

РОЗДІЛ III. ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: 10.25140/2411-5363-2021-4(26)-106-112

УДК 628.316.12:544.723.212

*Анна Іванченко¹, Олександр Сокол², Дмитро Єлатонцев³,
Костянтин Ляпка⁴, Олена Ревак⁵*

¹доктор технічних наук, професор-керівник секції хімічної технології неорганічних речовин
кафедри хімічних та біологічних технологій

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-1404-7278>

SCOPUS Author ID: 57190491014

²аспірант кафедри хімічних та біологічних технологій

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: sokola500@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-8570-1695>

³кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічних та біологічних технологій

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: sauron11652@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0003-1043-418X>

SCOPUS Author ID: 57192820218

⁴здобувач вищої освіти кафедри хімічних та біологічних технологій

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: kostya64288@gmail.com

⁵викладач вищої категорії Відокремленого структурного підрозділу «Технологічний фаховий коледж»

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: revak66@gmail.com

ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛОТНО АКТИВОВАНОГО ЦЕОЛІТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД БАРВНИКІВ

Запропоновано використовувати спосіб очищення сорбентами, модифікованими мінеральними кислотами HNO_3 , HCl , H_2PO_4 з метою підвищення поглинаючої здатності щодо водорозчинних барвників.

Охарактеризовано склад активованих сорбентів, експериментально проведено аналіз процесу очищення та нейтралізації барвників у водних системах за допомогою цеоліту Сокернянського родовища. Використано хімічну активацію, яка здійснювалась методом просочування. Перевірено ефективність використання кислотно активованих сорбентів для вилучення барвника метилового оранжевого.

Ключові слова: сорбент; хімічна активація; цеоліт; нітратна кислота; хлоридна кислота; ортофосфатна кислота; метод просочування; метиловий оранжевий.

Рис.: 5. Табл.: 1. Бібл.: 7.

Актуальність теми дослідження. Велика кількість стічних вод (рідких відходів) містить різноманітні барвники, які є токсичними та небезпечними для навколишнього середовища. До таких відходів слід віднести стічні води заводів, на яких ці барвники виготовляють, а також стоки фарбувальних цехів різних промислових підприємств, зокрема, харчової, текстильної, шкіряної, паперової та інших.

Шкідливі речовини разом зі стоками потрапляють у водойми, погіршуючи їхній санітарний стан та викликають необхідність спеціального глибокого очищення води перед її використанням для господарсько-побутових та промислових потреб [1].

Постановка проблеми. Особливістю очищення від барвників є те, що домішки не вилучаються з води механічно, не нейтралізуються під час біологічного очищення, не видаляються такими традиційними методами водоочищення, як відстоювання, коагуляція та флоатція. Це зумовлює введенням в комплексну технологічну схему водопідготовки стадії сорбційного доочищення. Здебільшого ця стадія є заключним етапом у технологічному процесі очищення води. Для очищення води адсорбцією дедалі більше застосовують невуглечеві сорбенти природного і штучного походження.

Використання цих сорбентів зумовлено достатньо високою їх адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Найважливішими представниками мінеральних природних сорбентів є цеоліти та глинисті матеріали. Вони досить поширені й різняться розмаїттям властивостей та сфер застосування. Природні сорбенти добувають безпосередньо поблизу місця використання, що постійно розширює межі їх застосування для очищення води [2].

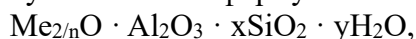
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Суттєвого покращення сорбційних характеристик природних сорбентів можна досягти, використовуючи різні методи хімічної активації, зокрема кислотної. Саме хімічна активація сорбентів допомагає підвищити технологію очистки та нейтралізації цих шкідливих поллютантів [2].

Активація сорбентів відбувається хімічними агентами, зазвичай кислотами, що супроводжується підвищенням питомої поверхні, обсягів і діаметрів пор, пористості та зниженням істинної щільності. Цей метод допомагає отримати високоякісні активні адсорбенти.

