



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 544.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021

 EDN: [WMDRRR](https://elibrary.ru/WMDRRR)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

Юлия Алексеевна Тунакова¹, Всеволод Сергеевич Валиев²,
Гульнара Наилевна Габдрахманова³

^{1,3} Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Казань, Россия, podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

Аннотация. Рассмотрены особенности строения цеолитов и их физико-химические свойства. Определены основные параметры адсорбции ионов металлов из водных растворов с применением природного модифицированного цеолита Татарского-Шатрашанского месторождения. Проведены экспериментальные исследования по извлечению ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) из модельных растворов цеолитом. Изучен процесс адсорбции ионов металлов из растворов химически модифицированным цеолитом при оценке влияния различных факторов. Степень извлечения ионов металлов увеличивается на 30 % и достигает 98 %; сорбционная емкость по цинку увеличивается в 1,78 раза, по меди – в 5,7 раза, по свинцу – в 5,7 раза, по марганцу – в 3 раза. Разработаны рекомендации по получению модифицированного цеолита и сорбционной очистке вод от ионов металлов с его применением.

Ключевые слова: адсорбция, ионы металлов, цеолит, изотермы сорбции, модели адсорбции, коэффициент аппроксимации.

Благодарности: Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 075-03-2023-032 от 16.01.2023 г. (номер темы FZSU-2023-0005).

Для цитирования: Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н. Использование природного цеолита для очистки вод // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 179–185. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021. EDN: <https://elibrary.ru/WMDRRR>.

Original article

USING NATURAL ZEOLITE FOR WATERTREATMENT

Yulia A. Tunakova¹, Vsevolod S. Valiev², Gulnara N. Gabdrakhmanova³

^{1,3} Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI, Kazan, Russia

¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia, podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

Abstract. The structural features of zeolites and their physicochemical properties are considered. The main parameters of the adsorption of metal ions from aqueous solutions were determined using natural modified zeolite from the Tatarskoye-Shatrashanskoye deposit. Experimental studies have been carried out on the extraction of Zn(II), Pb(II), Cu(II) and Mn(II) ions from model solutions by zeolite. The process of adsorption of metal ions from solutions by chemically modified zeolite was studied by evaluating the influence of various factors. The degree of extraction of metal ions increases by 30 % and reaches 98 %; the sorption capacity for zinc increases 1,78 times, for copper - 5,7 times, for

© Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н., 2024

lead - 5,7 times, for manganese - 3 times. Recommendations have been developed for obtaining a modified zeolite and sorption purification of solutions from metal ions with its use.

Keywords: adsorption, heavy metal ions, zeolite, sorption isotherms, adsorption models, approximation coefficient.

Acknowledgements: Scientific research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the fulfillment of obligations under Agreement No. 075-03-2023-032 dated 01/16/2023 (topic number FZSU-2023-0005).

Forcitation: Tunakova, Yu.A., Valiev, V.S. & Gabdrakhmanova, G.N. (2024). Using natural zeolite for water treatment. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 179-185. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021. EDN: <https://elibrary.ru/WMDRRR>.

ВВЕДЕНИЕ

Водоочистка является одним из распространенных технологических процессов, реализуемых для питьевой, технической и сточных вод. В настоящее время применяются различные методы очистки водных растворов от ионов металлов, такие как физические, химические, физико-химические и биохимические, среди которых наибольшее распространение получили осаждение, коагуляция-флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция [1, 2].

Сорбционная очистка применяется при водоподготовке природных вод для использования в технологических циклах предприятий, для вторичного использования сточных вод, что обеспечивается применением чаще всего синтетических материалов. Использование природных сорбционных материалов имеет преимущества ввиду широкой распространенности, более низкой стоимости очистки, высокой механической прочности и значительного сродства к катионам металлов, что позволяет их рассматривать в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников в технологиях водоподготовки [3]. Такими способностями обладают природные цеолиты, которые представляют собой нанопористые кристаллические алюмосиликаты с адсорбционными и ионообменными свойствами. Цеолиты Татарско-Шатрашанского месторождения представляют собой сложную поликомпонентную систему переменного состава [4]. Основными элементами составов цеолита [5] являются: SiO₂ (44–80 %), CaO (8–18 %), Al₂O₃ (4–13 %), Fe₂O₃ (1,5– 4,3 %), K₂O ~ 2,6 %, Na₂O ~ 0,4 %.

