

Ползуновский вестник. 2025. № 3. С. 181–184. Polzunovskiy vestnik. 2025;3: 181–184.

Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки) УДК544.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.031



## РАЗРАБОТКА ФИЛЬТРОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД ОТ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ

# Юлия Алексеевна Тунакова <sup>1</sup>, Гульнара Наилевна Габдрахманова <sup>2</sup>, Всеволод Сергеевич Валиев <sup>3</sup>

- $^{1,\ 2}$  Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева–КАИ, Казань, Россия
- <sup>1</sup> iuliaprof@mail.ru.https://orcid.org/0000-0002-8826-8639
- <sup>2</sup> g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0735-5181
- 3 Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Казань, Россия
- 3 podrost@mail.ru

Аннотация. Пробы питьевой воды, отобранные в домах и квартирах на территории г. Казани, показали полиметаллическое загрязнение. В статье исследована возможность применения цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для доочистки питьевых вод от металлов, поступающих в ходе прохождения по водоводам и разводящим путям. Проведена серия экспериментов по разработке способов модификации цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения. Предложены наиболее эффективные способы модификации. Разработаны три образца фильтроматериала: цеолит природный подготовленный, цеолит модифицированный кислотой и цеолит обработанный солью. Эффективность фильтроматериалов оценивалась путем сопоставления концентраций металлов до и после контакта с разработанными образцами фильтроматериалов. Анализ концентраций металлов до и после очистки образцами фильтроматериалов проводился методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Оценена эффективность сорбции отдельных образцов цеолитсодержащей породы по отношению к водным растворам цинка, свинца, меди, и хрома. Расчет эффективности сорбции показал эффективность очистки фильтроматериалом на основе цеолита природного, подготовленного механически от ионов свиниа – до 98 % и меди – до 93 %, однако использование данного фильтроматериала дает большое количество взвесей. Цеолит, модифицированный HCI, показал также высокую эффективность очистки от ионов меди– 96 % и свинца – 94 %. Фильтроматериал на основе цеолита, модифицированного раствором NaCl, показал высокую эффективность очистки от ионов цинка – до 81 %, меди – до 94 % и свинца – до 86 %.

**Ключевые слова:** цеолит, модификация, фильтроматериал, металлы, доочистка питьевой воды, эффективность

**Для цитиирования:** Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н. Разработка фильтроматериала на основе цеолитсодержащей породы для доочистки питьевых вод от водорастворимых форм металлов // Ползуновский вестник. 2025. № 3, С. 181–184. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.031. EDN: https://elibrary.ru/TRFUFM.

Original article

### DEVELOPMENT OF FILTER MATERIAL BASED ON CEOLITE-CONTAINING ROCK FOR ADDITIONAL TREATMENT OF DRINKING WATER FROM WATER-SOLUBLE FORMS OF METALS

Yulia A. Tunakova <sup>1</sup>, Gulnara N. Gabdrakhmanova <sup>2</sup>, Vsevolod S. Valiev <sup>3</sup>

- <sup>1, 2</sup> Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI, Kazan, Russia
- <sup>1</sup> juliaprof@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8826-8639
- <sup>2</sup> g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0735-5181
- <sup>3</sup> Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia
- 3 podrost@mail.ru

**Abstract.** Drinking water samples taken in houses and apartments in the territory of Kazan showed polymetallic contamination. In the article the possibility of using zeolite-containing rock of the Tatarsko-Shatrashansky deposit for additional treatment of drinking water from metals coming in the course of passing through water pipelines and branch lines is investigated. A

© Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н., 2025

series of experiments on development of methods of modification of zeolite-containing rock of Tatarsko-Shatrashansky deposit was carried out. The most effective ways of modification were proposed. Three samples of filter material were developed: natural prepared zeolite, zeolite modified with acid and zeolite treated with salt. The effectiveness of the filter materials was evaluated by comparing the concentrations of metals before and after contact with the developed filter material samples. Metal concentrations before and after treatment with the filter material samples were analyzed by atomic absorption spectrometry. Sorption efficiency of separate samples of zeolite-containing rock in relation to aqueous solutions of zinc, lead, copper, and chromium was evaluated. The calculation of sorption efficiency showed the efficiency of purification by filter material based on natural zeolite, prepared mechanically from lead ions - up to 98% and copper - up to 93%, but the use of this filter material gives a large amount of suspended solids. Zeolite modified with HCl also showed high efficiency of purification from copper ions - 96% and lead ions - 94%. The filter material based on zeolite modified by NaCl solution showed high efficiency of purification from zinc ions - up to 81%, copper - up to 94% and lead - up to 86%.

