



ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Научная статья

<https://doi.org/10.17073/2500-0632-2024-02-224>

УДК 669.054.8:628.315.2

**Получение адсорбентов для извлечения тяжелых металлов из сточных вод горнорудной промышленности****Е. И. Мирзаева¹, Н. Ф. Исаева², Э. Я. Ялгашев³, Д. П. Турдиева⁴, Р. М. Боймонов⁵**¹ Университет науки и технологий МИСИС (филиал в г. Алмалыке), г. Алмалык, Республика Узбекистан² Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан³ Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан⁴ Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Республика Узбекистан⁵ Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Республика Узбекистан✉ mirzaevaelena92@gmail.com**Аннотация**

Деятельность горно-металлургических предприятий неразрывно связана с потреблением больших количеств воды и соответственно образованием жидких отходов. Приоритетным является решение проблем переработки и рациональной утилизации технологических вод с высоким содержанием ценных компонентов. Это позволяет получать значимый эколого-экономический эффект, то есть приносить прибыль непосредственно предприятиям, экономить материальные ресурсы и снижать нагрузку на окружающую среду в горнопромышленных регионах. Переработка медно-цинковых руд сопровождается формированием металлонесных потоков с широким спектром сопутствующих металлов и неметаллов с низкой концентрацией каждого отдельного компонента и колебаниями pH в широких пределах. Указанные факторы затрудняют выбор рациональной технологии очистки, поэтому предприятиям приходится платить за сверхнормативные металлонесные сбросы в окружающую среду. Тяжелые металлы токсичны, не подвергаются разложению, могут аккумулироваться водными растениями и по пищевой цепи достигать организма человека. Централизованная аккумуляция случайных сбросов, поверхностных и дренажных вод с последующей очисткой для использования в оборотном водоснабжении может решить ряд экологических задач в области охраны водных ресурсов. Адсорбция тяжелых металлов цеолитами на основе недорогих глинистых минералов благодаря простоте процесса, возможности регенерации цеолитов, высокой эффективности ионообмена Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} с выделением в окружающую среду нетоксичных катионов Na^+ является хорошей альтернативой химическому осаждению. Целью настоящей работы является оптимизация условий получения цеолитов на основе каолина и бентонита для очистки сточных вод, образующихся при добыче и переработке руды медно-колчеданно-полиметаллических месторождений. За основу синтеза цеолитов из небогатой продукцией горнодобывающей отрасли принята технология щелочного сплавления бентонита или каолина с гидроксидом натрия. Новизной технологического подхода при получении цеолитов из природных алюмосиликатов по сравнению с опубликованными данными является то, что корректировку химического состава щелочного сплава для синтеза цеолитов с определенной кристаллической структурой осуществляли с помощью отходов суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NaAlO}_2$. Щелочной сплав растворяли в воде, фильтровали и подвергали гидротермальной кристаллизации. Изучен фазовый состав цеолитных адсорбентов. В результате сравнения эффективности извлечения тяжелых металлов из модельных растворов были оптимизированы состав массы и условия процессов щелочного плавления, а также режим гидротермальной кристаллизации. Благодаря достигнутой степени извлечения металлов на уровне 95 % из модельных растворов с начальной концентрацией, мг/л: 150 Cu^{2+} , 180 Zn^{2+} и 125 Fe^{2+} , цеолиты на основе бентонита и каолина могут быть использованы при очистке металлонесных вод.

Ключевые слова

руда, переработка, экология, сточные воды, очистка, тяжелые металлы, адсорбция, алюмосиликаты, каолин, цеолиты, бентониты, кристаллизация, дифрактограмма, Узбекистан, Алмалыкский горно-металлургический комбинат

Для цитирования

Mirzaeva E. I., Isaeva N. F., Yalgashev E. Ya., Turdiyeva D. P., Boymonov R. M. Preparation of adsorbents for the extraction of heavy metals from mining wastewater. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2025;10(1):45–55. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2024-02-224>



ENVIRONMENTAL PROTECTION

Research paper

Preparation of adsorbents for the extraction of heavy metals from mining wastewater

E.I. Mirzaeva¹ , N.F. Isaeva² , E. Ya. Yalgashev³ , D.P. Turdiyeva⁴ , R.M. Boymonov⁵¹ National University of Science and Technology MISIS (Almalyk Branch), Almalyk, Republic of Uzbekistan² Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan³ Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan⁴ Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan⁵ Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, Republic of Uzbekistan

mirzaevaelena92@gmail.com

Abstract

Mining and metallurgical operations are inextricably connected with the consumption of large volumes of water and, consequently, the generation of liquid waste. The priority is to solve the problems of treatment and rational reclaiming of process waters with high content of valuable components. This will make it possible to obtain a significant environmental and economic effect, i.e. to bring profit directly to enterprises, save material resources and reduce the environmental impact in mining regions. Processing of copper-zinc ores is accompanied by the formation of metal-bearing wastewater with a wide range of associated metals and nonmetals with low concentrations of each individual component and pH fluctuations within wide ranges. These factors make it difficult to select a rational treatment technology, so enterprises have to pay for excessive metal-bearing discharges into the environment. Heavy metals are toxic, do not undergo decomposition, can be accumulated by aquatic plants and reach a human body through the food chain. Centralized accumulation of accidental discharges, surface and drainage water with subsequent treatment for use in recycled water supply can solve a number of environmental problems in the field of water resources protection. Adsorption of heavy metals by zeolites produced from inexpensive clay minerals due to the simplicity of the process, possibility of zeolite regeneration, high efficiency in Cu^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{2+} ion exchange with release of non-toxic Na^{+} cations into the environment is a good alternative to chemical precipitation. The purpose of this study is to optimize the conditions for producing zeolites from kaolin and bentonite with the assessment of the possibility of their use for the treatment of wastewater generated during mining and processing of ores from sulfide copper-polymetallic deposits. The technology of alkaline fusion of bentonite or kaolin with sodium hydroxide was used as a basis for zeolite synthesis from crude mining products. The novelty of the technological approach in obtaining zeolites from natural aluminosilicates in comparison with the published data is that the adjustment of the chemical composition of alkaline alloy for the synthesis of zeolites with a certain crystal structure was carried out using Al_2O_3 – NaAlO_2 waste suspension. The alkaline alloy was dissolved in water, filtered, and subjected to hydrothermal crystallization. The phase composition of the zeolite adsorbents was studied. Through studying the recovery of heavy metals from model solutions, the mass composition and conditions of alkaline fusion processes as well as the hydrothermal crystallization mode were optimized. The achieved metal recovery of 95% from the model solutions with initial concentration (mg/L): 150 Cu^{2+} , 180 Zn^{2+} and 125 Fe^{2+} allowed to draw the conclusion that zeolites based on bentonite and kaolin can be used in the treatment of metal-bearing wastewater.