Исследования последних лет по использованию природных материалов в качестве сорбентов для очистки вод от металлов показали, что цеолит характеризуется достаточно высокой сорбционной емкостью по отношению к металлам. Исследования авторов подтверждают эффективность использования модифициро-

ванных сорбентов, полученных на основе природных материалов, что позволяет разрешить ряд проблем водоочистки [6–13].

Ранее нами были проведены исследования цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения [14, 15] после проведения многоэтапной модификации, что влияло на увеличение стоимости конечного продукта, поэтому было принято решение упростить стадии производства сорбента для снижения стоимости водоочистки без потери эффективности очистки вод.

МЕТОДЫ

Для экспериментальных исследований был взят образец цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения размером фракции 0,2 мм. Взвешенную навеску массой 3 г выдержали, перемешивая в 100 мл дистиллированной воды, в течение 60 минут. Затем отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и оставили сушить при комнатной температуре в течение 48 часов.

Основные технологические операции следующие.

Для анализа отобрали 1 г подготовленного образца. Объем модельного раствора составлял 100 мл. Концентрация ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Cr(VI) в модельных растворах изменялась от 0,5 до 5 мг/л. Первый этап эксперимента осуществлялся путем перемешивания модельного раствора с сорбентом. Время контакта раствора с сорбентом – 120 минут. С шагом 20 минут производился отбор проб раствора объемом 15 мл. Анализ концентраций проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-400.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Получены следующие результаты экспериментальных исследований.

Исходная концентрация ионов Zn(II) в модельном растворе по результатам измерения составляла 1,066 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Zn(II) уменьшилась до 0,019 мг/л.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

Исходная концентрация ионов Pb(II) в модельном растворе составляла 0,788 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация Pb(II) была ниже предела обнаружения (< 0,003 мг/л).

Исходная концентрация ионов Cu(II) в модельном растворе составляла 0,714 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Cu(II) снизилась до 0,055 мг/л.

Исходная концентрация ионов Mn(II) в модельном растворе составляла 0,750 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Mn(II) уменьшилась до 0,058 мг/л.

Исходная концентрация ионов Cr(VI) в модельном растворе составляла 0,747 мг/л. В отобранных пробах после контакта цеолита с раствором содержание ионов Cr(VI) не изменилось.

ОБСУЖДЕНИЕ

При сорбционной очистке на цеолите в

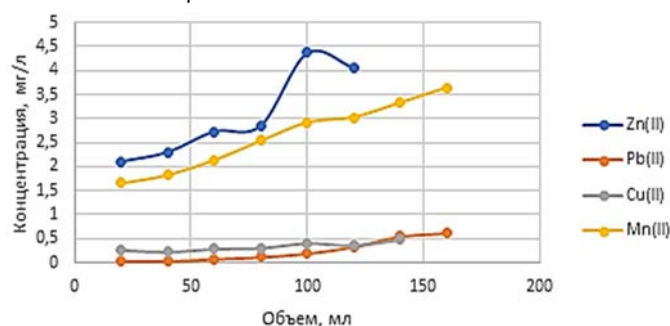


Рисунок 1 – Зависимость концентрации ионов металлов от пропущенного объема

Figure 1 – Dependence of the concentration of metal ions on the passed volume

При контакте цеолита с модельными растворами процесс сорбции наблюдался в виде прямой пропорциональной зависимости между объемом и количеством поглощенных ионов. Для катионов Zn(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигала 63 %, сорбционное равновесие наступило после 80 мл пропущенного объема с эффективностью очистки около 51 %. Для ионов Pb(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигла 99 %, а сорбционное равновесие наступило после 100 мл пропущенного объема с эффективностью очистки порядка 92 %. Для ионов Cu(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигала 93 % и после 100 мл пропущенного объема наступило сорбционное равновесие с эффективностью очистки около 89 %. Для ионов Mn(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигла 63 %, сорбционное равно-

течение первых 20 минут контакта эффективность сорбции ионов Zn(II) составила около 98 %, сорбция ионов Pb(II) составила практически 100 % эффективности, эффективность сорбции ионов Cu(II) и Mn(II) достигла значений 92 %.