Keywords: zeolite, modification, filter material, metals, additional treatment of drinking water, efficiency.

For citation: Tunakova, Yu.A., Gabdrakhmanova, G.N.& Valiev, V.S. (2025). Development of filter material based on ceolite-containing rock for additional treatment of drinking water from water-soluble forms of metals. Polzunovskiy vestnik, (3), 181-184. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.03.031. EDN: https://elibrary.ru/TRFUFM.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В результате вторичного загрязнения металлами вод питьевого назначения после прохождения по водоразводящим магистралям становится необходимой индивидуальная доочистка водопроводной воды от металлов непосредственно потребителями. Хроническое поступление металлов в организм человека ведет к нарушениям в работе многих органов и систем [1-4]. Работы по оценке сорбционной емкости отечественных природных сорбентов для доочистки питьевой воды от ионов металлов, например [5-7], показывают эффективность природных материалов. Однако разработка фильтроматериала для доочистки питьевых вод из цеолитсодержащей породы имеет основания ввиду дешевизны и доступности сырья, эффективности удаления металлов в водных растворах, безопасности использования и получения физиологически полноценной воды. Известны исследования по изучению физико-химических свойств и структурно-химических превращений цеолита, полученного в ходе гидротермальной и кислотнотермической модификации для улучшения эффективности сорбции природного материала [8-10]. Но исследования по модификации цеолитов местного месторождения с целью получения фильтроматериала для доочистки питьевых вод от металлов имеют большое практическое значение.

Поэтому целью нашего исследования явилась разработка способа модификации цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для доочистки питьевой воды от водорастворимых форм металлов.

#### **МЕТОДЫ**

Был осуществлен отбор проб водопроводной питьевой воды в местах проживания детей (квартирах и домах) по всей территории города Казани (количество определений концентраций металлов — 1465). Отбор проб питьевой воды, согласно ГОСТ Р 51592, проводился на выходе из водопроводных кранов внутри квартир и домов. Пробы отбирались без предварительного слива воды объемом в 1,5 дм³ в чистые полиэтиленовые емкости с герметичными крышками. В процессе пробоподготовки 1 дм³ пробы выпаривался на водяной бане, сухой остаток растворялся в 50 см³ 1 н. азотной кислоты (х.ч.), Полученная аликвотная часть анализировалась методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS) на содержание металлов (длины волн, нм): Zn (213,9 нм), Pb (283,3 нм), Cu (324,8 нм), Cr (357,9 нм).

Концентрации цинка в образцах питьевой водопроводной воды менялись в диапазоне 0,012— 0,044 мг/дм<sup>3</sup>, средняя концентрация составила 0,028 мг/дм³. Концентрации меди в питьевой воде изменялись 0,0015—0,009 мг/дм³, средняя концентрация — 0,005 мг/дм³. Концентрации свинца в водопроводной воде варьировались в диапазоне от 0,007 до 0,025 мг/дм³, средняя концентрация составила 0,016 мг/дм³. Концентрации хрома изменялись от 0,0005 до 0,023 мг/дм³, средняя концентрация — 0,012 мг/дм³.

Использование в качестве фильтроматериала для очистки питьевых вод цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения разрешено заключением Санэпиднадзора. Для оценки эффективности использования цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения в качестве фильтроматериала были проведены испытания подготовленных немодифицированных и модифицированных образцов с последующим сравнением с промышленными БФ, показавшими лучшую эффективность очистки.

Для экспериментальных исследований были разработаны три образца фильтроматериалов, включающих цеолит природный, подготовленный механически, цеолит модифицированный кислотой и обработанный солью.

Для фильтроматериала, включающий цеолит природный, подготовленный механически, использовался образец цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения массой 3 г, выдерживался при перемешивании в 100 мл дистиллированной воды в течение 60 минут. Затем образец отфильтровывался с промывкой на фильтре дистиллированной водой и последующей сушкой при комнатной температуре в течение 48 часов.

Для фильтроматериала, включающий цеолит, модифицированный кислотой, использовался 20 % раствор HCI. В раствор кислоты объемом 50 мл помещалась термически обработанная взвешенная навеска цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения, масса которой составляла 0,5 г, и выдерживалась в растворе кислоты в течение 6 часов. Затем использованный раствор сливался, и образец цеолита промывался дистиллированной водой на бумажном фильтре. Далее образец цеолита помещался в сушильный шкаф при 105 °C на 2 часа.