Keywords

ore, processing, ecology, wastewater, treatment, heavy metals, adsorption, aluminosilicates, kaolin, zeolites, bentonites, crystallization, diffractogram, Uzbekistan, Almalyk mining and metallurgical combine (AMMC)

For citation

Mirzaeva E.I., Isaeva N.F., Yalgashev E.Ya., Turdiyeva D.P., Boymonov R.M. Preparation of adsorbents for the extraction of heavy metals from mining wastewater. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2025;10(1):45–55. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2024-02-224>

Введение

Развитие горнорудной промышленности сопровождается формированием специфических техногенных систем, включая рудничные, шахтные, карьерные и подотвалыные воды, а также пылевое загрязнение при разработке месторождений [1]. Соединения меди, цинка, свинца, железа и других тяжелых металлов оказывают негативное воздействие на гидросферу, а также на здоровье населения, особенно детского возрас-

та [2]. Предприятия при переработке руды применяют различные технологии для максимального извлечения цветных металлов из техногенных вод и возврата в производственный цикл [3]. Однако мониторинг природных вод в зоне влияния предприятий горно-обогатительных комбинатов и цветной металлургии свидетельствует о явном превышении санитарных норм в сточных водах [4]. Сброс неэффективно очищенной воды Алмалыкским горно-металлургическим



комбинатом обусловил превышение допустимого содержания цинка, свинца, меди, железа, марганца и молибдена в створе водопользования реки Ахангаран [5]. Чтобы снизить влияние антропогенного фактора на гидросферу, целесообразно удалять вредные примеси в устройствах очистки на месте использования водных ресурсов промышленными предприятиями.

В практике очистки воды от умеренно концентрированных загрязнений все чаще используют природные цеолиты [6–8], главным достоинством которых является дешевизна. Несмотря на высокую селективность клиноптилолита по отношению к тяжелым металлам (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{+} , Fe^{3+}) адсорбционная емкость природных цеолитов в несколько раз меньше, чем синтетических [7, 9]. Поэтому возрастает интерес исследователей к синтезу цеолитов из глинистых минералов [10–12], пустой угольной породы [13–15], щебня [16] и других дешевых отходов [17, 18]. V. Somerset с соавторами выявили эффект снижения концентрации Ni, Zn, Cd и Hg после обработки кислых дренажных вод шахт цеолитами (фожазита) [19]. Преобразование исходных компонентов в цеолиты с каркасной структурой осуществляют исходя из фазового состава, химической активности и термостабильности минерального сырья, а также предполагаемой области применения. Дорогостоящие однофазные цеолиты типа NaA, NaX или NaY производят двухстадийной кристаллизацией из чистых реагентов при строгом соотношении Na_2SiO_3 , NaOH и $NaAlO_2$ [20, 21], так как однократная гидротермальная кристаллизация не позволяет получать цеолиты определенной структуры без примеси посторонних фаз. Гидротермальная обработка каолинов, прокаленных при 550–650 °C (с незначительным содержанием кварца и других тугоплавких минералов) щелочным раствором, предпочтительна при синтезе цеолита NaA вследствие благоприятного соотношения Si/Al, близкого к двум. Термически более устойчивые бентониты [10], каолины в составе пустой угольной породы [13] прокаливают при температуре около 800 °C, а на гидротермальной стадии прибегают к дополнительным источникам алюминия. Перспективным способом переработки низкосортной продукции горнодобывающих предприятий в адсорбенты для очистки сточных вод от тяжелых металлов является плавление кремний-алюминийсодержащего сырья вместе с NaOH и последующей гидротермальной кристаллизацией растворимых продуктов щелочного сплава в цеолиты [14, 15, 22].

Целью настоящей работы является синтез цеолитных адсорбентов, эффективных при очистке сточных вод горно-металлургической промышленности из низкосортного природного сырья. Задачи: 1) определение фазового и элементного состава, а также термостабильности глинистых минералов Узбекистана; 2) определение влияния условий щелочного сплавления бентонита и каолина на фазовый состав и структуру цеолитов – продуктов гидротермальной кристаллизации; 3) оценка эффективности синтезированных цеолитов при извлечении меди, цинка, железа и свинца из модельных водных растворов и подотвалных рудничных вод.

Материалы и методы исследования

В работе использованы нативные глинистые минералы – Навбахорский бентонит (NB), Ангренский рудопробный пестроцветный каолин (VK) и суспензия алюмината натрия (SAS). Суспензия алюмината натрия – это остаток, образующийся при переработке алюмооксидных отходов в адсорбенты галоидсодержащих соединений. Фазовый состав, %: $NaAlO_2$ – 30–33, NaOH – 1,5–2,5; Na_2CO_3 – 0,3–0,5, вода – остальное. Цеолиты, полученные на основе бентонита и каолина, обозначены далее как NBS и VKS. Шифры готовых образцов, условия их синтеза и фазовый состав приведены в табл. 1. Применялись также коммерческие ингредиенты: 99%-ный гидроксид натрия, соляная кислота (36,5%-ная HCl) и 99%-ный полиэтиленполиамин (PEPA). Бентонит имел элементный состав, % масс.: O – 51,03; Si – 26,95; Al – 7,25; Mg – 1,42; K – 1,65; Fe – 7,21; Na – 1,24; Ca – 2,32; Ti – 0,32; S – 0,20 и P – 0,35. Каолин содержал, % масс.: O – 53,38; Si – 25,49; Al – 10,59; Mg – 0,1; K – 0,81; Ba – 0,22; Fe – 1,91; Pb – 0,05; Na – 0,12; Ca – 0,22. Суспензия алюмината натрия с плотностью 1,23 г/см³ после сушки при 350 °C включала, % масс.: O – 41,57; Al – 30,37; Na – 25,82; C – 2,08; Cl – 0,14.

Преобразование глинистого сырья в растворимые алюминаты и алюмосиликаты натрия осуществляли щелочным сплавлением с NaOH [11], корректируя соотношение SiO_2/Al_2O_3 и Na_2O/SiO_2 в смеси добавкой суспензии алюмината натрия. Молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 варьировали в пределах 1,5–7,17, а Na_2O/SiO_2 от 0,016 до 1,5. Бентонит и каолин для синтеза 7-NBS и 6-VKS предварительно подвергали частичному выщелачиванию примесей Ca, Mg, K и Fe путем термообработки в 2M растворе HCl с последующим промыванием и сушкой при 120 °C. Смесь ингредиентов подвергали мокрому помолу в шаровой мельнице в течение часа, переносили в фарфоровые чашки, сушили при температуре 80–120 °C, а затем прокаливали с выдержкой 3 ч при температуре 810 °C. Продукты щелочного сплавления измельчали, переносили в колбу с мешалкой и добавляли дистиллированную воду в соотношении жидкость : твердый продукт (Ж : Т) от 2,9 : 1 до 6,6 : 1.

После перемешивания в течение 30 мин жидкость отфильтровывали от твердого остатка в полипропиленовую колбу [21], добавляли затравочные кристаллы из расчета 0,2 г порошка свежих цеолитов NaA или NaX на 100 г реакционной массы. При синтезе 8-NBS и 5-VKS в прозрачный фильтрат добавляли по 60 г PEPA, а реакционные смеси для образцов 9-11-NBS и 8-VKS перед помещением в автоклав подвергали воздействию микроволнового излучения в течение 0,5 ч (см. табл. 1). Каждый из полученных прозрачных растворов в полипропиленовой колбе помещали в автоклав и выдерживали при температуре 35 °C в течение 15–25 ч для установления равновесия в реакционной смеси. Затем повышали температуру до 80 °C и выдерживали в течение 4 ч. Оптимальную температуру индукционного периода и стадии роста кристаллов выбирали для каждого раствора щелочного сплава в зависимости от результатов фазового анализа проб, отбираемых через каждый час. Кристаллические про-



дукты отделяли на нутч-филт্রে, промывали водой до нейтрального значения pH жидкой фазы, сушили и прокаливали при температуре 300 °С.

