

Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод

*Д.т.н., профессор Н.И. Ватин;
К.т.н., старший научный сотрудник В.Н. Чечевичкин;
инженер А.В. Чечевичкин;
инженер Е.С. Шилова**

ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Ключевые слова: природные цеолиты; клиноптилолит; очистка природных вод

Природные воды содержат различные загрязнители как естественного, так и искусственного происхождения. Очистка этих вод осуществляется разными методами, как правило, комплексно, что значительно повышает затраты. Высокая цена очищенной природной воды приводит к необходимости поиска дешевых и эффективных материалов для водоочистки. В последнее время для решения практических задач водоочистки стали применяться природные цеолиты, в основном, клиноптилолитовой структуры [1–3]. На территории России месторождения клиноптилолита представлены весьма широко, однако свойства их пород еще недостаточно изучены. Являясь природным алюмосиликатом каркасного строения [4, 5], клиноптилолит обладает рядом уникальных свойств (способность к катионному обмену, ситовые свойства, высокая химическая и термическая стабильность), которые используются в процессах водоочистки.

Современное состояние проблемы

Наиболее распространенным методом очистки природных вод является их коагуляционная обработка [6] с использованием, как правило, алюминийсодержащих коагулянтов [7, 8]. Несмотря на широкое распространение метода, продолжается его дальнейшее усовершенствование [9, 10].

Очистка вод от ионов тяжелых металлов [11] наиболее эффективна и рентабельна при использовании сорбционных методов и материалов [12–23], таких как природные цеолиты различных типов, в частности, клиноптилолит.

Для удаления иона аммония также наиболее эффективным является сорбционный метод [24–31] с использованием природных цеолитов, в том числе, и модифицированных [32–34].

Известно применение природных цеолитов и клиноптилолита для обесфторивания воды [35] и удаления радионуклидов [36].

Часто адсорбционная очистка с применением природных цеолитов используется в комплексе с электромембранными технологиями [37], а также другими физико-химическими методами [38].

Таким образом, сведения, полученные из опубликованных источников, носят отрывочный характер и не содержат достаточной информации о возможностях и преимуществах использования клиноптилолита для очистки вод от ионов тяжелых металлов, что и обусловило необходимость настоящих исследований.

Методика исследований

В работе изучались сорбционные свойства клиноптилолитовых пород различных месторождений России с содержанием клиноптилолита не менее 60–70% вес. Оценивалась статическая обменная емкость (СОЕ, мг/г, мг-ион/г) в стандартных условиях (концентрация ионов $7,0 \pm 0,1$ мг-ион/л, соотношение твердой и жидкой фаз 1:10, размер частиц КП $0,8 \div 1,2$ мм, время статической сорбции 24 часа). Определение концентраций различных ионов из водных растворов проводили аттестованными методами в аккредитованных лабораториях.

Результаты исследований

В таблице 1 представлены значения COE (мг/г, мг-ион/г) для ионов тяжелых металлов при использовании цеолитов Бадинского (Восточная Сибирь) и Мысовского (Западная Сибирь) месторождений.

Таблица 1. Значения COE (мг/г, мг-ион/г) для катионов тяжелых металлов

Катион		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
Бадинский цеолит	мг/г	1,60	1,55	1,83	2,28	2,60	4,48	1,58	2,01	2,50
	мг-ион/г	0,027	0,026	0,029	0,035	0,030	0,040	0,011	0,010	0,012
Мысовской цеолит	мг/г	1,52	1,53	3,97	1,85	2,20	5,32	1,40	1,99	2,20
	мг-ион/г	0,026	0,025	0,065	0,028	0,025	0,048	0,010	0,010	0,010

Из таблицы видно, что изучавшиеся образцы клиноптилолита имеют значительную и близкую сорбционную способность не только по ионам особо токсичных (Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺), но и других тяжелых металлов (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺), нахождение которых в природных водах в настоящее время весьма вероятно. Вместе с тем, образец Бадинского клиноптилолита более селективен к иону Zn²⁺, а Мысовского клиноптилолита – к иону Cu²⁺, хотя оба имеют также повышенную избирательность к иону Cd²⁺.

Особую роль играет значительная сорбционная емкость изучавшихся образцов клиноптилолита по иону свинца Pb²⁺, что дает возможность использования их для очистки ливневых вод и детоксикации почв на прилегающих территориях крупных автодорог. Динамическая сорбционная емкость по иону свинца до проскока 0,01мг/л (при исходной концентрации иона свинца 1,0 мг/л) составила для клиноптилолита Бадинского месторождения 0,69 мг/г, а для клиноптилолита Мысовского месторождения – 0,51 мг/г.

Весьма характерной является и зависимость значений COE (мг-ион/г) от величины заряда иона. В таблице 2 представлено сравнение этих значений для пар: однозарядный/двухзарядный, двухзарядный/трехзарядный и двухзарядный/двухзарядный при практически одинаковой атомной массе этих ионов.