Структура пор здійснює значний вплив на такі функціональні властивості пористих тіл, як адсорбційна та фільтруюча здатність та дифузійна проникність.

Природні мінеральні сорбенти (цеолітові, крем'янисті й цеолітовмісні крем'янисті породи), завдяки своїм яскраво вираженим адсорбційним і іонообмінним властивостям, мають великі перспективи для використання в різних галузях хімічної промисловості, у справі охорони довкілля та здоров'я людини [3; 4].

Цеоліти кристалічні пористі алюмосилікати з каркасною структурою. Тривимірний класичний каркас цеоліту побудований з основних будівельних блоків – тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ та $[\text{AlO}_4]$, вершини яких з'єднані за допомогою елементів кисню. Негативний заряд тетраедрів компенсують катіони лужних і лужноземельних катіонів, розташованих у цеоліті. Склад будь-якого цеоліту може бути описаний формулою:



де n – валентність катіону лужного металу, x – молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y – число молей води.

У роботі охарактеризовано кислотну та термічну обробку цеоліту, активованого лугом. Спінені лужно-активовані цеолітні матеріали вивчено з погляду механічних і структурних властивостей як потенційних заміників бетону та інших будівельних матеріалів. Вони також мають цікаві текстурні та кислотні властивості, які роблять їх набагато кориснішими, особливо в хімічній промисловості [5]. Гранули цеоліту отримано шляхом його активації сумішшю гідроксиду калію та активатора силікату натрію з використанням H_2O_2 . Пінопластові гранули були модифіковані шляхом вилуговування мінеральними та органічними кислотами та прожарюванням. Результати показали, що основна структура кліноптилоліту залишається незмінною в матеріалі, який стабільний до 600°C після кислотного вилуговування. При двостадійному вилуговуванні питома поверхня збільшується до $350\text{ м}^2/\text{г}$ [5].

Праця [6] присвячена адсорбційній здатності цеоліту, активованого кислотою для вилучення метиленового синього з водних середовищ. Природний цеоліт активовано за допомогою соляної кислоти, а кінцевий продукт охарактеризовано за допомогою інфрачервоного перетворення Фур'є (FTIR), дифракції рентгенівських променів (XRD) та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Процес адсорбції проведено періодичним методом. Для визначення адсорбційної здатності Ac-Zeo досліджено параметри, такі як рН, час контакту та початкова концентрація барвника. У цьому дослідженні кінетичну адсорбцію оцінено з використанням моделі псевдодругого порядку і виявлено, що константи швидкості кінетичної адсорбції (k) і адсорбційна здатність у рівновазі становлять $0,187\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$ і $14,94\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно [6].

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Таким чином, дослідження активації природного цеоліту є перспективними та актуальними. Потребує наукового вирішення питання активації природного цеоліту, крім HCl , іншими неорганічними кислотами, зокрема, HNO_3 , H_3PO_4 та перевірка їх ефективності щодо вилучення з водного середовища барвника (метилового оранжевого) з метою встановлення його сорбційної здатності.

Кислотна активація природних мінеральних сорбентів здебільшого може бути здійснена двома способами: в режимі кипіння і методом просочування. Технологічно простим і ефективним вважають саме метод просочування.

Кислотна активація методом просочування відбувається за такою методикою. У термостійку колбу завантажують природний сорбент і розчин кислоти у співвідношеннях Т:Р від 1:1 до 1:10. Отриману суміш витримують при кімнатній температурі (20-22 °С) заданий час від (24 до 120 годин) при періодичному перемішуванні сорбенту. Потім сорбент промивають проточною водою до нейтральної реакції промивних вод і сушать при температурі 100-110 °С до повітряно-сухого стану. Оптимальні умови активації: концентрація кислоти – 7 %, час активації – 96 годин [7].

Метою статті є дослідження процесу адсорбційного вилучення барвників із модельних розчинів із використанням цеоліту звичайного та активованого нітратною, хлоридною та ортофосфатною кислотою.

