

УДК 628.386 © Е.С. Михайлова, А.К. Горелкина✉,  
И.В. Тимощук, С.А. Семенова, 2024

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,  
650000, г. Кемерово, Россия  
✉ e-mail: alengora@yandex.ru

UDC 628.386 © E.S. Mikhaylova, A.K. Gorelkina✉,  
I.V. Timoshchuk, S.A. Semenova, 2024

Kemerovo State University, Kemerovo, 650000, Russian Federation  
✉ e-mail: alengora@yandex.ru

# Исследование динамики извлечения катионов металлов алюмосиликатами\*

## Investigation of aluminosilicate metal cations extraction dynamics

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-11S-53-57>

В статье исследуется направление динамики процесса извлечения катионов из водных сред сорбентом. Время работы фильтрующего слоя до проскока для катионов различное, что обусловлено типом взаимодействия катионов с поверхностью и функциональными кислородсодержащими группами на поверхности углерода. Отмечено влияние на химию поверхности сорбента катионов металлов. Изучено влияние высоты слоя на эффективность извлечения катионов при постоянной скорости потока. Показано, что уменьшение скорости потока раствора через фильтр способствует увеличению динамической адсорбционной емкости.

**Ключевые слова:** сорбция, динамика, алюмосиликаты, катионы металлов.

**Для цитирования:** Исследование динамики извлечения катионов металлов алюмосиликатами / Е.С. Михайлова, А.К. Горелкина, И.В. Тимощук и др. // Уголь. 2024;(11S):53-57. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-11S-53-57.

### Abstract

The direction of research into the dynamics of the process of extracting cations from aqueous media with a sorbent, the structure and chemistry of the surface of which was also the subject of study. The operating time of the filter layer before breakthrough is different for

\* Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 № 1144-р, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № соглашения 075-15-2022-1201 от 30.09.2022.

### МИХАЙЛОВА Е.С.

Канд. хим. наук, доцент кафедры техносферной безопасности Института инженерных технологий, директор института НБКС технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: e\_s\_mihaylova@mail.ru

### ГОРЕЛКИНА А.К.

Доктор техн. наук, профессор кафедры техносферной безопасности Института инженерных технологий ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: alengora@yandex.ru

### ТИМОЩУК И.В.

Доктор техн. наук, профессор кафедры техносферной безопасности Института инженерных технологий ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: irina\_190978@mail.ru

### СЕМЕНОВА С.А.

Канд. хим. наук, внештатный научный сотрудник Управления по реализации КНТП ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: semlight@mail.ru



НОЦ  
КУЗБАСС –  
ДОНБАСС

Научно-образовательный  
центр «Кузбасс-Донбасс»

cations, which is due to the type of interaction of cations with the surface and functional oxygen-containing groups on the carbon surface. The influence of metal cations on the chemistry of the sorbent surface was noted. The effect of layer height on the efficiency of cation extraction at a constant flow rate was studied. It has been shown that reducing the solution flow rate through the filter helps to increase the dynamic adsorption capacity.

**Keywords**

Sorption, dynamics, aluminosilicates, metal cations.

**Acknowledgements**

The research is conducted as part of the comprehensive scientific and technical program of a complete innovative cycle “Development and implementation of a complex of technologies in the fields of exploration and extraction of minerals, ensuring of industrial safety, bioremediation, creation of new products of deep processing of coal raw materials with consecutive amelioration of ecological impact on the environment and risks to human life”, approved by the Decree of the Government of the Russian Federation from 11.05.2022 No 1144-r, with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation agreement No. 075-15-2022- 1201 dated 30.09.2022.

**For citation**

Mikhaylova E.S., Gorelkina A.K., Timoshchuk I.V., Semenova S.A. Investigation of aluminosilicate metal cations extraction dynamics. *Ugol'*. 2024;(115):53-57. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-115-53-57.