Таблица 2. Сравнение значений COE (мг-ион/г) для ионов тяжелых металлов с различным зарядом

Катион		Ag ⁺	Cd ²⁺	%	Ba ²⁺	La ³⁺	%	Hg ²⁺	Pb ²⁺	%	
Бадинский КП	мг-ион/г	0,035	0,044	26	0,011	0,018	64	0,010	0,011	10	
	мг-ион/г	0,034	0,048	41	0,010	0,017	70	0,010	0,011	10	
Атомная масса		Дальтон	108	112	4	137	139	1,5	201	207	3

Видно, что величина COE значительно возрастает при увеличении заряда иона и практически одинакова при равных зарядах ионов для обоих образцов клиноптилолитов.

Особо следует рассмотреть вопрос об удалении с помощью клиноптилолита ионов железа и марганца, широко распространенных в подземных водах на территории России [6, 39, 40]. Как было показано [41], удаление различных форм железа из природных вод при помощи природных цеолитов весьма эффективно как на чистых клиноптилолитовых породах, так и в сочетании клиноптилолита с другими минералами [42, 43]. Однако в отношении иона марганца сведений по сорбционно-ионообменному удалению его из природных вод практически нет, и, в основном, используется его окисление кислородом воздуха на материалах, модифицированных MnO₂, в том числе, и на природных цеолитах [2, 44–46].

На рис. 1 представлены изотермы сорбции иона Mn²⁺ на клиноптилолитах различных месторождений в сравнении с другими сорбционными материалами для концентраций иона 0÷4 мг/л, реально встречающихся в природных водах.

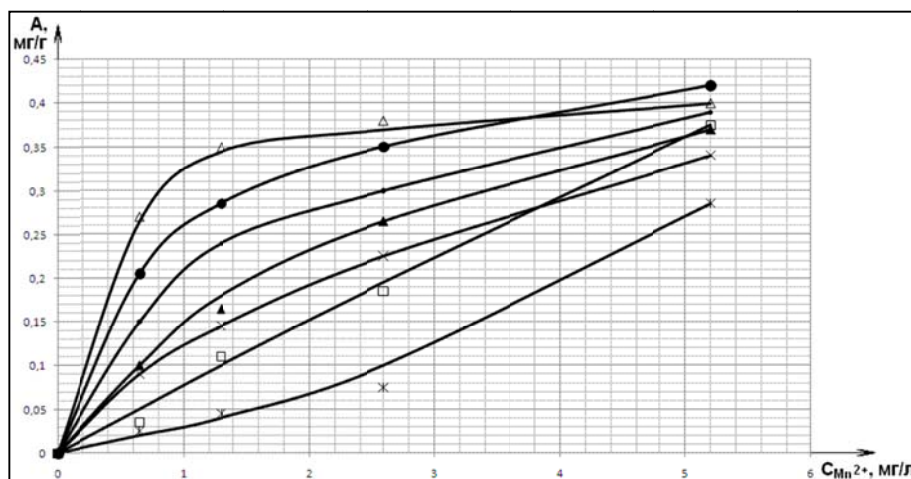


Рисунок 1. Изотермы сорбции иона Mn^{2+} из водных растворов различными материалами. Цеолиты: \triangle – NaX, \blacktriangle – Шивыртуйский, \bullet – Бадинский, \times – Сокирницкий, \circ – Сокирницкий Na^+ форма, $*$ – активированный уголь АБГ, \square – Катионит КУ-2-8

Видно, что сорбционная способность клиноптилолита (особенно в Na^+ форме) значительно выше, чем у синтетических ионообменников и активированных углей. Динамическая сорбционная емкость клиноптилолита Сокирницкого месторождения до проскока 0,01 мг/л составила не менее 0,022 мг/г, а до проскока 0,1 мг/л – не менее 0,034 мг/г.

В таблице 3 представлены значения COE образцов клиноптилолита в отношении различных галагенид-ионов. Из таблицы видно, что анионообменные свойства клиноптилолита выражены довольно слабо.

Таблица 3. Значения COE (мг/г, мг-ион/г) для галогенид-ионов

Анион		F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Бадинский цеолит	мг/г	3,20	0,45	0,40	0,20
	мг-ион/г	0,168	0,013	0,004	0,002
Мысовской цеолит	мг/г	1,51	0,43	0,30	0,15
	мг-ион/г	0,079	0,012	0,004	0,001

Исключение составляет ион F^- , который поглощается более значительно, вероятно, вследствие химического связывания его в малодиссоциируемые соединения на катионах Ca^{2+} , присутствующих в обменном комплексе клиноптилолита. Это обстоятельство, подтверждающее выводы работы [47], позволяет применять клиноптилолит (особенно в модифицированной Ca^{2+} форме) для очистки природных скважинных вод от фтора вместо громоздких и дорогих методов химреагентной очистки [39].

Известно, что клиноптилолиты являются селективными сорбентами иона аммония [2–4], который может встречаться в природных водах как подземных источников, так и открытых водоемов в значительных количествах. Высокие требования к его содержанию в питьевой и особенно в питьевой бутилированной воде могут быть выполнены только с применением клиноптилолита. Следует отметить, что динамические кривые сорбции иона аммония на природных цеолитах [4] имеют достаточно пологий вид (рис. 2), что требует для получения высокой эффективности очистки и приемлемого ресурса (для зернения 1–5 мм) применения высоты сорбционной загрузки не менее 2,0÷2,5 м.