Для исследований в динамическом режиме порошки 8-NBS и 6-VKS формовали экструзией в гранулы диаметром 1,0 мм и длиной 1,0–1,3 мм. Формовочную смесь готовили смешением порошка цеолита с очищенным от примесей бентонитом и раствором карбоксиметилцеллюлозы. Высушенные и прокаленные при 300 °С гранулы перед адсорбцией подвергали обработке раствором Na_2CO_3 . Степень удаления тяжелых металлов в статических условиях определяли в порошковой форме. Конические колбы, содержащие по 100 мл исследуемого раствора и точную навеску соответствующего цеолита (0,05–1,0 г), устанавливали в шейкере при температуре 25 °С. Время встряхивания варьировали от 10 до 600 мин. Динамические испытания проводили в колонке диаметром 1,25 см при высоте слоя частиц цеолита – 120 см и скорости истечения жидкости от 6 до 18 см³/мин. Степень удаления вредных примесей из воды оценивали фотоколориметрическим методом по изменению концентрации соответствующих металлов при контакте с образцом цеолита. Цинк определяли в виде комплексного соединения с дитизоном (аналитическая длина волны $\lambda = 535$ нм), а медь с диэтилдитиокарбаматом свинца ($\lambda = 430$ нм). Измеряли оптическую плотность растворов комплексных соединений: цинка с дитизоном

(аналитическая длина волны $\lambda = 535$ нм), меди с диэтилдитиокарбаматом свинца ($\lambda = 430$ нм), а железа с сульфосалициловой кислотой ($\lambda = 430$ нм). Концентрацию свинца определяли хроматным методом при $\lambda = 540$ нм с использованием дифенилкарбазида.

Адсорбционную емкость определяли по формуле:

$$A = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})V \cdot \frac{100}{m},$$

где A – адсорбционная емкость; $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация вещества, г/л; $C_{\text{кон}}$ – концентрация исследуемого вещества в растворе при равновесии, г/л; m – масса адсорбента, г; V – объем модельного раствора, л [11]. Элементный состав исследуемых образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVOMA 10 (Zeiss). Дифрактограммы, полученные в результате рентгенофазового анализа (РФА), исходных веществ и синтезированных цеолитов получены на дифрактометре Empyrean с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения, а термограммы на дериватографе HESON HS-TGA-103 со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты эксперимента

Из дифрактограмм, рис. 1, следовало, что взятое сырье представляло смесь различных минералов и существенно отличалось молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,64$ (каолин) и 7,17 (бентонит) – одной из важнейших характеристик для синтеза цеолитов.

Таблица 1

Влияние параметров синтеза щелочным плавлением 100 г кремнийсодержащего сырья с NaOH и SAS на фазовый состав кристаллических продуктов

Шифр образцов	Ингредиенты смеси для щелочного плавления, г		Гидротермальная обработка			Молярное отношение соотношения			Обнаруженные фазы, %				
	NaOH	SAS	H ₂ O, г	Соотношение Ж : Т	Цеолит, 0,2 г	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	NaA	NaX	NaP	Гидросодалит	SiO ₂
1-NBS	75,82	131,3	2175	14,7 : 1	NaA	1,5	1,5	130	13	–	–	43	11
2-NBS	49,8	89,9	1448	7,83 : 1	NaA	2,0	1,0	83,0	56	–	–	12	14
3-NBS	88,58	89,9	2199	10,2 : 1	–	2,0	1,5	84,0	8	–	–	75	8
4-NBS	98,85	64,97	2180	10,6 : 1	NaX	2,5	1,5	83,3	4	74	–	10	6
5-NBS	33,95	40,79	2513	17,7 : 1	NaX	3,3	0,6	240	4	63	6	–	9
6-NBS	1,24	–	240	2,66 : 1	NaA	7,17	0,016	860	4	–	–	7	88
7-NBS	55,05	100,8	1609	8,36 : 1	NaA	2,0	1,0	83,0	69	–	–	8	–
8-NBS	54,57	73,1	1609	8,87 : 1	NaX	2,5	1,0	83,0	2	79	–	3	–
9-NBS	49,8	89,9	1448	7,83 : 1	NaA	2,0	1,0	83,0	36	–	–	55	–
10-NBS	75,82	131,3	2175	9,40 : 1	–	1,5	1,5	130	–	–	–	82	–
11-NBS	98,85	64,97	2180	10,6 : 1	–	2,5	1,5	83,3	–	–	–	76	10
1-VKS	52,65	67,13	1370	8,64 : 1	NaA	2,0	1,0	83,0	64	–	–	8	–
2-VKS	89,3	67,13	2057	11,0 : 1	NaA	2,0	1,5	83,1	8	–	–	75	–
3-VKS	59,92	43,53	1370	9,2 : 1	NaX	2,5	1,0	83,0	6	78	–	4	–
4-VKS	37,62	20,67	824	7,0 : 1	–	3,3	0,6	83,2	10	24	38	–	–
5-VKS	59,92	43,53	1370	9,17 : 1	NaX	2,5	1,0	83,0	–	75	–	25	–
6-VKS	60,05	12,62	1194	8,64 : 1	NaA	2,0	1,0	83,0	83	–	–	3	–
7-VKS	49,48	46,91	1194	7,87 : 1	–	1,5	1,0	83,0	25	–	–	64	–
8-VKS	89,3	67,13	1370	8,64 : 1	–	2,0	1,0	83,0	6	–	–	90	–