**ВВЕДЕНИЕ**

Острота проблемы охраны и рационального использования водных ресурсов привлекает к себе все большее внимание, это связано с их ограниченностью, а иногда и дефицитом пресной воды при растущей потребности в ней в условиях интенсивного промышленного использования. Высокий риск снижения санитарных условий водных объектов обусловлен их промышленным загрязнением. Производственные стоки сложные по своему составу и требуют глубокой очистки, что определяется и чрезвычайно высокими требованиями к качеству вод поверхностных водных объектов рыбохозяйственного значения в России, предприятия находятся в ситуации необходимости очистки вод практически до уровня дистиллированной воды [1, 2].

Разработка технологического процесса, выбор основных методов, положенных в основу технологии очистки воды – это задача на текущем уровне развития технологий, серьезный вызов для промышленности, который имеет наукоемкий подход к решению данной проблемы. Среди соединений постоянно присутствующих в стоках угольных предприятий нужно отметить катионы металлов, насыщение которыми происходит в результате вымывания из вскрышных пород. Железо и марганец являются наиболее часто обнаруживаемыми соединениями в концентрациях, значительно превышающих ПДК. Достигнуть уровня ПДК этих соединений в сбрасываемых сточных водах можно с применением эффективной очистки, в основе которой могут быть использованы физико-химические процессы.

Сорбционное извлечение – один из методов, применение которого целесообразно для очистки различных водных сред от широкого спектра соединений. Применение метода адсорбции основывается на научных исследованиях процесса в статических, кинетических и динамических условиях [3]. Извлечение в динамических условиях – это важнейший заключительный этап исследований при разработке технологических процессов, в основе которых лежит сорбционная элиминация загрязнителей, что связано с реализацией непрерывного процесса очистки в промышленных условиях [4].

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Аналитическое изучение извлечения ЗВ в динамических условиях сорбционными материалами проводили в следующих условиях: высота колонны – 0,5 м, радиус –  $7,5 \cdot 10^{-4}$  м, скоростной режим потока очищаемого раствора – 3,8 и 5 см<sup>3</sup>/мин.

Объектом исследования был выбран фильтрующий материал МС (каталитический алюмосиликатный сорбент) – гранулированный пористый фильтрующий материал, выполненный на основе силикатов щелочных и щелочноземельных металлов, не обработан дополнительно химически активными покрытиями на основе марганца или иного каталитически активного металла, что исключает вероятность отказа в работе при истощении или смыве данных поверхностей.

Структурные характеристики и активные группы на поверхности углерода данного адсорбента приведены в таблице.

**Характеристики сорбента марки МС**  
Characteristics of the MS brand sorbent

Производитель	ООО АЛСИС, г. Екатеринбург
Сырье	Алюмосиликат
Размер частиц, мм	0,7-1,4
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,35-1,94
Прочность, %	99,9
<b>Состав:</b>	
MgO, %	6,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %:	0
SiO <sub>2</sub> , %	16,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,064
K <sub>2</sub> O, %	0
CaO, %	0,34
TiO <sub>2</sub> , %	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	9,53
MnO, мг/кг	1749
V, мг/кг	0
Cr, мг/кг	1352
Co, мг/кг	100
Ni, мг/кг	1136
Cu, мг/кг	863
Zn, мг/кг	69
As, мг/кг	0
Sr, мг/кг	24
Pb, мг/кг	27
Rb, мг/кг	4
Zr, мг/кг	0
Ba, мг/кг	0

Изучено влияние катионов на поверхность и адсорбционную способность сорбента в динамических условиях с использованием ИК-спектрального анализа в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре исходного сорбента на минеральной основе марки МС присутствуют слабо-выраженные полосы поглощения поверхностных (свободных) –ОН-групп в силанольных группах Si–O–H в области 3600-3700 см<sup>-1</sup>. Широкая неразрешенная область спектра в интервале 1500-1700 см<sup>-1</sup> и полоса 950 см<sup>-1</sup> мо-

гут относиться к деформационным и внеплоскостным колебаниям ОН-групп. Сильная полоса поглощения в интервале 1000-1200 и полосы при 608, 495 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным и деформационным колебаниям Si-O-Si-тетраэдров кремнекислородного каркаса. Ряд сильных полос поглощения при 395, 342 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связей Me-O. После сорбции сорбентом МС ионов железа в ИК-спектре уменьшаются интенсивности полос Si-O-связей в области 1050-1250,