Достигнутая эффективность сорбции Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) сохранялась в течение всего эксперимента (120 минут). В то же время сорбции ионов Cr(VI) на цеолите не наблюдалось.

На втором этапе эксперимента для анализа была отобрана навеска подготовленного цеолита весом 0,5 г. В этом случае модельный раствор пропускали через цеолит, помещенный на бумажный фильтр. Отбор проб осуществлялся каждые 20 мл пропущенного через сорбент раствора. Анализ концентраций проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-400.

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

весие наступило после 100 мл пропущенного объема со снижением эффективности очистки до 36 %.

Адсорбционная емкость цеолита рассчитывалась по формуле:

$$A = (C_1 - C_{равн}) \frac{V}{m},$$

где V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г; C_1 – исходная концентрация ионов в растворе, $C_{равн}$ – равновесная концентрация ионов в растворе после сорбции, мг/л.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Исходя из анализа полученных изотерм сорбции на цеолите можно сделать следующий вывод.

Изотермы сорбции Zn(II) и Pb(II) на цеолите относятся к изотермам II типа (по классификации БЭТ). Данный тип изотерм связан с образованием при адсорбции многих слоев, с полимолекулярной адсорбцией. Изотермы сорбции ионов Mn(II) принадлежат к изотер-

мам I типа, с мономолекулярной адсорбцией. Изотермы сорбции Cu(II) на цеолите принадлежат к изотермам V типа, которые характерны для пористых твердых тел с формированием конечной адсорбции.

Для определения механизма все полученные изотермы сорбции обрабатывались с помо-

щью моделей Ленгмюра, Френдлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина путем линеаризации в координатах: $1/A=f(1/C)$ (рис. 3), $\log A=f(\log C)$ (рис. 4), $\ln A=f(\ln(C_1/C_{равн}))^2$ (рис. 5), $A=f(\ln C)$ (рис. 6).

Результаты обработки изотерм сорбции на цеолите представлены в таблице 1.