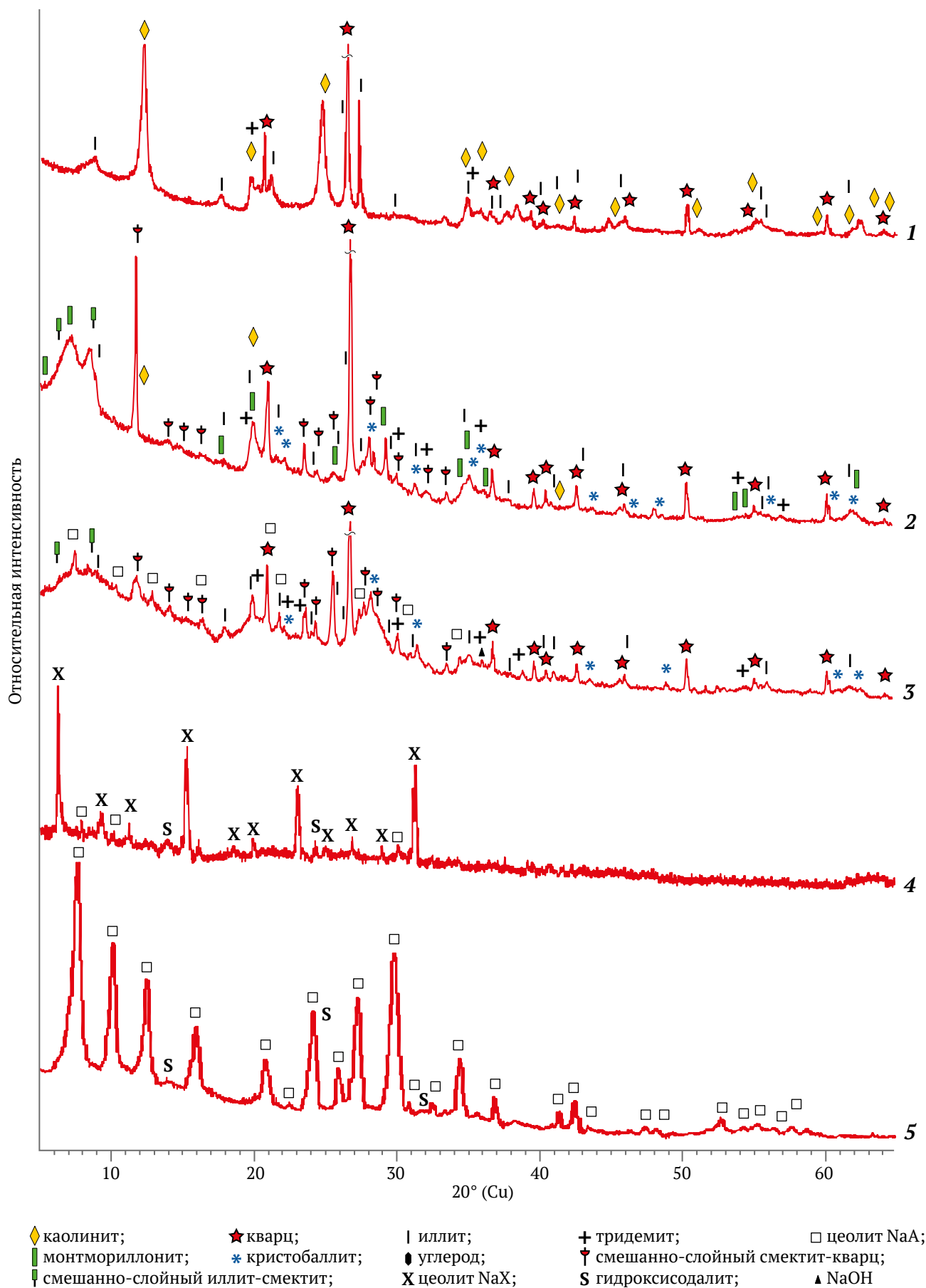


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – VK; 2 – NB; 3 – 4-NBS (щелочное сплавление при 800 °C – 5 ч); 4 – 8-NBS; 5 – 6-VKS

На дифрактограмме каолина к проявлению породообразующего минерала каолинита отнесены несколько уширенные рефлексы с $d = 0,714; 0,446; 0,357; 0,2568; 0,2504; 0,2387; 0,2343; 0,221; 0,1989; 0,1790; 0,1666; 0,1490; 0,1375; 0,701; 0,129; 0,1236$ нм. Каолинит – слоистый алюмосиликат с химической формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [6], где молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 было равно двум, как в цеолите NaA. Относительная интенсивность базальных рефлексов каолинита была меньше, чем кварца, к тому же наблюдались рефлексы, отнесенные к иллиту – гидрослюдистому калий-содержащему минералу $(K_{-1}Al_2[Al,Si]_4O_{10})(OH)_2 \cdot n H_2O$ ($d = 0,998; 0,498; 0,421; 0,333; 0,320; 0,298; 0,256; 0,243; 0,239; 0,224; 0,218; 0,212; 0,198; 0,166, 0,164; 0,150$ нм). Процесс дегидроксилирования каолинита в аморфный метакаолин протекал в диапазоне $490–610^\circ C$, а иллит и кварц не претерпевали фазовых превращений до $800^\circ C$ (рис. 2, термограмма 1).

Породообразующим минералом бентонита являлся монтмориллонит из группы смектитов, идентифицированный по основным рефлексам с $d = 0,568; 0,704; 0,809; 0,4472; 0,3422; 0,3053; 0,2598; 0,1711; 0,1672$ и $0,1504$ нм наряду с рефлексами от кварца, смешанно-слоистых фаз: смектит-кварц и смектит-иллит (см. рис. 1, дифрактограмма 2). Указанные рефлексы частично совпадали с рефлексами от иллита, каолинита и α -кristобалита, что характерно для месторождений тонкодисперсных глин [10]. После прокаливании бентонита при $600–650^\circ C$ каолинит и монтмориллонит рентгенографически уже не проявлялись, зато увеличивался фон в области углов $2\theta = 18–32^\circ$ от аморфных продуктов их дегидроксилирования, сохранялись рефлексы от иллита, но преобладали рефлексы от кристаллических полиморфов SiO_2 . Идентифицированные в бентоните и каолине фазы тридимита, α -кristобалита и слюдистых минералов сохранялись после термообработки при $850^\circ C$, поэтому требовали термохимической активации щелочными реагентами [11]. В сплавах бентонита или каолина с NaOH при $800^\circ C$ интенсивность линий

кварца составляла 50% от исходной, но резко уменьшалась при повышении температуры сплавления до $810^\circ C$. Термограмма нативного бентонита в совокупности с данными рентгенофазового анализа после его прокаливании при $550^\circ C$ подтвердила, что изменение формы и некоторое смещение рефлексов от монтмориллонита обусловлено трансформацией большей части набухающей фазы монтмориллонита в иллит, не склонный к набуханию. Молекулярная вода удалялась при $50, 140$ и $175^\circ C$ с уменьшением массы на 9,2%, а дегидроксилирование структурных OH-групп с потерей массы 1,8% происходило при $450, 574$ и $650^\circ C$ (см. рис. 2, термограмма 2).

Суспензия алюмината натрия после удаления воды представляла смесь рентгеноаморфных алюминатов натрия в пересчете на $NaAlO_2$ и кристаллических фаз, %: гиббсита – 28,7; NaOH – 10,9; Na_2CO_3 – 1,98 и NaCl – 0,024. После прокаливании при $810^\circ C$ взамен гало от аморфных фаз на дифрактограмме появлялись широкие рефлексы от γ - $NaAlO_2$ ($d = 0,425; 0,294; 0,259; 0,215; 0,1994; 0,1970; 0,1881; 0,1747$ нм) и $NaAl_{11}O_{17}$ ($d = 1,128; 0,569; 0,280; 0,2518; 0,2424; 0,2380$ нм). О превращении гиббсита в γ - Al_2O_3 свидетельствовали рефлексы с $d = 0,198$ и $0,139$ нм. Кристаллическому Na_2CO_3 соответствовали малоинтенсивные узкие рефлексы с $d = 0,2963; 0,26; 0,254; 0,236; 0,218$ нм. Шифры цеолитов, полученных при оптимальных условиях, количество ингредиентов в смесях для щелочного сплавления и гидротермальной обработки продуктов их выщелачивания, а также результаты рентгенофазового анализа синтезированных цеолитов представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Оптимальные условия термохимического разложения исходных источников кремния выбраны сопоставлением дифрактограмм щелочных сплавов, полученных при температурах $800, 810$ и $830^\circ C$ и предназначенных для синтеза образцов 1-NBS, 4-NBS, 2-VKS и 6-VKS, с результатами анализа твердых