Виклад основного матеріалу. Для проведення досліджень зібрано лабораторну установку кислотної активації цеоліту, як активатор використано 7 %-і розчини кислот (HNO_3 , HCl , H_3PO_4). Кислотна активація проводилась за такою методикою. У три термостійкі колби завантажували цеоліт, на який впливали 7 %-м розчином різних кислот (HNO_3 , HCl , H_3PO_4) у співвідношенні 1:2. Час активації тривав 4 доби при періодичному перемішуванні (рис. 1).



Рис. 1. Світлина активації цеоліту:

№ 1 – активований хлоридною кислотою;

№ 2 – активований ортофосфатною кислотою;

№ 3 – активований нітратною кислотою

Джерело: ророблено авторами.

Одразу ж після активації розчином кислот три зразки з активованим сорбентом промивали дистильованою водою до нейтральної реакції рН. Далі сорбент сушили спочатку на водяній бані до повітряно-сухого стану, а потім у сушильній шафі за температури 110 °С 3 години рис. 2.



Рис. 2. Кислотно-активований висушений сорбент

Джерело: ророблено авторами.

Схема лабораторної установки для активації природних мінеральних сорбентів показана на рис. 3.

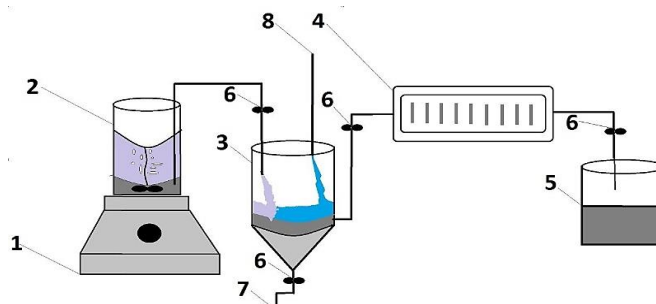


Рис. 3. Установка для активації природного мінерального сорбенту цеоліту:
 1 – магнітна мішалка; 2 – термостійка колба з розчином кислоти та цеолітом;
 3 – промивна установка з фільтром; 4 – сушильна шафа; 5 – збірник активованого сорбенту; 6 – запірний вентиль; 7 – трубопровід виведення фільтрату;
 8 – трубопровід подачі дистильованої води

Джерело: ророблено авторами.

Після активації проведено хімічний аналіз зразків природного та активованого цеоліту, який визначили методом рентгенівської флуоресценції, результати наведені в таблиці.

Таблиця

Хімічний склад цеоліту Сокернянського родовища (мас.%)

Сполука	Природний цеоліт	Кислотно активований цеоліт (HNO ₃)	Кислотно активований цеоліт (HCl)	Кислотно активований цеоліт (H ₃ PO ₄)
SiO ₂	66.80	84.2	88.20	79.90
Al ₂ O ₃	10.98	9.64	7.54	10.80
K ₂ O	4.23	2.93	1.55	5.18
Fe ₂ O ₃	1.97	1.33	1.10	1.06
CaO	4.23	0.79	0.71	1.19
Na ₂ O	0.22	0.36	0.23	0.55
MgO	0.65	0.43	0.34	0.46
TiO ₂	0.24	0.21	0.22	0.19

З результатів спостерігаємо, що концентрація компонентів змінюється і залежить від типу кислоти та має вирішальний вплив на отримані хімічні властивості модифікованих зразків.

Активація кислотами дозволяє видалити елементи зі структури цеоліту, звільнити та очистити мікро- і мезопори основної цеолітної матриці. Очищення пор приводить до збільшення пористості цеоліту та покращує його сорбційні властивості. Кислотна активація є найбільш вигідна процедура, яка видаляє супутні елементи (Al, K, Na, Ca, Mg, Fe) від структури та очищує пори мікропори та не призводить до руйнування структури цеоліту.

З аналізу зразків таблиці видно, що цеоліт, активований хлоридною кислотою, мав найкращі результати з вивільненням таких елементів, як Al, K, Na, Ca, Mg, Fe від структури.

