канцерогенным действием и примерно вдвое токсичнее их комплексных форм. ПДК растворимых форм никеля в рыбохозяйственных водах составляет $0,01 \text{ мг/дм}^3$, однако промышленные источники (гальваника, производство синтетического каучука, никелевые обогатительные фабрики и сжигание топлива) часто приводят к превышениям [1].

Актуальна разработка методов очистки сточных вод, среди которых перспективно использование природных цеолитов — водных алюмосиликатов с каркасной структурой, обеспечивающей высокие ионообменные и адсорбционные свойства [2, 3].

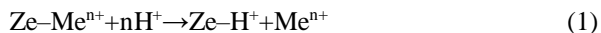
Крупным источником является Татарско-Шатрашанское месторождение (Республика Татарстан), где основным цеолитом выступает клиноптилолит ($\geq 15\%$), а также присутствуют сопутствующие минералы, формирующие его физико-химические свойства [4].

Наличие примесей (карбонаты, оксиды железа, органика) снижает сорбционную активность природных цеолитов [5]. Для ее повышения применяют кислотную активацию, удаляющую примеси и заменяющую катионы Ca^{2+} и Na^+ на H^+ , что увеличивает число активных центров. Комплексная обработка существенно улучшает сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов [6, 7].

В работе использован образец породы Татарско-Шатрашанского месторождения, измельченный до фракции 0,2–0,8 мм [4]. Такой размер обеспечивает оптимальный баланс между развитой поверхностью и гидравлическим сопротивлением.

Активацию проводили 10% раствором соляной кислоты, приготовленной из кислоты марки «х.ч.» (ГОСТ 3118-77) с исходной массовой долей HCl 38% и плотностью 1,19 г/см³. Навеску термически обработанной (для удаления органических примесей и поровой воды [5]) породы помещали в 50 мл активирующего раствора на 6 часов. После обработки раствор кислоты сливали, а образец многократно промывали дистиллированной водой на бумажном фильтре до нейтральной реакции промывных вод. Высушку проводили при 105°C в течение 2 часов в сушильном шкафу. Предварительная термическая обработка и последующая кислотная активация обеспечивают удаление из цеолитсодержащей породы оксидов, гидроксидов и карбонатов кальция, оксидов железа, а также способствуют декатионированию — замене щелочных и щелочноземельных катионов на H⁺, что, как отмечено в литературе [6, 7], повышает удельную адсорбционную поверхность и сорбционную активность материала.

Кислотная активация цеолитсодержащих материалов сопровождается рядом взаимосвязанных ионно-обменных и структурных процессов, определяющих формирование сорбционных свойств. Одним из ключевых механизмов является декатионирование, представляющее собой замещение обменных катионов цеолита на протоны водородных ионов. Данный процесс может быть описан уравнением:



где Ze — цеолитная матрица, Meⁿ⁺ — обменные катионы (Ca²⁺, Na⁺, K⁺).

В результате замещения формируются протонные кислотные центры, участвующие в координации ионов металлов. Одновременно растворяются карбонатные и оксидные фазы, повышая доступность микропор. Кислотная обработка вызывает частичное деалюминирование и рост отношения Si/Al, что перераспределяет отрицательный заряд и создаёт координационно-ненасыщенные центры, усиливающие сорбцию. Формируется гетерогенная поверхность с ионообменными позициями, центрами Бренстеда и участками комплексообразования, что повышает сорбционную способность.

Модельные растворы готовили из стандартного раствора соли никеля (5 мг/л). В статике — 50 мл раствора на 0,5 г сорбента, в динамике — порции по 10 мл при той же концентрации. Концентрацию Ni²⁺ определяли фотометрически с диметилглиоксимом (РД 52.24.494-2006) при длине волны максимума поглощения комплекса. Градуировку строили по растворам 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 и 10,0 мг/л.

Эффективность сорбции E_s (в %) вычисляли по формуле:

$$E_s = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация металла в растворе (мг/л), C_e – конечная концентрация металла в растворе после адсорбции на сорбенте (мг/л).

Адсорбционную емкость A_e (мг/г) определяли из соотношения:

$$A_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (3)$$

где A_e – адсорбционная емкость адсорбента (мг/г), C_0 – начальная концентрация металла в растворе (мг/л), C_e – конечная концентрация металла в растворе после адсорбции на сорбенте (мг/л), V – объем раствора (л), m – масса адсорбента (г).

Сорбционный процесс в системе «раствор – твердая фаза» в статических условиях описывается установлением равновесия между концентрацией вещества в жидкой фазе и количеством, удерживаемым на поверхности сорбента. Равновесное состояние характеризуется распределением вещества между фазами, которое может быть описано через коэффициент распределения:

$$K_d = \frac{A_e}{C_e} \quad (4)$$

где A_e – равновесная адсорбционная емкость, C_e – равновесная концентрация в растворе.