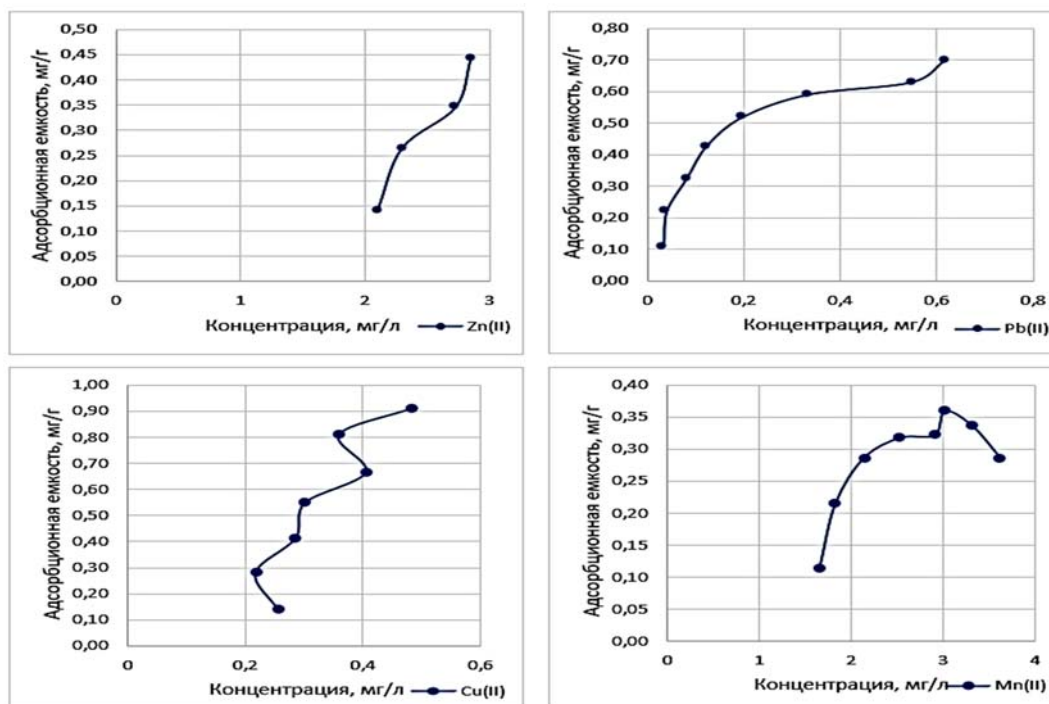


Рисунок 2 – Изотерма сорбции на цеолите

Figure 2 – Sorption isotherm on zeolite

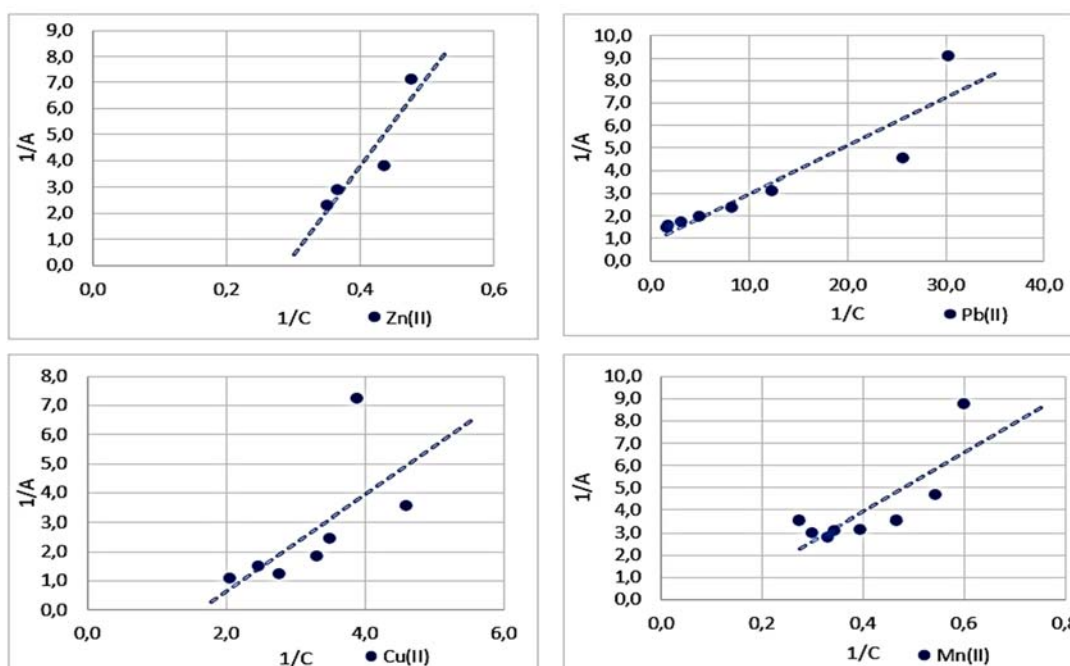


Рисунок 3 – Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

Figure 3 – Linear form of the Langmuir adsorption isotherm

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