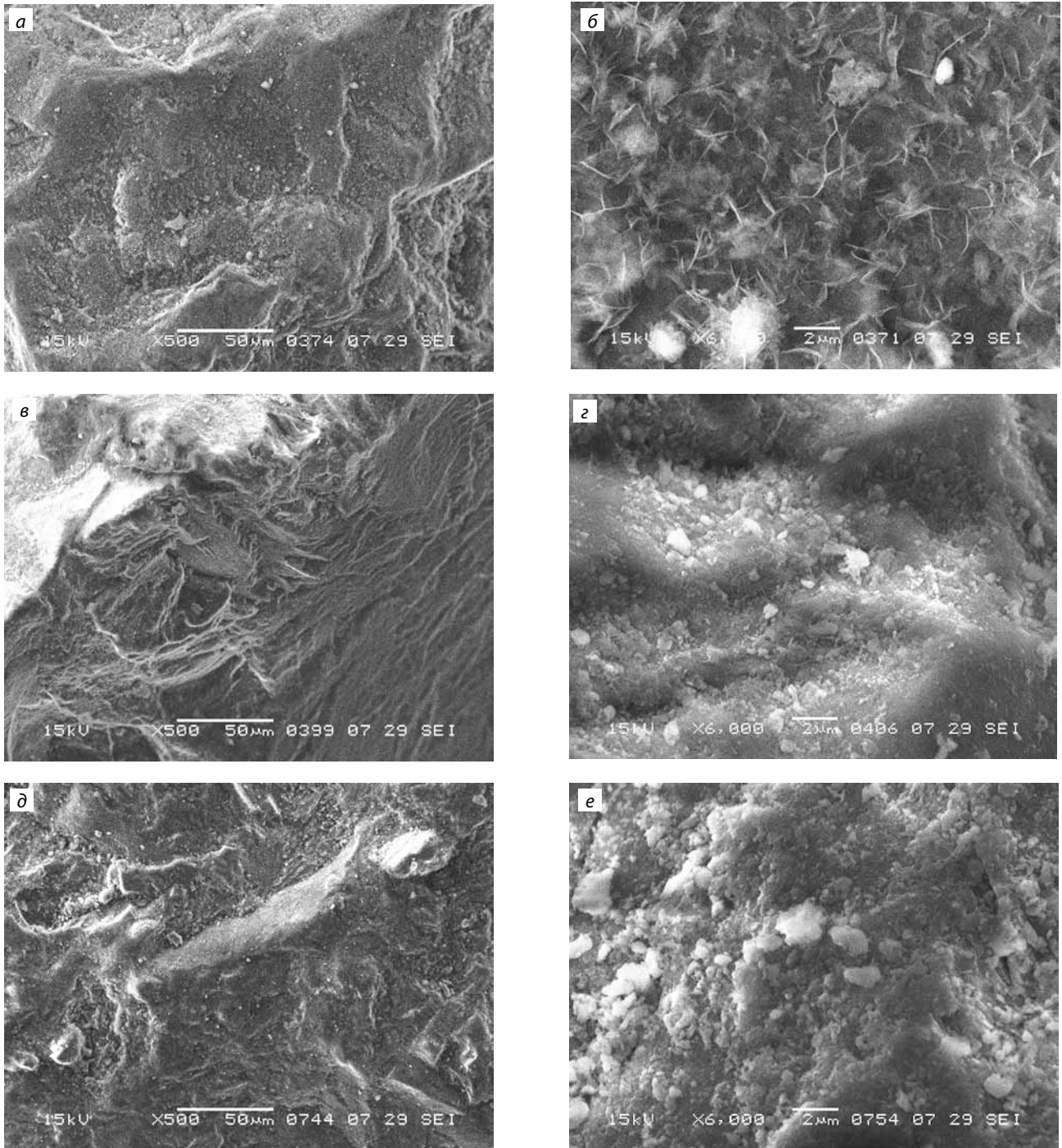


Рис. 1 Микрофотографии внешней поверхности сорбента МС при разных степенях увеличения: исходного (а, б) и после адсорбции ионов железа (в, г) и марганца (д, е)