Физический смысл данного параметра заключается в оценке сродства сорбента к извлекаемому компоненту: чем выше значение K_d , тем более эффективно происходит извлечение вещества из раствора.

Для количественного определения остаточной концентрации никеля в растворах после сорбции была построена градуировочная зависимость в соответствии с требованиями РД 52.24.494-2006 [8]. Измеренные значения оптической плотности для стандартных растворов никеля представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Калибровочные данные для определения никеля фотометрическим методом (диметилглиоксим)

C , мг/л	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
Оптическая плотность D	0,002	0,012	0,065	0,087	0,215

На рисунке 1 представлен градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация никеля».

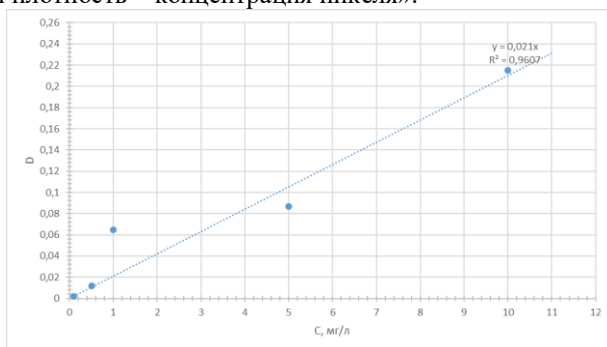


Рисунок 1 - Градуировочный график для определения никеля.

Для изучения полной адсорбционной емкости активированного сорбента по отношению к ионам никеля навеску массой 0,5 г помещали в стакан вместимостью 250 мл с 50 мл модельного раствора никеля с начальной концентрацией 5 мг/л. После завершения адсорбции (время контакта 6 часов, как указано в методике активации) измеряли оптическую плотность раствора, по градуировочному графику определяли равновесную концентрацию и рассчитывали основные сорбционные параметры. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты сорбции ионов никеля(II) активированным цеолитсодержащим сорбентом ($m = 0,5$ г, $V = 0,05$ л, $C_0 = 5,0$ мг/л)

Параметр	Значение
Оптическая плотность после сорбции D	0,032
Конечная концентрация C_e , мг/л (рассчитано по уравнению градуировки)	1,35
Эффективность сорбции E_s , %	73,0
Адсорбционная емкость A_e , мг/г	0,365

Количественные характеристики сорбции показывают изменение механизма взаимодействия Ni^{2+} с цеолитом после кислотной активации. В исходном образце преобладает ионообмен с участием Ca^{2+} и Na^+ , тогда как после обработки возрастает доля протонных центров, формирующихся при декатионировании.

Сорбция Ni^{2+} становится комбинированной и включает ионообмен и поверхностное комплексообразование с кислородсодержащими группами

каркаса. Энергетическая селективность определяется не только зарядом иона, но и его гидратированным радиусом (0,4–0,5 нм), сопоставимым с порами клиноптилолита. Дополнительно снижение конкуренции со стороны обменных катионов и частичное dealюминирование повышают доступность активных центров и сорбционную емкость.

Кислотная активация приводит к формированию протонных и координационно-ненасыщенных центров и переходу от преимущественно ионообменного к комбинированному механизму.

В статических условиях адсорбционная емкость составляет 0,365 мг/г при степени извлечения Ni^{2+} 73%. Эти результаты соответствуют кислотно-модифицированным клиноптилолитам и подтверждают рост эффективности за счет увеличения числа активных центров и снижения ионной конкуренции.

Литература

1. Брегг, Л. Кристаллическая структура цеолитов / Л. Брегг ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 320 с.
2. ГОСТ 3118-77. Кислота соляная. Технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1978. – 12 с.
3. Емельянова, М.С. Использование цеолитов в качестве молекулярных сит, обладающих адсорбционными свойствами / М.С. Емельянова, А.А. Кашапова, О.Р. Каратаев // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2017. – Т. 39. – С. 1891–1895.
4. РД 52.24.494-2006. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – Ростов-на-Дону : Гидрохимический институт, 2006. – 25 с.
5. Татарско-Шатрашанское месторождение // Татарская энциклопедия. – URL: <https://tatarica.org/ru/razdely/priroda/poleznye-iskopaemye/poleznye-iskopaemye/tatarsko-shatrashanskoe-mestorozhdenie> (дата обращения: 11.04.2026).
6. Тарасевич, Ю.И. Природные цеолиты в очистке воды / Ю.И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 1989. – 180 с.
7. Тунакова, Ю.А. Оптимизация способа активации цеолита для использования в качестве материала при очистке промышленных сточных вод от катионов металлов / Ю.А. Тунакова, В.С. Валиев, Г.Н. Габдрахманова // Ползуновский вестник. – 2024. – № 4. – С. 181–185. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.027.
8. Шаронова, И.Н. Влияние кислотной активации на структуру и сорбционные свойства природных цеолитов / И.Н. Шаронова, Д.В. Мартынов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 5. – С. 612–619.