Для фильтроматериала, включающего цеолит, обработанный солью, использовался цеолита раствор соли NaCl. Взвешенная навеска цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения массой 3 г выдержалась в 100 мл 5 % раствора NaCl в течение 60 минут. Затем промытый дистиплированной водой образец сушился на бумажном фильтре при комнатной температуре в течение 48 часов.

Подготовленный модельный раствор ионов металлов пропускали через образцы, помещенные на бумажный фильтр. Комбинированный модельный

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2025

## РАЗРАБОТКА ФИЛЬТРОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД ОТ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ

раствор содержал катионы Zn(II), Pb(II), Cr(III), Cu(II) в концентрациях, соответствующих средним значениям их содержания в водопроводной питьевой воде. Анализ концентраций металлов после контакта с образцами модифицированного цеолита проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-400.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Концентрация ионов металлов до и после очистки воды фильтроматериалами от ионов металлов представлены таблице 1.

Эффективность сорбции  $E_s,\,\%$  вычислялась для каждого металла по формуле:

$$E_S = \frac{C_{до} - C_{после}}{C_{πο}} \times 100;$$

где  $C_{\text{до}}$  и  $C_{\text{после}}$  – концентрации металла в растворе до и после адсорбции на фильтроматериале.

Оценка эффективности очистки образцами цеолитсодержащего фильтроматериала представлена на рисунке 1.

Таблица 1 – Концентрация ионов металлов до и после очистки воды фильтроматериалами от ионов металлов Table 1 – Concentration of metal ions before and after water treatment by filter materials from metal ions

Фильтроматериалы / Концентрация катионов металлов (мг/л)		Zn(II)	Pb(II)	Cr(III)	Cu(II)
Цеолит природный, подготовленный	До	0,028	0,016	0,012	0,005
	После	0,01	0,0003	0,0038	0,0003
Цеолит, модифицированный HCl	До	0,028	0,016	0,012	0,005
	После	0,0064	0,0009	0,005	0,0002
Цеолит, модифицированный раствором NaCl	До	0,028	0,016	0,012	0,005
	Поспе	0.0053	0.0022	0.0096	0.0003



Рисунок 1 – Эффективность очистки образцами цеолитсодержащего фильтроматериала Figure 1 – Efficiency of purification by samples of zeolite-containing filter material

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, установлена высокая эффективность очистки цеолитом природным, подготовленным механически от ионов свинца — до 98 % и меди — до 93 %, однако данный фильтроматериал дает большое количество взвесей, что ограничивает его применение для доочистки питьевых вод. Фильтроматериал, включающий цеолит, модифицированный HCI, показал также высокую эффективность очистки от ионов меди — 96 % и свинца — 94 %.

Фильтроматериал, включающий цеолит, модифицированный раствором NaCl, продемонстрировал высокую эффективность очистки от ионов цинка — до 81 %, меди — до 94% и свинца — до 86%. Однако сорбция ионов хрома составила всего 20 %, что ниже установленной ГОСТ 31952-2012 минимально допустимой степени очистки, что ограничивает применение данного фильтроматериала для очистки питьевых вод с повышенным содержанием ионов хрома.

Отмечено, что по эффективности сорбции всех трех образцов фильтроматериала ионы металлов располагаются в ряд Cu(II)>Pb(II)>Zn(II)>Cr(III).

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Фильтроматериалы для очистки питьевых вод от металлов, поступающих в ходе вторичного загрязнения, по мере прохождения по водоразводящим путям обеспечивают требуемую эффективность и безопасность. Выбранные три способа модификации образцов фильтроматериалов, включающих цеолит

природный подготовленный механически, цеолит, модифицированный соляной кислотой и цеолит, обработанный раствором хлорида натрия, повышают эффективность доочистки питьевых вод от металлов.

Результаты проведенных экспериментов представляют научно-практический интерес, так как позволяют научно обосновать способы модификации цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для получения фильтроматериала, предназначенного для доочистки питьевых вод от водорастворимых форм металлов.

\* Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 075-03-2024-067 от 17.01.2024 г. (номер темы FZSU-2023-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Martinez-Hernanz A., Gonzalez-Estecha M., Blanco M., Fuentes M., Ordycez-Iriarte J.M., Palazyn-Bru I., Calvo-Manuel E., Bodas-Pinedo A. (2020). Blood lead in children and associations with trace elements and sociodemographic factors. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: organ of the Minerals and Trace Elements (GMS). 58:126424. doi: 10.1016/j.jtemb.2019.126424. Epub 2019 Nov.
- 2. Оценка микроэлементного состава крови у детей с врожденными деформациями грудного и поясничного отделов позвоночника (предварительное сообщение) / Т.В. Лобачевская [и др.] // Ортопедия, травматология и восстановительная хирургия детского возраста. 2019. № 7 (1). С. 51–56. https://doi.org/10.17816/PTORS7151-56.