Fig. 1 Micrographs of the external surface of the MS sorbent at different magnification degrees: initial (a, б) and after adsorption of iron (c, д) and manganese (e, г) ions

500-600 см<sup>-1</sup> и связей Me-O при 340-400 см<sup>-1</sup>, что может быть связано с задействованием данных типов связей в механизмах адсорбции. После адсорбции сорбентом МС ионов марганца дополнительно к указанным выше для сорбента МС после сорбции ионов железа в ИК-спектре отмечается уменьшение интенсивности полос Si-OH-групп при 900-970 см<sup>-1</sup> и 1450-1540 см<sup>-1</sup>.

Проведенный термогравиметрический анализ также показал несущественные отличия в количестве и характере температурных эффектов для исходного сорбента МС и образцов после сорбции ионов металлов, которые показывают, что минеральная компонента сорбента не претерпевает изменений как в ходе адсорбции из водных растворов, так и в ходе термолиза [5, 6]. Это можно объяснить участием минерального сорбента МС в акте адсорбции преимущественно в качестве катализатора окисления металлов с переводением их из растворимой в нерастворимую форму.

Можно предположить, что на начальном этапе извлечения железа из водного раствора в динамических условиях сорбированные ионы на поверхности сорбента зернистой загрузки образуют каталитическую пленку, которая активно ускоряет процесс окисления и выделения ионов железа из воды. Вероятно, процесс относится к автокаталитическим и означает, что само окисляемое вещество является катализатором дальнейшего окисления [7]. Предположительно, после образования первого слоя процесс выделения железа на зернах не прекращается, а наоборот, усиливается, что при работе фильтра приводит к образованию адсорбционного слоя губчатой структуры с высокой удельной поверхностью, что можно проследить по снимкам изображения поверхности, полученным на микрофотографиях (рис. 1).

Таким образом, материал, применяемый для извлечения ЗВ, проявляет свойства сорбента и катализатора. Непосредственно при извлечении в динамических условиях в сорбционном фильтре, вероятно, происходит непрерывное обновление каталитической пленки. Растворенный марганец принимает аналогичное участие во всех описанных процессах.

Исследования механизма взаимодействия катионов с поверхностью сорбентов, полученные ранее данные по извлечению ЗВ в статических и кинетических условиях, весь массив данных являются основой для математического описания процесса, протекающего в сорбционной колонне в виде модели. Учитывая невысокие концентрации ЗВ в очищаемом водном растворе и формы изотерм, для моделирования можно применить формулу, приведенную ниже [8, 9]:

$$\tau = \frac{a_0}{wC_0} \left[ H - \frac{w}{\beta_n} \left( \ln \frac{C_0}{C} - 1 \right) \right]$$

где  $t$  – продолжительность адсорбции, с;  $w$  – скорость потока, отнесенная к полному сечению аппарата, м/с;  $H$  – высота слоя активного угля, м;  $C_0$  – начальная концентрация адсорбируемого вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $a_0$  – количество адсорбированного вещества, равновесное с концентрацией потока  $C_0$ , кг/м<sup>3</sup>;  $\beta_n$  – коэффициент внешнего массопереноса, с<sup>-1</sup>[10].