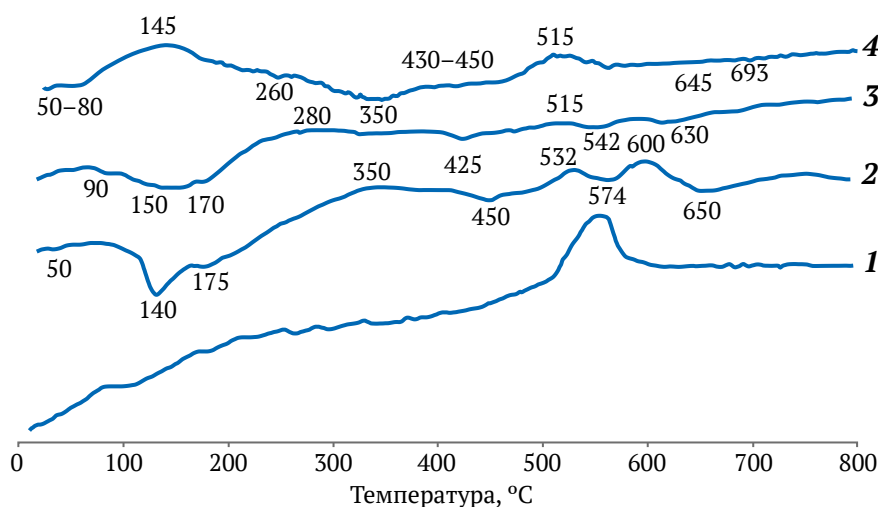


Рис. 2. Термограммы компонентов, использованных при синтезе цеолитных адсорбентов:
1 – пестроцветный каолин (VK); 2 – Навбахорский бентонит (NB); 3 – щелочной сплав для образца 4-NBS;
4 – щелочной сплав для образца 2-VKS



остатков от выщелачивания водой. Было показано, что почти полное преобразование монтмориллонита, каолинита и полиморфов SiO_2 в алюмосиликаты натрия может быть достигнуто прокаливанием щелочных смесей при температуре не менее 810°C в течение 3 ч. На дифрактограммах щелочного сплава для образцов 1-NBS, 10-NBS и 7-VKS с дефицитом кремния ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$) наблюдались узкие рефлексы от нефелина – NaAlSiO_4 с $d = 0,4192$; $0,3834$; $0,3262$; $0,3011$; $0,2884$ нм и очень широкие рефлексы с $d = 0,53$; $0,432$; $0,282$; $2,55$; $2,30$ нм от $2\text{NaAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ в дифрактограммах наблюдалось усиление фона в области углов $2\theta = 5\text{--}35^\circ$ от аморфных алюмосиликатов и SiO_2 , а взамен нефелина формировались кристаллы высокотемпературного алюмосиликата – $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ($d = 0,4213$; $0,2584$; $0,1822$ и $0,1487$ нм). Проявлялись также следы высокотемпературной формы NaAlSiO_4 ($d = 0,423$ и $0,2592$ нм), слабые рефлексы от α -квартца ($d = 0,4013$; $0,3132$; $0,2852$; $0,2481$; $0,193$; $0,187$ нм), не прореагировавшего с NaOH или Na_2CO_3 , и гидрослюды, не содержащей конституционной воды ($d = 0,436$; $0,302$; $0,260$; $0,225$; $0,202$ нм). На дифрактограмме сплава 4-NBS с некоторым профицитом соединений натрия, помимо кристаллической фазы $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, были заметны ещё и рефлексы с $d = 0,5302$; $0,3563$; $0,3041$; $0,2574$; $0,2403$; $0,1885$ и $0,1754$ нм от Na_2SiO_3 . В щелочных сплавах, как правило, преобладала фаза $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, интенсивность рефлексов которой изменялась в ряду: 8-VKS $\approx$ 6-VKS $<$ 1-VKS $<$ 7-NBS $<$ 2-NBS. В дифрактограммах остальных щелочных сплавов также присутствовали обе формы растворимых натрий-алюмосиликатов.

Сокращение времени помола или длительности термообработки щелочных сплавов сопровождалось появлением в дифрактограммах рефлексов при $2\theta = 20,8^\circ$; $26,14^\circ$; $36,6^\circ$; $50,21^\circ$; $59,82^\circ$ от кварца и около $2\theta = 55,2^\circ$ от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отдельных экспериментах показано, что сплавление бентонита или каолина только с гидроксидом натрия при температуре 810°C было менее эффективно, чем комбинирование NaOH с суспензией алюмината натрия при соотношении щелочных компонентов $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 5 : 1$ и эквивалентном количестве Na_2O . Продукты щелочного сплавления при температуре выше 800°C : аморфные силикаты, слабо окристаллизованные алюминаты натрия и кристаллические NaAlSiO_4 , $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ и Na_2SiO_3 – хорошо растворялись в воде и находились в термодинамически нестабильном состоянии из-за большого количества разломов и свободных концов связей в местах их разрыва [23]. При оптимальной температуре 80°C , $\text{pH} = 12\text{--}13$ и выдержке в автоклаве 4 ч растворенные продукты щелочного сплавления в зависимости от элементного состава кристаллизовались преимущественно в цеолиты типа NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,5$), NaA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,0$) или NaP ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3,33$) (см. табл. 1). К цеолиту NaA отнесены характеристические дифракционные пики с $d = 1,230$; $0,870$; $0,710$; $0,550$; $0,37$; $0,328$; $0,298$ и $0,262$ нм, а к цеолиту NaX пики с $d = 1,447$; $0,885$; $0,754$; $0,573$; $0,380$ и $0,288$ нм [24]. Если процесс щелочного сплавления осуществляли при температуре 800°C , то аморфный

SiO_2 , его кристаллические полиморфы и непрореагировавшие слюдястые минералы сильно засоряли конечный продукт (см. рис. 1, дифрактограмма 3). При сплавлении при 810°C той же самой массы при 810°C , что и на дифрактограмме 4-NBS, площадь пика от SiO_2 ($2\theta = 26,6^\circ$) была в 18 раз меньше площади пика от фазы цеолита NaX ($2\theta = 6,02^\circ$) [25].