Для проведення досліджень із вилученням барвника (метилового оранжевого) з модельних розчинів зібрана лабораторна установка адсорбційного очищення стічних вод, на якій проведено серію випробувань звичайного цеоліту та цеоліту, активованого 7 %-ю нітратною, хлоридною та ортофосфорною кислотою, з метою виявлення найефективнішого адсорбенту та технологічних параметрів для його промислового впровадження. Схема лабораторної установки адсорбційної переробки показана на (рис. 4).

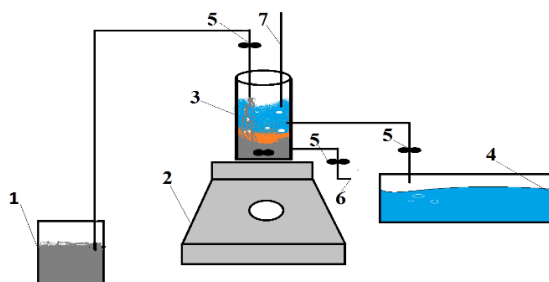


Рис. 4. Схема лабораторної установки адсорбційної очистки стічних вод:
1 – ємність з активованим сорбентом; 2 – магнітна мішалка; 3 – термостійка колба із забрудненою водою та адсорбентом; 4 – ємність очищеної води; 5 – запірний вентиль;
6 – трубопровід виведення відпрацьованого сорбенту на утилізацію;
7 – трубопровід подачі забрудненої води

Джерло: розроблено авторами.

Витрата цеоліту всіх зразків становила 4 г/дм^3 . Для проведення експерименту у 4 колби відібрали по 100 мл барвника метилового оранжевого. До 1-го зразка додавали звичайний цеоліт цеоліту 4 г/дм^3 , у 2, 3 та 4-й – активований нітратною, хлоридною та ортофосфатною кислотою відповідно. Отримані розчини перемішували за допомогою магнітних мішалок та відбирали проби по 0,5 мл із кожного зразка кожні 6 год протягом однієї доби для визначення, з якою швидкістю сорбент поглине барвник та як знижується концентрація. Вміст метил-оранжевого в очищеній стічній воді визначали фотометричним методом.

На рис. 5 показані результати досліджень, а саме експериментальні криві залежності концентрації метил-оранжевого від часу в інтервалі 6–24 год.

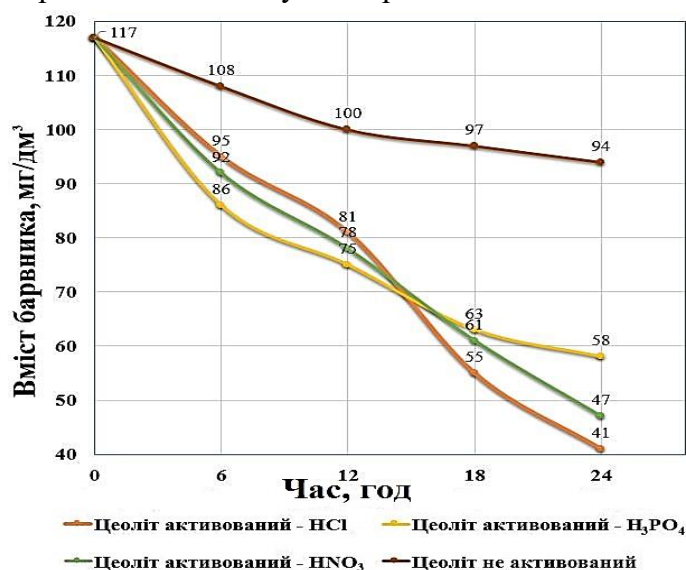


Рис. 5. Залежність залишкової концентрації метилового оранжевого від часу
Джерло: розроблено авторами.

На рис. 5 видно, що при витраті сорбенту 4 г/дм^3 після 6 год контактування за використання звичайного цеоліту вміст барвника знижується з 117 до 108 мг/дм^3 ; активованого хлоридною кислотою цеоліту – до 95 мг/дм^3 ; активованого нітратною кислотою – до 92 мг/дм^3 ; активованого ортофосфатною кислотою – до 86 мг/дм^3 .