- 3. John A.M. Mahugija, Zainab S. Kasenya and Kessy F. Kilulya. (2018). Levels of heavy metals in urine samples of school children from selected industrial and non-industrial areas in Dar es Salaam, Tanzania. African Health Sciences. 18(4): 1226–1235. doi: 10.4314/ahs.v18i4.44.
- 4. Лобачев А.Л., Ревинская Е.В., Лобачева И.В. Питьевая вода. Санитарно-токсикологическая характеристика химических компонентов воды. Самара: Самарский университет, 2008. 37 с.
- 5. Митракова Т.Н., Лукьянчикова О.Н., Лозинская Е.Ф. Сорбция ионов меди (II) природными материалами // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 72–80 .
- 6. Кольцова А.В. Исследование очистки питьевой воды на основе минеральных сорбентов // В сборнике: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXVII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горногеологической школы. Томск. 2023. С. 150–151.
- 7. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92–96.
- 8. Мишагин К.А., Ямалеева 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.
- 9. 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.
- 10. Erdem E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. № 2 (280). P. 309–314.

#### 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.
- Г. Н. Габдрахманова кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры 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.

#### **REFERENCES**

1. Martinez-Hernanz, A., Gonzalez-Estecha, M., Blanco, M., Fuentes, M., Ordycez-Iriarte, J.M., Palazyn-Bru, I., Calvo-Manuel, E., Bodas-Pinedo, A. (2020). Blood lead in children and

- associations with trace elements and sociodemographic factors. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: organ of the Minerals and Trace Elements (GMS). 58:126424. doi: 10.1016/j.jtemb.2019.126424. Epub 2019 Nov.
- 2. Lobachevskaya, V.T. [et al.]. (2019). Evaluation of blood microelement composition in children with congenital deformities of the thoracic and lumbar spine (preliminary report) / Orthopedics, Traumatology and Restorative Surgery of Childhood. № 7 (1). C. 51-56. https://doi.org/10.17816/PTORS7151-56. (in Russ.).
- 3. John A.M. Mahugija, Zainab S. Kasenya and Kessy F. Kilulya. (2018). Levels of heavy metals in urine samples of school children from selected industrial and non-industrial areas in Dar es Salaam, Tanzania. African Health Sciences. 18(4): 1226-1235. doi: 10.4314/ahs.v18i4.44.
- 4. Lobachev, A.L., Revinskaya, E.V., Lobacheva, I.V., Lobacheva, I.V. (2008). Drinking water. Sanitary and toxicological characterization of chemical components of water: Samara : Samara University, 37 c. (in Russ.).
- 5. Mitrakova, T.N., Lukyanchikova, O.N., Lozinskaya, E.F. (2016). Sorption of copper (II) ions by natural materials. Condensed media and interphase boundaries. T. 18. № 1. C. 72-80.
- 6. Koltsova, A.V. (2023). Research of drinking water purification on the basis of mineral sorbents. In collection: Problems of geology and subsoil development. Proceedings of the XXVII International Youth Scientific Symposium named after Academician M.A. Usov, dedicated to the 160th anniversary of Academician V.A. Obruchev and 140th anniversary of Academician M.A. Usov, the founders of the Siberian mining and geological school. Tomsk. C. 150-151.
- 7. Ubaskina, Yu.A., Korosteleva, Yu.A. (2017). Study of the possibility of practical application of diatomite for wastewater treatment. Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. № 7. C. 92-96.
- 8. Mishagin, K.A., Yamaleeva, E.S., Gotlib, E.M., Khatsrinov, A.I. (2022). Influence of acid activation on sorption characteristics of zeolite containing siliceous rock. Vestnik of Technological University. Vol. 25, No. 6, P. 73-80.
- 9. Sarimsakova, N.S., Faizullaev, N.I., Bakieva, H.A. (2022). Study of physical and chemical characteristics of clinoptilotite in the process of its modification. Universum: Technical Sciences. No. 1-3 (94). C. 21-26. (in Russ.).
- 10. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science. No. 2 (280). P. 309-314.

#### 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.
- 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.
- 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.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2024; одобрена после рецензирования 24 июня 2025; принята к публикации 10 июля 2025.

The article was received by the editorial board on 22 Nov 2024; approved after editing on 24 June 2025; accepted for publication on 10 July 2025.