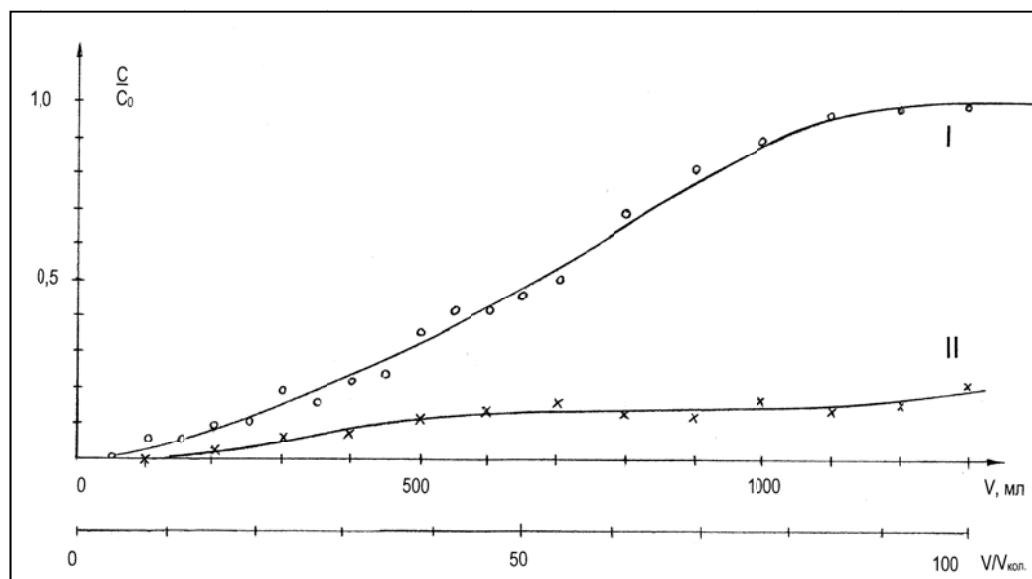


Рисунок 2. Динамические кривые адсорбции иона NH_4^+ Бадинским цеолитом в природной (I) и Na^+ форме (II).

Как видно из рис. 2, применение Na^+ формы природного цеолита значительно увеличивает ресурс работы сорбционной колонны по сравнению с применением его природной формы.

Весьма перспективным для удаления иона аммония является применение мелкодисперсного природного цеолита в аппарате с перемешиванием [4]. В этом случае доза порошка природного цеолита будет составлять 1,0–1,6 г/л для природных вод и 1,6–2,0 г/л для сточных вод, что позволит достичь эффективности процесса не менее 85%. Существенным преимуществом такой технологии является ее безотходность, так как отработанный и насыщенный ионом NH_4^+ природный цеолит может быть использован в качестве питательной добавки (мелиоранта) в почву – как источник азота для питания растений.

Клиноптилолиты могут найти эффективное применение и в очистке природных вод от ионов-природных радионуклидов (α -активного иона Ra^{226} и β -активного иона K^{40}). Так, на территории Ленинградской области эти ионы встречаются в водах глубоких скважин (более 150 м) и образуются на Карельском перешейке из гранитных пород, а на южном берегу Финского залива – из диктеонемовых сланцев Балтийского глинта. В таблице 4 представлены результаты очистки природных вод некоторых скважин на клиноптилолите Бадинского месторождения по показателям суммарной α и β -активности.

Таблица 4. Очистка скважинных глубинных вод от естественных природных радионуклидов с помощью сорбции на клиноптилолите Бадинского месторождения

№ п/п	Показатели скважины	$\sum \alpha (\text{Ra}^{226}), \text{Бк/дм}^3$			$\sum \beta (\text{K}^{40}), \text{Бк/дм}^3$		
		Исходная вода	Вода после очистки цеолитом		Исходная вода	Вода после очистки цеолитом	
			Природная форма	Na^+ форма		Природная форма	Na^+ форма
1	Скважина 1 (пос. Белоостров), 165 м	1,20	<0,1	<0,1	0,58	0,50	0,28
2	Скважина 2 (г. Сосновый бор), 190 м	2,99	<0,1	<0,1	1,43	1,40	0,55
3	Скважина 3 (г. Зеленогорск), 185 м	1,85	<0,1	<0,1	1,24	1,20	0,41
4	Норма		0,1			1,0	

Видно, что эффективность очистки по радию-226 при исходной его концентрации в воде до очистки 3,0 Бк/л (т.е. 30 ПДК) составляет не менее 96% независимо от формы клиноптилолита. При очистке вод от иона калия-40 эффективность очистки сильно зависит от формы клиноптилолита, причем природная его форма почти не поглощает этот ион, в то время как Na^+ форма снижает его концентрацию в 2-3 раза.

На рис. 3 представлены зависимости значений COE мг-ион/г от атомной массы двухвалентных ионов щелочно-земельных металлов.

Обе зависимости, полученные для различных образцов клиноптилолита, практически сходятся в области высоких значений атомных масс. Это позволяет с высокой точностью определить методом экстраполяции предельное значение COE для радия-226, равное 0,004 мг-ион/г (или 0,9 мг/г), которое экспериментально определить для высоких концентраций этого изотопа весьма сложно ввиду большой активности таких растворов.