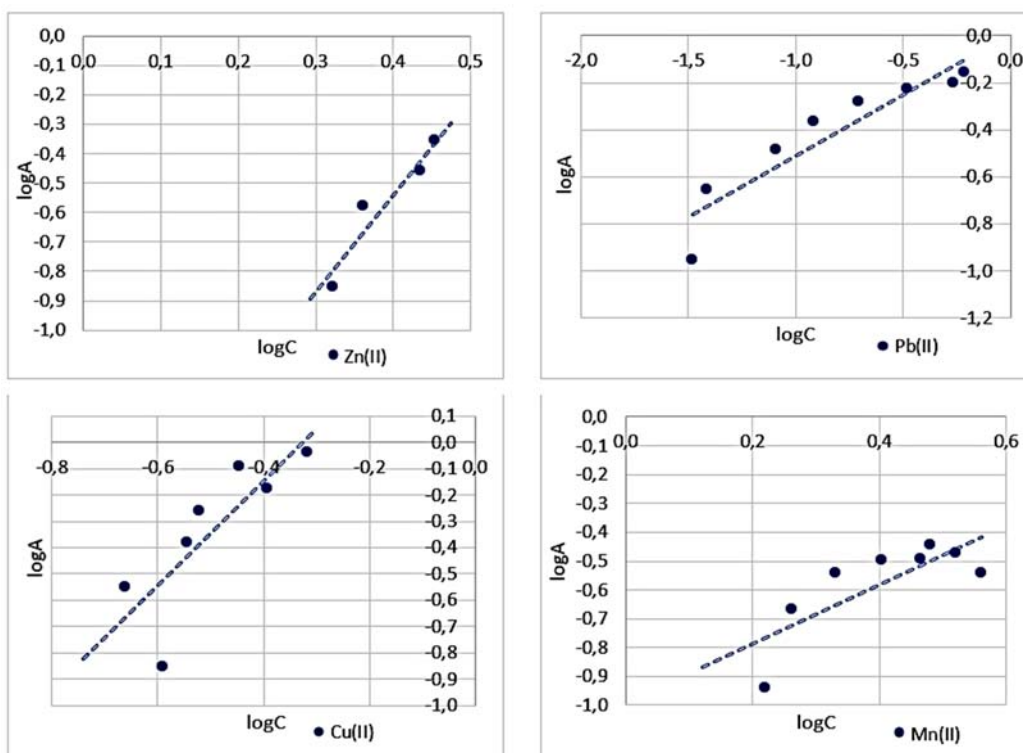


Рисунок 4 – Линейная форма изотермы адсорбции Френдлиха

Figure 4 – Linear form of the Freundlich adsorption isotherm

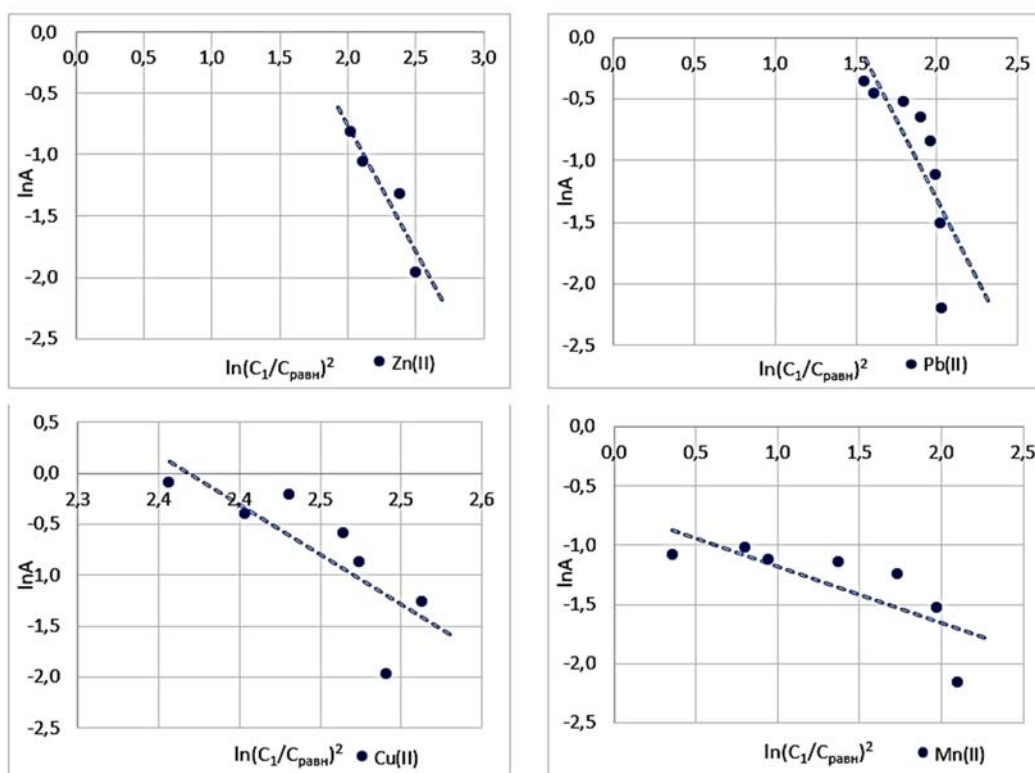


Рисунок 5 – Линейная форма изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича

Figure 5 – Linear form of the Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm

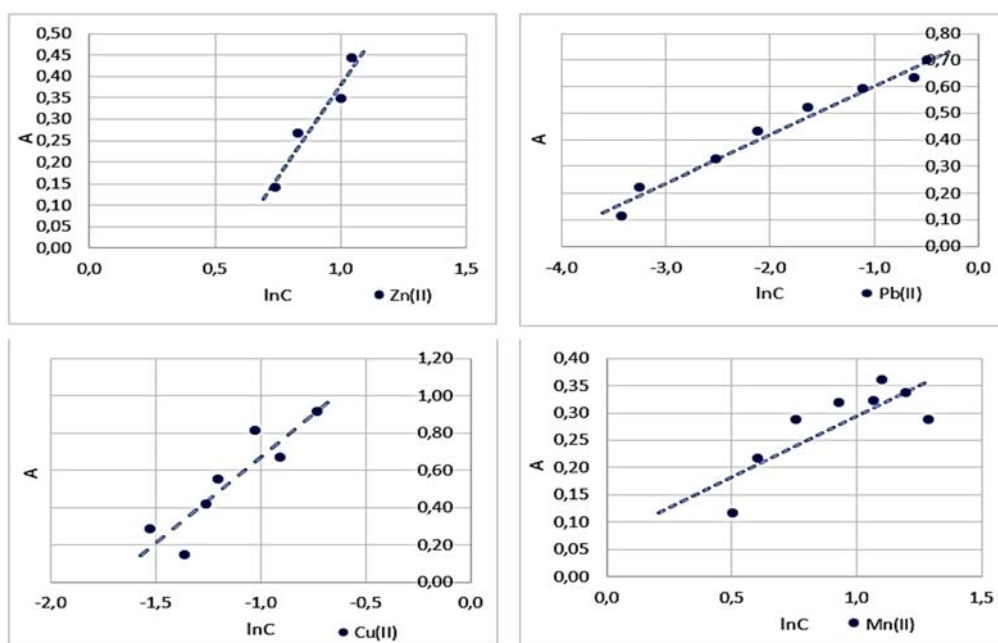


Рисунок 6 – Линейная форма изотермы адсорбции Темкина

Figure 6 – Linear form of the Temkin adsorption isotherm

Таблица 1 – Обработка изотерм сорбции на цеолите

Table 1 – Processing of sorption isotherms on zeolite

Модель	Ионы			
	Zn(II)	Pb(II)	Cu(II)	Mn(II)
Ленгмюра	$y = 34,164x - 9,8845$ $R^2 = 0,8504$	$y = 0,214x + 0,8503$ $R^2 = 0,8565$	$y = 1,6539x - 2,6506$ $R^2 = 0,4393$	$y = 13,256x - 1,3501$ $R^2 = 0,6379$
Френдлиха	$y = 3,2856x - 1,8558$ $R^2 = 0,9059$	$y = 0,5189x + 0,0074$ $R^2 = 0,8639$	$y = 1,971x + 0,6389$ $R^2 = 0,6631$	$y = 1,0298x - 0,9933$ $R^2 = 0,6115$
Дубинина-Радужкевича	$y = -2,0486x + 3,3404$ $R^2 = 0,8818$	$y = -2,5924x + 3,8709$ $R^2 = 0,5855$	$y = -9,7071x + 22,986$ $R^2 = 0,6322$	$y = -0,477x - 0,7$ $R^2 = 0,5917$
Темкина	$y = 0,8642x - 0,4858$ $R^2 = 0,9383$	$y = 0,1817x + 0,7827$ $R^2 = 0,976$	$y = 0,9205x + 1,5881$ $R^2 = 0,8138$	$y = 0,2251x + 0,0693$ $R^2 = 0,6453$

Также получены уравнения регрессии (табл. 1). Рассчитанный коэффициент детерминации позволяет определить соответствие изотермы сорбции исследуемого процесса классической модели. Чем ближе данный коэффициент к 1, тем более достоверно модель сорбции согласуется с исследуемым процессом.

Из таблицы 1 видно, что для цеолита изотермы адсорбции ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) лучше всего описываются уравнением Темкина, которое характеризует адсорбат-адсорбат межмолекулярное взаимодействие. Вследствие взаимного отталкивания ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается в ходе заполнения слоя. Адсорбция идет с одно-

родным распределением максимальной энергии связывания.

Наибольшей адсорбционной активностью исследованный цеолит обладает по отношению к ионам Zn(II) и Pb(II). Следует отметить, что цеолит не обладает высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам Cu(II), как описывается в литературных данных. А по отношению к ионам Mn(II) цеолит показал еще более низкие результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизмов сорбции ионов металлов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II). Для исследований в качестве сорбентов был выбран цеолит.