Варьированием времени гидротермальной обработки фильтрата растворенных щелочных сплавов для образцов 2-NBS, 4-NBS, 1-VKS, 4-VKS и 5-VKS было установлено, что введение затравочных кристаллов NaA или NaX сокращало время кристаллизации с 7 до 3–4 ч при суммарном выходе цеолитных фаз 56–78 %. Сокращение времени гидротермальной обработки до 1–2 ч резко уменьшало выход целевых продуктов, а на дифрактограммах интенсивность базовых рефлексов от цеолитных фаз при $2\theta = 6,1\text{--}7,18^\circ$ составляла 8–15 % от пика кварца при $2\theta = 26,6^\circ$. Кристаллизация раствора щелочного сплава при 810°C более 4 ч на 7–8 % увеличивала выход цеолитов NaA и/или NaX, но приводила к росту содержания посторонних фаз типа гидроксидоалита – пики с $d = 0,633$; $0,365$; $0,258$; $0,239$ и $0,211$ нм [24]. Увеличение времени кристаллизации при синтезе образца 6-VKS с 3,5 ч (см. табл. 1, рис. 3) до 5 ч сопровождалось повышением выхода цеолита NaA с 83 до 84 %, а гидроксидоалита с 3 до 11 %, что совпадало с выводами исследований [14, 26]. Повышенное содержание кремния ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5\text{--}3,3$) и затравка кристаллов NaX при гидротермальной обработке растворов щелочных сплавов бентонита с суспензией алюмината натрия приводили к преимущественному формированию фазы цеолита NaX с $d = 0,1447$; $0,885$; $0,754$; $0,573$; $0,481$; $0,442$; $0,394$; $0,381$ нм (см. табл. 1).

Катионы Na^+ играли важную роль в цеолитизации, стабилизируя основные звенья цеолитовых каркасов в гидротермальных условиях [27]. От количества соединений натрия при сплавлении зависела не только степень разрушения исходных кристаллических веществ во время сплавления с образованием водорастворимых веществ, но и щелочность получаемого раствора для кристаллизации. Слабощелочная среда ($\text{pH} = 8\text{--}8,5$) во время синтеза образца 6-NBS при соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,016$ без добавки суспензии алюмината натрия привела к формированию аморфного кремнезема при минимуме кристаллических фаз. pH среды ≥ 14 во время гидротермальной стадии синтеза 1-NBS, 3-NBS, 10-NBS, 11-NBS, 2-VKS и 7-VKS обусловило явное преобладание фазы гидроксидоалита. Из табл. 1 следовало, что без затравочных кристаллов NaA или NaX во время гидротермальной обработки растворов щелочного сплава с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах 1,5–2,5 образовывалось от 64 до 90 % гидроксидоалита. На дифрактограммах к фазе гидроксидоалита были отнесены рефлексы с $d = 0,6293$; $0,3649$; $0,2814$; $0,2573$; $0,209$; $0,1812$; $0,17398$; $0,1572$; $0,15263$; $0,1483$ и $0,14425$ нм. Согласно литературным источникам гидроксидоалит представляет собой гидрофильный цеолит с формулой переменного состава типа $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [22], $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и дру-



гих [16, 28]. Как было отмечено в обзорах [23, 26], скелет цеолита NaA – $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, образующийся в результате гидротермальной кристаллизации из растворов нефелина с расчетным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, подвержен растрескиванию при высокой щелочности, что и обуславливало формирование гидросодалита. Известно, что кристаллы гидроксисодалита имеют кубическую форму с упорядоченным алюмосиликатным каркасом, в котором содалитовые клетки заключают в себе поры небольшого размера [29], что может быть полезным при выделении ионов металлов из водных растворов [28]. В наших экспериментах без внесения затравочных кристаллов, но с микроволновой обработкой были получены адсорбенты 10-NBS и 8-VKS, состоящие преимущественно из гидроксисодалита. Введение затравочных кристаллов цеолита NaA в реакционную смесь, подвергнутую микроволновой обработке, явно уменьшало не только количество балластного кварца, но и препятствовало формированию кристаллов цеолита NaA, что несколько отличалось от выводов, сделанных в статье [27], посвященной преобразованию золы уноса в цеолиты типа А с помощью микроволновой обработки.

Исследование адсорбционных свойств

Многофазность синтезированных адсорбентов, включающих два типа метастабильных цеолитных структур А и Х, наряду со стабильными фазами гидроксисодалита и цеолита NaP обусловила специфику адсорбционных свойств. Образцы с преобладанием фазы гидросодалита или цеолита NaP отличались большей плотностью и малой удельной поверхностью – около 33–76 м²/г, по сравнению с метастабильными цеолитами NaA и NaX с аналогичным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, удельная поверхность которых достигала 300 м²/г. Большой объем полостей, характерный для гидроксисодалита, позволял адсорбентам типа 10-NBS, 11-NBS и 8-VKS поглощать из воды некоторое количество ионов металлов, но крайне медленно. Испытания в статических условиях (см. рис. 3) проводили из растворов с концентрацией рудничных вод, характерной для полиметаллических руд [2], в том числе Алмалыкского рудного поля, которое включает в себя медно-порфировые и медно-колчеданно-полиметаллические месторождения с преобладанием сульфидов [30]. Однако мониторинг природных вод в зоне влияния предприятий горно-обогатительных комбинатов и цветной металлургии свидетельствует о явном превышении санитарных норм в сточных водах. При концентрации менее 0,003М и pH около 5 (рис. 3, кривые 1–4) металлы присутствовали в растворах практически в виде двухвалентных катионов. Адсорбционная емкость за 10 ч эксперимента не превышала (г/100 г) 0,38 Cu²⁺ для 8-VKS и 0,27 Pb²⁺ в случае 10-NBS, тогда как за тот же период емкость 100 г цеолита 6-VKS со структурой типа А, содержащего около 3 % гидроксисодалита, достигала, г: 29,2 Cu²⁺; 28,4 Zn²⁺; 18,3 Fe²⁺ и 3,1 Pb²⁺. Вследствие повышения pH до 5,1 при контакте с 0,05 г цеолита в результате ионообмена Cu²⁺ → 2Na⁺ умень-

шалась конкуренция между катионами металлов и избытком протонов, а также происходила иммобилизация труднорастворимых гидроксокомплексов на поверхности адсорбентов, поэтому эффективность адсорбции соединений меди достигала 97 %. При увеличении навески цеолита до 0,06 г степень удаления указанных металлов из разбавленных растворов была не менее 98,5 %, что согласуется с литературными источниками [18, 19] для цеолитов на основе летучей золы. Максимальная способность к поглощению соединений железа и цинка была зафиксирована для цеолита 8-NBS, где преобладающей фазой был цеолит NaX, г/100 г: 20,8 Fe²⁺ и 28,7 Zn²⁺. Гибридный образец 4-VKS, включающий преимущественно структуру цеолита NaP, а также некоторое количество NaX и NaA, лучше поглощал свинец, чем 10-NBS – 1,2 Pb²⁺ (г/100 г), но существенно уступал образцам 6-VKS и 8-NBS. Повышенное содержание фаз гидроксисодалита и SiO₂ (кристаллического или аморфного) ухудшало способность адсорбентов к извлечению катионов металлов. При адсорбции из 1М растворов (потенциальная жидкая руда), где преобладали уже молекулярные формы тяжелых металлов, удаление токсичных элементов происходило преимущественно по механизму осаждения с образованием осадка Cu(OH)₂ и лишь при увеличении pH до 6,5 из-за высокой дозы цеолита степень удаления достигала 80 %.