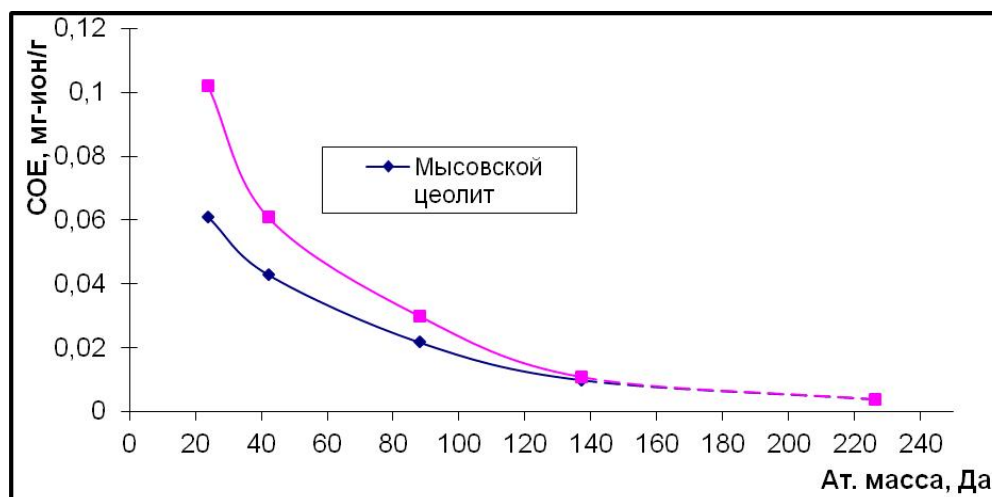


Рисунок 3. Зависимость значений COE (мг-ион/г) для ионов щелочно-земельных металлов от атомной массы.

Цеолиты: —■— Бадинский, —◆— Мысовской

При очистке природных вод методом коагуляции возникает проблема удаления из них остаточного алюминия. В таблице 5 представлены результаты по очистке воды из реки Вуокса Ленинградской области на установке непрерывной реагентной очистки, полученные в разное время одного сезона (май-июнь).

Таблица 5. Доочистка поверхностных вод после коагулянтной обработки сульфатом алюминия с помощью сорбции на клиноптилолите в Na^+ форме

№п/п	Показатель	Проба 1			Проба 2			ПДК
		Исходная вода	После коагуляции и фильтрации	После сорбции на цеолите	Исходная вода	После коагуляции и фильтрации	После сорбции на цеолите	
1	Цветность, град	82	18	10	90	16	12	20
2	Запах, балл	4	2	1	4	2	0	2
3	Перманганатная окисляемость, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	10,9	4,8	4,0	11,2	4,8	3,5	5,0
4	Аммоний, мг/дм ³	0,3	0,3	<0,05	0,8	0,8	<0,05	2,0
5	Алюминий, мг/дм ³	0,07	0,34	0,10	0,07	0,52	0,12	0,2
6	Цинк, мг/дм ³	<0,2	0,96	<0,2	<0,2	1,35	0,3	1,0

После обработки воды техническим сульфатом алюминия и двухстадийной механической фильтрации в ней значительно возрастает содержание алюминия и цинка. Сорбционный фильтр с клиноптилолитом в Na^+ форме позволяет, как видно из таблицы, не только производить доочистку по алюминию и цинку, но также уменьшить показатели запаха, цветности и снизить содержание иона аммония.

Немаловажным обстоятельством является хорошая совместимость природных цеолитов, как естественных алюмосиликатов, с цементными вяжущими. Это позволяет концентрировать опасные (токсичные и радиоактивные) загрязнители, удаляемые из природных вод в небольших объемах, и фиксировать их в виде компактных бетонных блоков, предназначенных для дальнейшей утилизации или захоронения на спецполигонах.

Заключение

С целью выявления дополнительных возможностей применения клиноптилолита для очистки природных вод в данной работе различными физико-химическими методами были изучены адсорбционные свойства цеолитовых пород по широкому кругу ионов тяжелых металлов и других ионов. По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Образцы клиноптилолита имеют значительную сорбционную способность по ионам тяжелых металлов и иону аммония.
2. Сорбционная емкость клиноптилолита по иону марганца в области концентраций 0–4 мг/л значительно выше, чем у активированных углей и ионообменных смол, а сорбционная способность клиноптилолита в Na форме по тому же иону – выше, чем у исходного образца необработанного клиноптилолита.
3. Анионообменные свойства клиноптилолита выражены слабо. Исключение составляет ион фтора.
4. Предложено использовать отработанный и насыщенный ионом NH_4^+ природный цеолит в качестве питательной добавки (мелиоранта) в почву как источник азота для питания растений.
5. При исходной концентрации 30 Бк/л для радия-226 эффективность очистки клиноптилолитом составляет 96% независимо от формы природных цеолитов. Na форма клиноптилолита снижает концентрацию калия-40 в 2–3 раза. Природная форма почти не поглощает этот ион.
6. Показано, что используя клиноптилолит в Na форме, можно не только производить доочистку вод после их коагуляционной обработки по цинку и алюминию, но еще и уменьшать содержание иона аммония, цветность и запах.