Зі збільшенням часу контактування до 24 год залишкова концентрація барвника наступна: цеоліт – 94 мг/дм^3 , активований хлоридною кислотою цеоліт – до 41 мг/дм^3 ; активований нітратною кислотою цеоліт – до 47 мг/дм^3 ; активований ортофосфатною кислотою цеоліт – до 58 мг/дм^3 . Найефективнішим щодо вилучення барвника метил-

оранжевого виявився активований хлоридною кислотою цеоліт. Під час кислотної активації відбувається декатайонування сорбенту, руйнування зв'язків Si-O-Al в суміжних тетраедрах, утворення водневих форм та нових активних центрів.

Висновки. Створено лабораторні установки хімічної активації природного мінерального сорбенту цеоліту та адсорбційної очистки стічних вод. Підібрано простий і ефективний спосіб активації, а саме метод просочування. Виявлено, що завдяки кислотній активації відбувається вивільнення іонів Al, K, Na, Ca, Mg, Fe, які звільняють мікро- і мезопори в сорбенті, що призводить до збільшення його пористості та покращує його сорбційні властивості. Хімічний склад активованого цеоліту визначено методом рентгенівської флуоресценції. Використання модифікованих цеолітів у кількості 4 г/дм³ у сорбційних технологіях, забезпечує очищення стічних вод від барвника (метилового оранжевого). Встановлено залежності процесу вилучення барвника з модельних розчинів із застосуванням цеоліту звичайного і кислотно активованого. Рекомендовано застосовувати природний адсорбент цеоліт активований хлоридною кислотою дозою 4 г/дм³ з часом контактування 24 год, за цих технологічних параметрів, вміст барвника зменшується з 117 до 41 мг/дм³. Отримані результати дають змогу значно розширити знання про сфери застосування природних сорбентів у різних технологічних процесах.

Список використаних джерел

1. Локальная очистка сточных вод от красителей / В. И. Александров, А. А. Захарова, Н. Е. Кручинина, Л. Т. Бахшиева, В. С. Салтыкова // *Дизайн и технологии*. – 2014. – № 40. – С. 42-46.
2. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment / Wang S., Li H., Xie S., Liu S., Xu L. // *Chemosphere*. – 2006. – Т. 65, № 1. – С. 82-87.
3. Wang, S. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater / S. Wang, H. Li, L. Xu // *Journal of colloid and interface science*. – 2006. – Vol. 295; № 1. – Pp. 71-78.
4. Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater / K. Y. Hor et al. // *Journal of cleaner production*. – 2016. – Vol. 118. – Pp. 197-209.
5. Modified alkali activated zeolite foams with improved textural and mechanical properties / K. Hrachovcová K., Tišler Z., Svobodová E., Šafář J. // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10; № 5. – Pp. 483-490.
6. Preparation, characterization and methylene blue dye adsorption ability of acid activated-natural zeolite / O. A. Saputra, M. D. Prameswari, V. T. D. Kinanti, O. D. Mayasari, Y. D. Sutarni, K. Apriany, W. W. Lestari // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 172, № 1. – Pp. 012039.
7. Mahmoodi N. M. Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: Synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater / N. M. Mahmoodi, M. H. Saffar-Dastgerdi // *Microchemical Journal*. – 2019. – Vol. 145. – Pp. 74-83.

References

1. Alexandrov, V.I., Zakharova, A.A., Kruchinina, N.E., Bakhshieva, L.T., & Saltykova, V.S. (2014). Lokalnaia ochystka stochnykh vod ot krasitelei [Local wastewater treatment from dyes]. *Dyzain i tekhnologii – Design and technology*, (40), 42–46.
2. Wang, S., Li, H., Xie, S., Liu, S., & Xu, L. (2006). Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, 65(1), 82–87.
3. Wang, S., Li, H., & Xu, L. (2006). Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 71–78.
4. Hor, K.Y., Chee, J.M.C., Chong, M.N., Jin, B., Saint, C., Poh, P.E., & Aryal, R. (2016). Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of cleaner production*, 118, 197–209.
5. Hrachovcová, K., Tišler, Z., Svobodová, E., & Šafář, J. (2020). Modified alkali activated zeolite foams with improved textural and mechanical properties. *Minerals*, 10(5), 483–490.