Испытания оптимальных образцов в динамическом режиме показали, что при пропускании модельных растворов через слой цеолитов 8-NBS и 6-VKS высотой 1,2 м эффективность очистки от катионов Cu²⁺, Zn²⁺ и Fe²⁺ была не менее 95 %, а Pb²⁺ около 82 %.

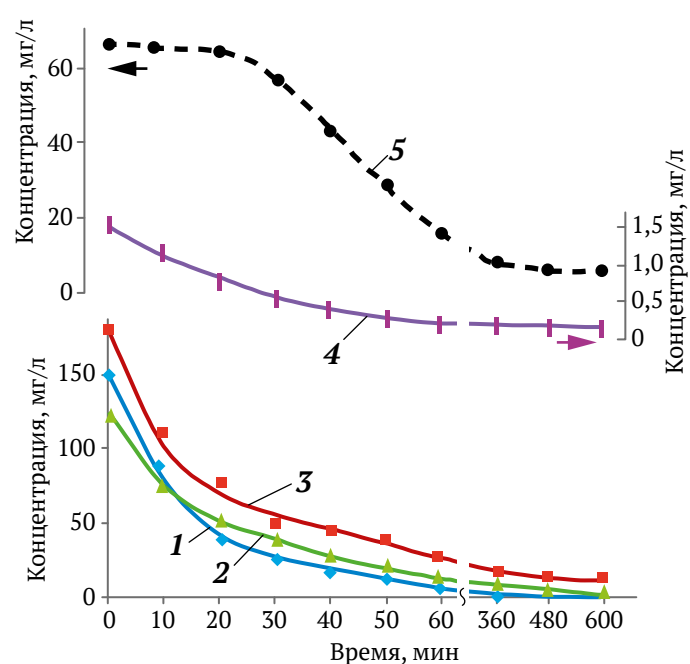


Рис. 3. Влияние времени контакта цеолитов с водой, содержащей ионы тяжелых металлов, на изменение концентрации растворов в системах:
1 – Cu²⁺/6-VKS, 2 – Fe²⁺/8-NBS, 3 – Zn²⁺/4-VKS,
4 – Pb²⁺/10-NBS, 5 – Cu²⁺/4-VKS



Концентрация катионов меди в результате адсорбции на цеолитах 8-NBS и 6-VKS снижалась, мг/л: от 150 до 1,2–0,5 Cu^{2+} , от 180 до 8,9–7,5 Zn^{2+} , от 125 до 0,8–0,4 Fe^{2+} , от 1,5 до 0,3 до 0,27 Pb^{2+} . Результаты по адсорбции на цеолитах, синтезированных из местного минерального сырья щелочным сплавлением с отходами суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NaAlO}_2$, подтверждены в процессе очистки реальных подотвалных вод месторождения Кульчулак. При степени удаления из воды с концентрацией, мг/л: Cu – 138, Zn – 169, Fe – 83, Pb – 1,8 в присутствии соединений серы и серебра, pH 4,9 была не ниже 80 %. После превышения концентрации Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} на выходе из адсорбционной колонки около 10 мг/л была доказана принципиальная возможность регенерации цеолитов, насыщенных катионами тяжелых металлов, путем пропускания раствора Na_2CO_3 . Цеолиты 8-NBS и 6-VKS могут найти применение при очистке технологических вод Алмалыкского горно-металлургического комбината.

Заключение

Предварительное щелочное сплавление необогащенных глинистых минералов с отходом суспензии алюмината натрия обеспечило эффективное генерирование активных частиц кремния и алюминия, позволило увеличить выход продуктов цеолитной структуры и резко, вплоть до отсутствия, снизить количество балластной примеси кварца и муллита. Тенденция к формированию гидроксидоалюмината усиливалась при чрезмерном увеличении щелочности и длительности гидротермальной стадии.

При параметрах процесса водоочистки, сопоставимых с промышленными адсорбционными технологиями, возможно снижение концентрации меди, цинка и железа до близкой к уровню ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения. Цеолиты, синтезированные из необогащенного минерального сырья с высоким содержанием кварца, могут быть использованы в очистке технологической воды для снижения потребления воды горно-металлургическими предприятиями из внешних источников.

Список литературы / References

1. Растанина Н.К., Колобанов К.А. Воздействие техногенного пылевого загрязнения на экосферу и здоровье человека закрытого горного предприятия Приамурья. *Горные науки и технологии*. 2021;6(1):16–22. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-1-16-22>
Rastanina N.K., Kolobanov K.A. Impact of technogenic dust pollution from the closed mining enterprise in the Amur Region on the ecosphere and human health. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2021;6(1):16–22. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2021-1-16-22>
2. Зверева В.П., Фролов К.Р., Лысенко А.И. Формирование рудничных вод в Дальневосточном регионе России и их влияние на экосферу и здоровье населения. *Горные науки и технологии*. 2022;7(3):203–215. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2022-3-203-215>
Zvereva V.P., Frolov K.R., Lysenko A.I. Formation of mine drainage in the Far Eastern region and its impact on the ecosphere and public health. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2022;7(3):203–215. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2022-3-203-215>
3. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Технологические и эколого-экономические аспекты ресурсосберегающей переработки техногенного гидроминерального сырья горных предприятий цветной металлургии. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2015;(S1):177–191.
Shadrunova I.V., Orekhova N.N. Technological and environmental and economic aspects processes for advanced recycling of water originating from mining operations, with recovery of heavy metals. *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2015;(S1):177–191. (In Russ.)
4. Катаева С.Е., Шуляк Э.В., Брыль В.И., Чабан Н.Г. К вопросу о содержании тяжелых металлов в водной среде города Славутича. М.; 2000. С. 751–752.
Kataeva S.E., Shulyak E.V., Bryl V.I., Chaban N.G. On the issue of heavy metal content in the aquatic environment of Slavutych city. Moscow; 2000. Pp. 751–752. (In Russ.)
5. Файзиева М.Ф. К вопросу санитарной охраны водоёмов в условиях Узбекистана. *Вестник науки и образования*. 2016;(4):70–72.
Fayzieva M.F. On the issue of sanitary protection of reservoirs in Uzbekistan. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2016;(4):70–72. (In Russ.)
6. Collins F., Rozhkovskaya A., Outramb J. G., Millarb G. J. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;291:109667. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667>
7. Tasić Ž.Z., Bogdanović G.D., Antonijević M.M. Application of natural zeolite in wastewater treatment – A review. *Journal of Mining and Metallurgy*. 2019;55A(1):67–79 <https://doi.org/10.5937/JMMA1901067T>
8. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Гавриленко Ю.С. Адсорбция меди, никеля и кобальта натуральным цеолитом из водных растворов. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2014;12:76–80.
Belova T.P., Ratchina T.I., Gavrilenko Yu.S. Sorption of copper, nickel and cobalt by natural zeolite from aqueous solutions. *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2014;12:76–80. (In Russ.)
9. Milicevic S., Povrenovic D., Milosevic V., Martinovic S. Predicting the copper adsorption capacity on different zeolites. *Journal of Mining and Metallurgy*. 2017;53A(1):57–63.