Литература

1. Цицишвили Г.В., Анроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 224 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные цеолиты в процессах очистки воды // Химия и технология воды. 1988. Т.10. №3. С. 210-218.
3. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
4. Ватин Н.И., Чечевичкин А.В., Чечевичкин В.Н. Сорбционная очистка промышленных высококонцентрированных вод природными цеолитами от иона аммония. СПб: Изд-во СПб ОДЗПП, 2007. 34 с.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
6. Клячко В.А., Апелцин Н.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971. 579 с.
7. Гетманцев С.В., Сычев А.В., Гандурина Л.В. Алгоритм выбора эффективного реагента для очистки природных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №9. С. 17-20.
8. Гетманцев С.В., Гандурина Л.В., Сычев А.В. Сравнение эффективности алюмосодержащих коагулянтов при очистке мутных речных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. №4. С. 44-46.

9. Дзюбо В.В., Алферова Л.И. Фильтрация природных вод в режиме неравномерных скоростей // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2007. №2. С. 180-190.
10. Говорова Ж.М. Обоснование и разработка технологий очистки природных вод, содержащих антропогенные примеси: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. М.: 2004. 56 с.
11. Пимнева Л.А. Очистка природных и сточных вод от цветных металлов // Успехи современного естествознания. 2011. №5. С. 99-100.
12. Кирсанов М.П. Разработка и применение адсорбционных процессов в технологиях очистки сточных и природных вод от кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук. Барнаул, 2007. 32 с.
13. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн К.Х., Абуова Г.Б., Утюбаева Н.В. Новый сорбент для очистки воды от ионов токсичных металлов // Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований. 2009. №4(29). С. 150-158.
14. Джигола Л.А., Симакова Ю.М., Рублева А.В., Никитина О.В., Уразалиева А.К. Изучение сорбции на опоках и диффузии в глинах ионов тяжелых металлов // Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований. 2009. №4(29). С. 175-180.
15. Campos V. The sorption of toxic elements onto natural zeolite, synthetic goethite and modified powdered block carbon // Environmental Earth Sciences. 2009. No.59(4). Pp. 737-744.
16. Рогалева Е.В., Воронцова Н.В., Пилипенко А.И., Ганяев В.П. Очистка природных вод от ионов тяжелых металлов методом сорбции и озонирования // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2008. №2. С. 102-104.
17. Kosobucki P., Kruk M., Buszewski B. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. No.13. Pp. 5972-5976.
18. Чечевичкин А.В., Ватин Н.И. Использование природных цеолитов для очистки вод от ионов тяжелых металлов. Материалы Всероссийской межвузовской научной конференции студентов и аспирантов «XXXVII неделя науки СПбГПУ» 24–29 ноября 2008 г. СПб.: Изд-во Политехн. унта, 2008. С. 196–197.
19. Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н., Чечевичкин А.В. Особенности очистки воды из р.Вуокса в летний период // Инженерно-строительный журнал. 2010. №2(12). С. 23-26.
20. Lihareva N., Dimova L., Petrov O., Tzvetanova Y. Investigation of Zn sorption by natural clinoptilolite and mordenite // Bulgarian Chemical Communications. 2009. No.41(3). Pp. 266-271.
21. Nyembe D.W., Mamba B.B., Mulaba-Bafubiandi A.F. Adsorption mechanisms of Co²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions using natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies // Journal of Applied Sciences. 2010. No.10(8). Pp. 599-610.
22. Nyembe D.W., Mamba B.B., Mulaba-Bafubiandi A.F. The effect of Si and Fe impurities on the removal of Cu²⁺ and Co²⁺ from Co/Cu aqueous solutions using natural clinoptilolite as an ion-exchanger // Desalination and Water Treatment. 2010. No.21(1-3). Pp. 335-345.
23. Onthong U., Pungpo P., Thongnueakhaeng W. The applications of natural zeolites for cadmium removal from sample water: Models on laboratory scale // Advanced Materials Research. 2012. Vol.347-353. Pp. 1930-1933.
24. Чуднова Т.А., Маркина У.С., Тавруева И.Ю. Обесфторивание и умягчение воды на цеолитах // Прикладная экология: опыт, результаты, прогнозы. Сборник. Вып. 1. М.: ЦИТвП, 2007. С. 148-157.
25. Самбурский Г.А. Эколого-экономические аспекты выбора технологии удаления аммиака (аммонийного азота) из воды, предназначенной для локального питьевого водоснабжения // Вестник МИТХТ им. М.В.Ломоносова. 2010. Т. 5. №5. С.106-110.
26. Wen D., Ho Y.-S., Tang X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite // Journal of Hazardous Materials. 2006. Vol.133. №1-3. Pp. 252-256.
27. Langwaldt J. Low-concentration ammonium removal by commercial natural zeolites // Proceedings of 24 International Mineral Processing Congress (IMPC), Beijing, 24-28 September 2008. Beijing: Sci. Press, 2008. Pp. 3888-3893.
28. Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: A comparative study // Separation Science and Technology. No.43(8). Pp. 2166-2182.
29. Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М. Очистка артезианской питьевой воды от иона аммония на природном клиноптилолитсодержащем туфе. Математическое моделирование и расчет процесса сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. №1. С.23-29.

Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н., Чечевичкин А.В., Шилова Е.С. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод

30. Lei L., Li X., Zhang X.g. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite // Separation and Purification Technology. 2008. Vol. 58. No. 3. Pp. 359-366.
31. Vassileva P., Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170. No.2-3. Pp. 948-953.
32. Siljeg M., Foglar L., Kukucka M. The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 178. No.1-3. Pp. 572-577.
33. Кац Э.М. Сорбция аммония их поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №2. С. 194-201.
34. Ding S., Wang D., Huang M., Ni Q. Suzhou keji xueyuan xuebao. Ziran kexue ban // J. Univ. Sci. and Technol. Suzhou. Natur. Sci. Ed. 2010. Vol. 27. No.2. Pp. 33-36.
35. Jha V.K., Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 169. No. 1-3. Pp. 29-35.
36. Климова Е.В. Цеолиты как средство очистки воды от радионуклидов (очистка питьевой воды) // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. 2011. №2. С. 302-302.
37. Лукашев Е.А. Теоретические и экспериментальные исследования процессов электромембранной и адсорбционной технологий в применении к опреснению и очистке природных вод: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. М., 1996. 33 с.
38. Шилова Е.С., Чечевичкин А.В., Ватин Н.И. Современное состояние исследований в области применения природных цеолитов для сорбционно-фильтрационной очистки жидких и газовых сред // XXXVIII Неделя науки СПбГПУ. Материалы международной научно-практической конференции 30 ноября - 5 декабря 2009 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. С. 250.
39. Золотарёва Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка вод от железа, марганца, фтора и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975. 176 с.
40. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978. 160 с.
41. Чечевичкин В.Н. Обезжелезивающая способность минеральных природных адсорбентов // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2000. №1(19). С. 93-96.
42. Рысьев О.А., Чечевичкин В.Н. Способ сорбционной очистки питьевой воды от железа. Патент России С 02 F 1/28 №2100282, опубли. 27.12.97, бюл. №36.
43. Рысьев О.А., Широкова З.В. Способ сорбционной очистки питьевой воды. Патент России С 02 F 1/28, №2041167, опубли. 09.08.95, бюл. №22.
44. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1979. 400 с.
45. Тарасевич Ю.Н., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Химия и технология воды. 2008. Т.30. №2. С 159-170.
46. Поляков В.Е., Остапенко В.Т., Полякова Н.Г. и др. Пат.2091158. Россия МКИ. С 02 F 1/28. опубли. 27.09.97, бюл. №27.
47. Леонов С.Б., Мартынова Т.М., Черняк А.С., Салов В.М. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1994. 56 с.

** Екатерина Станиславовна Шилова, Санкт-Петербург, Россия*
Тел. моб.: 89217946093; эл. почта: ekaterinaxiii@mail.ru

© Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н., Чечевичкин А.В., Шилова Е.С., 2013

doi: 10.5862/MCE.37.12

Possible applications of clinoptilolites for natural water purification

N.I. Vatin;
V.N. Chechevichkin;
A.V. Chechevichkin;
Ye.S. Shilova,

Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia
+7(921)794-60-93; e-mail: ekaterinaxiii@mail.ru

Key words

natural zeolites; clinoptilolite; purification of natural waters

Abstract

Possible applications of clinoptilolites (CP) in natural water purification processes from various contaminants are evaluated. Sorption properties of CP in various deposits of Russia are studied in relation to heavy metal ions.

It was found that the studied specimens have a considerable sorption exchange capacity not only for ions of toxic (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), but also other heavy metals (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). It is shown that CP sorption capacity is more efficient when a Mn^{2+} ion is removed from natural water compared to synthetic ion-exchange resins and activated coals. The dynamic sorption capacities for a Mn^{2+} ion up to a breakthrough 0.01 mg/l and 0.1 mg/l is determined. The CP sorption capacity is insignificant for various halide ions except a fluoride ion the removal of which from natural underground waters is possible with the help of sorption on CP.

It was proposed to use CP for removing natural radionuclides (radium 226 and potassium 40) from deep wellbore waters. The purification efficiency with the initial radium 226 concentration at the level 3,0 Bq/l (30 MPC) was not below 96%. The efficiency of removing potassium 40 natural isotope depends on the CP form and is maximal for Na form.

Post treatment of natural waters after their coagulation treatment with the use of CP has been studied.

It is shown that sorption filters with CP allow not only post-treatment of waters from excessive aluminum and zinc, but also additional reduction of odor, color, and ammonium ion content.