При использовании монорастворов, содержащих только ионы Zn(II), или ионы Pb(II), или Cu(II), или Mn(II), сорбция данных ионов имеет схожую кинетику. Однако при различных комбинациях ионов тяжелых металлов и концентраций описание процесса сорбции на цеолите может меняться в связи с конкуренцией металлов между собой за сорбционные активные центры, поэтому требуется подбирать объем воды, массу цеолита и условия подготовки с учетом состава и содержания ионов тяжелых металлов в промышленных сточных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. № 202. P. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021
2. Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозным сорбентом из водных растворов // *От химии к технологии: шаг за шагом*. 2022. Т. 3. В.1. С. 8–20.
3. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // *Химия и технология воды*. 1999. 21. № 3. 310 с.
4. Тюрин А.Н. Минералого-литологическая характеристика цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения, автореферат дис. ... по специальности 25.00.06 // *Казань*. 2003. 208 с.
5. Валиева И.Р., Нефедов В.А. Физико-химические свойства цеолитовых и цеолит монтмориллонитовых пород среднего Палеозоя Приполярного Урала // *Цеолиты Приполярного и Полярного Урала, Наука и современность-2011* : материалы IX Международной научно-практической конференции: в 2 ч. Ч. 1. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2011. 69 с.
6. Шачнева Е.Ю., Султанова З.А., Магомедова М.Э. Физико-химические условия сорбции ряда тяжелых металлов сорбентом на основе природного минерального сырья // *Естественные науки*. 2015. № 2 (51). С. 69–76.
7. Максимов А.Ф., Вагапова А.И., Кутырев Г.А. Сорбция ионов Cu(II) и Co(II) гибридным адсорбентом на основе цеолита и гиперразветвленного полиэфира // *Вестник Технологического университета*. 2022. Т. 25. № 3. С. 40–45.
8. Шачнева Е.Ю. Получение сорбентов на основе природного минерального сырья // *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2022. № 2. С. 66–74.
9. Дремичева Е.С. Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах // *Химическая безопасность*. 2022. Т. 6. № 1. С. 47–62.
10. Арутюнян Р.С., Арутюнян Л.Р., Петросян И.А., Бадалян Г.Г., Саргсян А.О., Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И.

Сорбция ионов железа (III) из вин цеолитами, обработанными кислотой // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. № 1 (20). С. 111–117.

11. Мишагин К.А., Ямалева Е.С., Готлиб Е.М., Хацринов А.И. Влияние кислотной активации на сорбционные характеристики цеолит содержащей кремнистой породы // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. № 6. С. 73–80.

12. Саримсакова Н.С., Файзуллаев Н.И., Бакиева Х.А. Изучение физико-химических характеристик клиноптилотита в процессе его модификации // *Universum: технические науки*. 2022. № 1–3 (94). С. 21–26.

13. Каратаев О.Р., Новиков В.Ф., Шамсутдинова З.Р. Очистка сточных вод цеолитсодержащими породами // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. Т. 17. № 15. С. 169–174.

14. Тунакова Ю.А., Валиев В.С., Габдрахманова Г.Н., Кузнецова О.Н. Использование модифицированного цеолита в качестве фильтроматериала для доочистки питьевых вод // *Вестник Технологического университета*. 2022. Т. 25. № 11. С. 113–116.

15. Тунакова Ю.А., Мингазетдинов И.Х., Габдрахманова Г.Н., Валиев В.С., Кузнецова О.Н. Технология доочистки и минерализации питьевых вод для обеспечения химической безопасности и физиологической полноценности в конечной точке потребления // *Вестник Технологического университета*. 2019. Т. 22. № 6. С. 88–92.

Информация об авторах

Ю. А. Тунакова – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

В. С. Валиев – старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ, РФ.

Г. Н. Габдрахманова – кандидат химических наук, ассистент кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

Information about the authors

Yu.A. Tunakova - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after I.I. A.N. Tupolev - KAI.

V.S. Valiev - Senior Researcher, Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, RF.

G.N. Gabdrakhmanova - Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after V.I. A.N. Tupolev - KAI.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 16 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 16 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.