6. Saputra, O.A., Prameswari, M.D., Kinanti, V.T.D., Mayasari, O.D., Sutarni, Y.D., Apriany, K., & Lestari, W.W. (2017). Preparation, characterization and methylene blue dye adsorption ability of acid activated-natural zeolite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 172(1), 012039.

7. Mahmoodi, N.M., & Saffar-Dastgerdi, M.H. (2019). Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: Synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater. *Microchemical Journal*, 145, 74–83.

Отримано 03.12.2021

UDC 628.316.12:544.723.212

**Anna Ivanchenko¹, Oleksandr Sokol², Dmytro Yelantsev³,
Konstantin Lyapka⁴, Olena Revak⁵**

¹Doctor of Engineering Sciences, Head Professor of the Section of Chemical Technology of Inorganic Substances of the Department of Chemical and Biological Technologies
Dniprovsky State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-1404-7278>
SCOPUS Author ID: 57190491014

²Graduate Student of the Department of Chemical and Biological Technologies
Dniprovsk State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: sokola500@gmail.com. **ORCID id:** <https://orcid.org/0000-0002-8570-1695>

³PhD in Engineering Sciences,
Associate Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies
Dniprovsky State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: sauron11652@gmail.com. **ORCID id:** <https://orcid.org/0000-0003-1043-418X>
SCOPUS Author ID: 57192820218

⁴Undergraduate Student of the Department of Chemical and Biological Technologies
Dniprovsk State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: kostya64288@gmail.com

⁵Teacher of the Highest Category of the Separate Structural Subdivision «Technological Professional College»
Dniprovsk State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: revak66@gmail.com

APPLICATION OF ACID-ACTIVATED ZEOLITE IN DYES WASTEWATER PURIFICATION TECHNOLOGIES

The work aims to study the process of activation of natural zeolite by inorganic acids, in particular, HNO₃ and H₃PO₄ to verify their effectiveness when extracting dyes from aqueous media in batch mode.

It is proposed to use the method of purification with sorbents modified with mineral acids nitric, hydrochloric, and orthophosphate to increase the absorption capacity concerning water-soluble dyes. The analysis of the process of purification and neutralization of dyes in water systems with the help of zeolite of the Sokernyanskoye deposit was carried out experimentally.

Chemical activation, which was carried out by the impregnation method, was used to improve the sorption properties. Samples of chemically activated zeolite were obtained. Due to acid activation, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe ions are released, which release micro- and mesopores in the sorbent, which increases its porosity and improves sorption properties. The composition of activated natural mineral zeolite with HNO₃, HCl, H₃PO₄ acids were characterized. The chemical composition of activated zeolite was determined by X-ray fluorescence.

The efficiency of acid-activated zeolite for the extraction of dyes from wastewater was tested. The dependences of the dye extraction process from model solutions using ordinary and acid-activated zeolite have been established. The dye content in the treated wastewater was determined by the photometric method. The kinetic regularities of the dye adsorption process during contact of natural and activated zeolite samples in the time interval every 6 h for 24 h have been established. It was found that the concentration of pollutants varies and depends on the type of acid and has a decisive influence on the obtained chemical properties of the modified samples.

It is recommended to use zeolite activated with hydrochloric acid as a natural adsorbent at a dose of 4 g/dm³ with a contact time of 24 hours. According to these technological parameters, the dye content in water decreases from 117 mg/dm³ to 41 mg/dm³.

The obtained results allow to significantly expand the knowledge about the areas of application of natural sorbents in various technological processes.

Keywords: sorbent; chemical activation; zeolite; nitric acid; hydrochloric acid; orthophosphate acid; impregnation method; methyl orange.

Fig.: 5. Table: 1. References: 7.