References

1. Tsitsishvili G.V., Anronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. *Prirodnyye tseolity* [Natural zeolites]. Moscow: Khimiya, 1985. 224 p. (rus)
2. Tarasevich Yu.I. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 1988. Vol. 10. No.3. Pp. 210–218. (rus)
3. Chelishchev N.F., Berenshteyn B.G., Volodin V.F. *Tseolity – novyy tip mineralnogo syr'ya* [Zeolites – new type of mineral raw materials]. Moscow: Nedra, 1987. 176 p. (rus)
4. Vatin N.I., Chechevichkin A.V., Chechevichkin V.N. *Sorbtsionnaya ochistka promyshlennykh vysokokontsentrirrovannykh vod prirodnyimi tseolitami ot iona ammoniya* [Getter purification of industrial high concentrated natural waters with natural zeolites from ammonium ion]. Saint-Petersburg: Izd-vo SPb ODZPP, 2007. 34 p. (rus)
5. Brek D. *Tseolitovyye molekulyarnyye sita* [Zeolitic molecular sieves]. Moscow: Mir, 1976. 781 p. (rus)
6. Klyachko V.A., Apeltsin N.E. *Ochistka prirodnykh vod* [Purification of natural waters]. Moscow: Stroyizdat, 1971. 579 p. (rus)
7. Getmantsev S.V., Sychev A.V., Gandurina L.V. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 2009. No.9. Pp. 17–20. (rus)
8. Getmantsev S.V., Gandurina L.V., Sychev A.V. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 2012. No.4. Pp. 44–46. (rus)
9. Dzyubo V.V., Alferova L.I. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2007. No.2. Pp. 180–190. (rus)

10. Govorova Zh.M. *Obosnovaniye i razrabotka tekhnologiy ochistki prirodnykh vod, sodержashchikh antropogennyye primesi* [Substantiation and development of purification technology of natural waters, containing anthropogenic impurities] Abstract of a PhD thesis. Moscow, 2004. 56 p. (rus)
11. Pimneva L.A. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*. 2011. No.5. Pp.99–100. (rus)
12. Kirsanov M.P. *Razrabotka i primeneniye adsorbtsionnykh protsessov v tekhnologiyakh ochistki stochnykh i prirodnykh vod ot kislorod-, azot- i khlorosoderzhashchikh organicheskikh soyedineniy* [Development and application of adsorptive processes in purification technology of sewage and natural waters from oxygen, nitrogen and oxygenated organic compounds]. Abstract of a PhD thesis. Institute for Water and Environmental Problems Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Barnaul, 2007. 32 p. (rus)
13. Alykov N.M., Pavlova A.V., Nguen K.Kh., Abuova G.B., Utyubayeva N.V. *Yestestvennyye nauki. Zhurnal fundamentalnykh i prikladnykh issledovaniy*. 2009. No.4(29). Pp. 150–158. (rus)
14. Dzhigola L.A., Simakova Yu.M., Rubleva A.V., Nikitina O.V., Urazaliyeva A.K. *Yestestvennyye nauki. Zhurnal fundamentalnykh i prikladnykh issledovaniy*. 2009. No.4(29). Pp. 175–180. (rus)
15. Campos V. The sorption of toxic elements onto natural zeolite, synthetic goethite and modified powdered block carbon. *Environmental Earth Sciences*. 2009. No.59(4). Pp. 737–744.
16. Rogaleva Ye.V., Vorontsova N.V., Pilipenko A.I., Ganyayev V.P. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz*. 2008. No.2. Pp. 102–104. (rus)
17. Kosobucki P., Kruk M., Buszewski B. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites. *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99. No.13. Pp. 5972–5976.
18. Chechevichkin A.V., Vatin N.I. *Ispolzovaniye prirodnykh tseolitov dlya ochistki vod ot ionov tyazhelykh metallov. Materialy Vserossiyskoy mezhvuzovskoy nauchnoy koferentsii studentov i aspirantov «XXXVII nedelya nauki SPbGPU» 24 – 29 noyabrya 2008 g.* [Application of natural zeolites for purification of water from heavy metals ions. Proceedings of All-Russian interuniversity scientific conference of students and postgraduate students “XXXVII week of science in SPbGPU” 24 – 29 November 2008]. Saint-Petersburg: Izd-vo Politekh. un-ta, 2008. Pp. 196–197. (rus)
19. Vatin N.I., Chechevichkin V.N., Chechevichkin A.V. *Magazine of Civil Engineering*. 2010. No.2(12). Pp. 23–26. (rus)
20. Lihareva N., Dimova L., Petrov O., Tzvetanova Y. Investigation of Zn sorption by natural clinoptilolite and mordenite. *Bulgarian Chemical Communications*. 2009. No.41(3). Pp. 266–271.
21. Nyembe D.W., Mamba B.B., Mulaba-Bafubiandi A.F. Adsorption mechanisms of Co²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions using natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Applied Sciences*. 2010. Vol. 10(8). Pp. 599–610.
22. Nyembe D.W., Mamba B.B., Mulaba-Bafubiandi A.F. The effect of Si and Fe impurities on the removal of Cu²⁺ and Co²⁺ from Co/Cu aqueous solutions using natural clinoptilolite as an ion-exchanger. *Desalination and Water Treatment*. 2010. Vol. 21(1–3). Pp. 335–345.
23. Onthong U., Pungpo P., Thongnueakhaeng W. The applications of natural zeolites for cadmium removal from sample water: Models on laboratory scale. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 347–353. Pp. 1930–1933.
24. Chudnova T.A., Markina U.S., Tavruyeva I.Yu. *Obesftorivaniye i umyagcheniye vody na tseolitakh. Prikladnaya ekologiya: opyt, rezul'taty, prognozy* [Defluorination and softening of water on zeolites. Applied ecology: experience, results, forecast]. Vol. 1. Moscow: TsITvP, 2007. Pp. 148–157. (rus)
25. Samburskiy G.A. *Vestnik MITKhT im. M.V.Lomonosova*. 2010. Vol. 5. No.5. Pp.106–110. (rus)
26. Wen D., Ho Y.-S., Tang X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *J. Hazardous Mater.* 2006. Vol. 133. No.1–3. Pp. 252–256.
27. Langwaldt J. Low-concentration ammonium removal by commercial natural zeolites. *Proceedings of 24 International Mineral Processing Congress (IMPC), Beijing, 24–28 September*. 2008. Beijing: Sci. Press, 2008. Pp. 3888–3893.
28. Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: A comparative study. *Separation Science and Technology*. 2008. Vol. 43(8). Pp. 2166–2182.
29. Nikashina V.A., Serova I.B., Kats E.M. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2008. Vol. 8. No.1. Pp. 23–29. (rus)
30. Lei L., Li X., Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separ. and Purif. Technol.* 2008. Vol. 58. No.3. Pp. 359–366.