10. Srilai S., Tanwongwal W., Onpetch K. et al. Synthesis of Zeolite X from bentonite via hydrothermal method. *Materials Science Forum*. 2020;990:144–148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.990.144>
11. Ma H., Yao Q., Fu Y. et al. Synthesis of zeolite of type A from bentonite by alkali fusion activation using Na_2CO_3 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;49(2):454–458. <https://doi.org/10.1021/ie901205y>
12. Buronov F., Fayzullayev N. Synthesis and application of high silicon zeolites from natural sources. In: *AIP Conference Proceedings. The 1st International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science: ICP-PMS-2021*. 10–11 June 2021, Tashkent, Uzbekistan. 2022;2432:050004. <https://doi.org/10.1063/5.0089557>
13. Jin Y., Li L., Liu Z. et al. Synthesis and characterization of low cost zeolite NaA from coalgangue by hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*. 2021;32:791–801 <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.024>
14. Kong D., Jiang R. Preparation of NaA Zeolite from High Iron and Quartz Contents Coal Gangue by Acid Leaching-Alkali Melting Activation and Hydrothermal Synthesis. *Crystals*. 2021;11(10):1198. <https://doi.org/10.3390/cryst11101198>
15. Ma H., Zhu H., Wu C. et al. Study on compressive strength and durability of alkali-activated coal gangue-slag concrete and its mechanism. *Powder Technology*. 2020;368:112–124. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.054>
16. Kuroki S., Hashishin T., Morikawa T. et al. Selective synthesis of zeolites A and X from two industrial wastes: Crushed stone powder and aluminum ash. *Journal of Environmental Management*. 2019;231:749–756. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.082>
17. Koukourzas N., Vasilatos C., Itskosa G. et al. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1–3):581–588. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.126>
18. Hamadi A., Nabih K. Synthesis of zeolites materials using fly ash and oil shale ash and their applications in removing heavy metals from aqueous solutions. *Hindawi Journal of Chemistry*. 2018;2018(1):6207910. <https://doi.org/10.1155/2018/6207910>
19. Somerset V., Petrik L., Iwuoha E. Alkaline hydrothermal conversion of fly ash filtrates into zeolites 2: Utilization in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2005;40(8):1627–1636. <https://doi.org/10.1081/ESE-200060675>
20. Bessa R., Costa L., Oliveira C. et al. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017;245:64–72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.004>
21. Tayraukham P., Jantarit N., Osakoo N., Wittayakun J. Synthesis of pure phase NaP2 zeolite from the gel of NaY by conventional and microwave-assisted hydrothermal methods. *Crystals*. 2020;10(10):951. <https://doi.org/10.3390/cryst10100951>
22. Wajima T., Munakata K., Ikegami Y. Conversion of waste sandstone cake into crystalline zeolite X using alkali fusion. *Materials Transactions*. 2010;51(5):849–854. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH200905>
23. Lee Y.-R., Soe J.T., Zhang S. et al. Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. *Chemical Engineering Journal*. 2017;317:821–843. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.124>
24. Kunecki P., Panek R., Wdowin M. et al. Influence of the fly ash fraction after grinding process on the hydrothermal synthesis efficiency of Na-A, Na-P1, Na-X and sodalite zeolite types. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2021;8(2):291–311 <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00332-1>
25. Hu T., Gao W., Liu X. et al. Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. *Royal Society Open Science*. 2017;4:170921. <https://doi.org/10.1098/rsos.170921>
26. Yang L., Qian X., Yuan P. et al. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na_2CO_3 . *Journal of Cleaner Production*. 2019;212:250–260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.259>
27. Mallapur V.P., Oubagaranadin J.U.K. A brief review on the synthesis of zeolites from hazardous wastes. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2017;76(1):1–13. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2016.1231086>
28. Golbad S., Khoshnoud P., Abu-Zahra N. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite from fly ash for the removal of lead ions from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017;14(1):135–142. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1133-x>
29. Shabani J.M., Omotola B., Oyekola O., Petrik L. Synthesis of hydroxy sodalite from coal fly ash for biodiesel production from waste-derived maggot oil. *Catalysts*. 2019;9(12):1052. <https://doi.org/10.3390/catal9121052>
30. Василевский Б.Б., Ежков Ю.Б., Рахимов Р.Р. и др. Проблемы крупнообъемных месторождений золота и меди Узбекистана. Ташкент; 2012. 116 с.
Vasilevsky B.B., Yezhkov Yu.B., Rakhimov R.R. et al. *Problems of large-volume gold and copper deposits in Uzbekistan*. Tashkent; 2012. 116 p. (In Russ.)

Информация об авторах

Елена Иннокентьевна Мирзаева – PhD (техн.), доцент кафедры металлургии, Университет науки и технологий МИСИС (филиал в г. Алмалыке), г. Алмалык, Республика Узбекистан; ORCID [0009-0003-4198-2274](https://orcid.org/0009-0003-4198-2274); e-mail mirzaevaelena92@gmail.com



Нурхон Фархатовна Исаева – PhD (техн.), докторант, Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан; ORCID [0000-0001-8513-6975](https://orcid.org/0000-0001-8513-6975); e-mail nurhonisaeva@gmail.com

Элмурод Яхшибой угли Ялгашев – докторант, старший научный сотрудник, Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан; ORCID [0000-0001-7921-2206](https://orcid.org/0000-0001-7921-2206); e-mail chemyalgashev@mail.ru

Дилноза Пердеш кизи Турдиева – докторант, младший научный сотрудник, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Республика Узбекистан; ORCID [0009-0000-3216-5801](https://orcid.org/0009-0000-3216-5801); e-mail turdievadilnoza34@gmail.com

Руфатжон Машариф угли Боймонов – старший преподаватель кафедры машин и оборудования нефтегазовой промышленности и систем трубопроводного транспорта, Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Республика Узбекистан; e-mail rufatjonboymonov1992@gmail.com

Information about the authors

Elena I. Mirzaeva – PhD (Eng.), Associate Professor of the Department of Metallurgy, University of Science and Technology MISIS (Almalyk branch), Almalyk, Republic of Uzbekistan; ORCID [0009-0003-4198-2274](https://orcid.org/0009-0003-4198-2274); e-mail mirzaevaelena92@gmail.com

Nurkhon F. Isaeva – PhD (Eng.), Doctoral Student, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan; ORCID [0000-0001-8513-6975](https://orcid.org/0000-0001-8513-6975); e-mail nurhonisaeva@gmail.com

Elmurod Ya. Yalgashev – Doctoral Student, Senior Researcher, Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan; ORCID [0000-0001-7921-2206](https://orcid.org/0000-0001-7921-2206); e-mail chemyalgashev@mail.ru

Dilnoza P. Turdiyeva – Doctoral Student, Junior Researcher, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Republic of Uzbekistan; ORCID [0009-0000-3216-5801](https://orcid.org/0009-0000-3216-5801); e-mail turdievadilnoza34@gmail.com

Rufatjon M. Boymonov – Senior Lecturer of the Department of Machinery and Equipment of Oil and Gas Industry and Pipeline Transport Systems, Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan; e-mail rufatjonboymonov1992@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2024
Поступила после рецензирования 07.06.2024
Принята к публикации 10.09.2024

Received 26.02.2024
Revised 07.06.2024
Accepted 10.09.2024