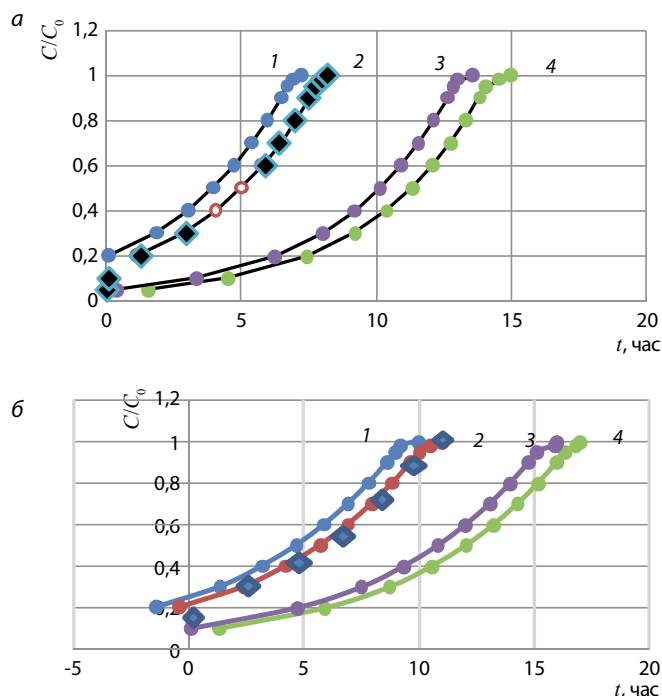


Рис. 2. Выходные кривые адсорбции (а) железа, (б) марганца из водных растворов сорбентом марки МС, рассчитанные по приведенной модели при длине фильтрующего слоя: 1 – 0,33 м, 2 – 0,55 м, 3 – 1 м, 4 – 1,5 м, экспериментальные результаты (◆) при высоте слоя 0,55 м

Fig. 2. The output curves of adsorption of (a) iron, (b) manganese from aqueous solutions with a sorbent of the MS brand calculated according to the above model for the length of the filter layer: 1 – 0,33 m, 2 – 0,55 m, 3 – 1 m, 4 – 1,5 m, experimental results (◆) at a layer height of 0,55 m

Полученные динамические кривые рассчитаны при различных условиях (рис. 2), а именно, скорости потока, отнесенной к полному сечению аппарата, и высоте слоя сорбента.

Сопоставление данных эксперимента и данных, полученных с использованием математической модели для высоты слоя загрузки  $H = 0,55$  м, скорости 3,8 мл/мин., показало высокую корреляцию, что позволяет данную модель применить в дальнейших исследованиях с целью выбора режима процесса сорбции, оптимизации параметров колонны.

В настоящее время особо острая экологическая обстановка объективно может быть минимизирована и не является неизбежной. Для снижения глубокого деструктивного воздействия на объекты водопользования необходимо обеспечивать глубокий уровень очистки в соответствии с требованиями экологического и водного законодательства [11, 12].

### Выводы

В материалах показано влияние загрязнителей сточных вод на поверхность сорбентов. Материал, применяемый для их извлечения, проявляет свойства сорбента и катализатора. Непосредственно при извлечении в динамических условиях в сорбционном фильтре, вероятно, происходит непрерывное обновление каталитиче-

ской пленки. Примененная математическая модель удовлетворительно описывает процесс элиминации катионов металлов. Полученные результаты могут быть использованы в разработке технологических схем очистки сточных вод.