Vatin N.I., Chechevichkin V.N., Chechevichkin A.V., Shilova E.S. Possible applications of clinoptilolites for natural water purification

31. Vassileva P., Voikova D.. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions from aqueous solutions. *J. Hazardous Mater.* 2009. Vol. 170. No.2–3. Pp. 948–953.
32. Siljeg M., Foglar L., Kukucka M.. The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite. *J. Hazardous Mater.* 2010. Vol. 178. No.1–3. Pp. 572–577.
33. Kats E.M. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy.* 2011. Vol. 11. No.2. Pp. 194–201. (rus)
34. Ding S., Wang D., Huang M., Ni Q. Suzhou keji xueyuan xuebao. Ziran kexue ban. *J. Univ. Sci. and Technol. Suzhou. Natur. Sci. Ed.* 2010. Vol. 27. No.2. Pp. 33–36.
35. Jha V. K., Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention capacity. *J. Hazardous Mater.* 2009. Vol. 169. No.1-3. Pp. 29–35.
36. Klimova Ye.V. *Ekologicheskaya bezopasnost v APK. Referativnyy zhurnal.* 2011. No.2. Pp. 302–302. (rus)
37. Lukashev Ye.A. *Teoreticheskiye i eksperimentalnyye issledovaniya protsessov elektromembrannoy i adsorbtsionnoy tekhnologiy v primenenii k opresneniyu i ochistke prirodnykh vod* [Theoretical and experimental research of electro-membrane and adsorptive technologies processes in application to desalination and purification of natural waters]. Abstract of PhD thesis. Moscow, 1996. 33 p. (rus)
38. Shilova Ye.S., Chechevichkin A.V., Vatin N.I. *XXXVIII nedelya nauki SPbGPU. Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii 30 noyabrya - 5 dekabrya 2009 g.* Saint-Petersburg: Izd-vo Politekh. un-ta. p. 250. (rus)
39. Zolotareva Ye.F., Ass G.Yu. *Ochistka vod ot zheleza, margantsa, ftora i serovodoroda* [Purification of waters from iron, manganese, fluorine and hydrogen sulfide]. Moscow: Stroyizdat, 1975. 176 p. (rus)
40. Nikoladze G.I. *Obezzelezivaniye prirodnykh i oborotnykh vod* [Deironing of natural and circulating waters]. Moscow: Stroyizdat, 1978. 160 p. (rus)
41. Chechevichkin V.N. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGTU.* 2000. No.1(19). Pp.93–96. (rus)
42. Rysyev O.A., Chechevichkin V.N. *Sposob sorbtsionnoy ochistki pityevoy vody ot zheleza* [Method of getter purification of drinking water from iron]. Patent of Russia S 02 F 1/28 No.2100282, published 27.12.97, paper no.36. (rus)
43. Rysyev O.A., Shirokova Z.V. *Sposob sorbtsionnoy ochistki pityevoy vody* [Method of getter purification of drinking water]. Patent of Russia S 02 F 1/28, No. 2041167, published 09.08.95, paper no.22. (rus)
44. Khammer M. *Tekhnologiya obrabotki prirodnykh i stochnykh vod* [Natural and sewage waters technology]. Moscow: Stroyizdat, 1979. 400 p.
45. Tarasevich Yu.N., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Krysenko D.A. *Khimiya i tekhnologiya vody.* 2008. Vol. 30. No.2. Pp. 159–170. (rus)
46. Polyakov V.E., Ostapenko V.T., Polyakova N.G. et al. *Pat. 2091158. Russia MKI. S 02 F 1/28.* published 27.09.97, paper no. 27. (rus)
47. Leonov S.B., Martynova T.M., Chernyak A.S., Salov V.M. *Ochistka prirodnykh i stochnykh vod mineralnymi tseolitami* [Purification of natural and sewage waters by mineral zeolites]. Irkutsk: Izd-vo Irkutskogo universiteta, 1994. 56 p. (rus)

Full text of this article in Russian: pp. 81–88