**Список литературы • References**

1. Перенос загрязняющих веществ при фильтрации сточных карьерных вод во вскрышных породах / М.А. Тюленев, С.Ю. Лукьянова, А.В. Папин и др. // Вестник КузГТУ. 2011. № 2. С. 22-30. Tyulenev M.A., Lukyanova S.Yu., Papin A.V., Makarevich E.A. Transfer of pollutants during filtration of waste quarry waters in overburden rocks. *Vestnik KuzGTU*. 2011;(2):22-30 (In Russ.).
2. Egorova N.Ah., Bukshuk A., Krasovsky G.N. Hygienic assessment of chlorination products of drinking water, taking into account the plurality of intake. *Hygiene and sanitation*. 2013;2:18-23.
3. Radovic L.R., Silva I.F., Ume J.I. et al. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatic possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 1997;35(9):1339-1348.
4. Оценка возможности использования отходов производства при разработке мероприятий по иммобилизации тяжелых металлов / Н.Ю. Антонинова, Л.А. Шубина, К.В. Шепель и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2022. № 5. С. 46-55. DOI: 10.25018/0236-1493-2022-51-0-46. Antoninova N.Yu., Shubina L.A., Shepel K.V., Sobenin A.V., Usmanov A.I. Assessment of the possibility of using industrial waste in the development of measures for the immobilization of heavy metals. *Gornyy informatsionno-analyticheskij byulleten'*. 2022;(5):46-55. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236-1493-2022-51-0-46.
5. Алексеев Е.В. Теоретические аспекты технологии очистки сточных вод с использованием осадка // Вестник МГСУ. 2011. № 8. С. 270-273. Alekseev E.V. Theoretical aspects of wastewater treatment technology using sludge. *Vestnik MGSU*. 2011;(8):270-273. (In Russ.).
6. Podkościelny P., Nieszpore K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;354(1):282-291. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.034.
7. Gnanaselvan Gnanasekaran Arthanareeswaran G. Young Sun Mok 20. A high-flux metal-organic framework membrane (PSF/MIL-100 (Fe)) for the removal of microplastics adsorbing dye contaminants from textile wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2021;(77):119655. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119655/.
8. Краснова Т., Горелкина А., Кирсанов М. Использование адсорбции для снижения загрязнения водных ресурсов // Экология и промышленность России. 2018. № 1(22). С. 44-49. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-44-49. Krasnova T., Gorelkina A., Kirsanov M. The use of adsorption to reduce pollution of water resources. *Ecologiya i promyshlennost' Rossii*. 2018;22(1):44-49. (In Russ.). DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-44-49.

9. Иветич М., Горелкина А.К. Снижение контаминации воды для обеспечения качества и безопасности продукции пищевых предприятий // Техника и технология пищевых производств. 2020. № 3(50). С. 515-524. DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-515-524>. Ivetich M., Gorelkina A.K. Reduction of water contamination to ensure the quality and safety of food enterprises' products. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*. 2020;3(50):515-524. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-515-524>.
10. Ларин А.В., Поляков Н.С. Выходные кривые динамики адсорбции в зависимости от констант уравнения изотермы адсорбции Дубинина – Радускевича // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 128-131. Larin A.V., Polyakov N.S. Output curves of adsorption dynamics depending on the constants of the Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm equation. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1996;70(1):128-131. (In Russ.)
11. Xiaoling Ma, Wenlong Wang, Chenggong Sun, Hui Li, Jing Sun, Xin Liu. Adsorption performance and kinetic study of hierarchical porous Fe-based MOFs for toluene removal. *Science of the Total Environment*. 2021;793(1):148622. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148622.
12. Cristina Antuña-Nieto, Elena Rodríguez, M. Antonia López-Antón, Roberto García, M. Rosa Martínez-Tarazona. Mercury adsorption in the gas phase by regenerable Au-loaded activated carbon foams: a kinetic and reaction mechanism study. *New J. Chem*. 2020;(44):12009-12018. DOI:10.1039/D0NJ00898B.

**Authors Information**

**Mikhaylova E.S.** – PhD (Chemical), Associate Professor of the Department of Technosphere Safety, Director of the NBKS Institute of Technology, Kemerovo State University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: [e\\_s\\_mihaylova@mail.ru](mailto:e_s_mihaylova@mail.ru)

**Gorelkina A.K.** – Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Department of Technosphere Safety, Kemerovo State University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: [alengora@yandex.ru](mailto:alengora@yandex.ru)

**Timoshchuk I.V.** – Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Department of Technosphere Safety, Kemerovo State University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: [irina\\_190978@mail.ru](mailto:irina_190978@mail.ru)

**Semenova S.A.** – PhD (Chemical), Leading Researcher of the Department for the Implementation of a comprehensive Scientific and Technical Program, Kemerovo State University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: [semilight@mail.ru](mailto:semilight@mail.ru)

**Информация о статье**

Поступила в редакцию: 15.09.2024

Поступила после рецензирования: 21.10.2024

Принята к публикации: 31.10.2024

**Paper info**

Received September 15, 2024

Reviewed October 21, 2024

Accepted October 31, 2024