

УДК 628.16

DOI 10.52928/2070-1683-2025-42-3-28-32

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА
В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД****Е.С. ВЕЛЮГО**ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6165-1929>

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>

канд. техн. наук, доц. В.Д. ЮЩЕНКО

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9485-3760>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

В работе представлены результаты комплексного исследования изменений текстурных и адсорбционных характеристик природного цеолита марки «Цеол» в процессе его эксплуатации в качестве фильтрующей загрузки фильтров второй ступени на станции обезжелезивания. Методами адсорбции-десорбции паров воды при 20°C установлено, что эксплуатация приводит к статистически значимому снижению удельной поверхности (с 251,92 до 225,97 м²/г по методу BET) и общего объема пор (с 75,013 до 67,285 см³/г). На основе экспериментальных данных разработана гидрохимическая модель рабочего цикла загрузки, сочетающая сорбцию и ионообмен. Для сохранения ресурса загрузки необходима оптимизация работы предыдущей ступени очистки, направленная на снижение концентраций железа и органических веществ в исходной воде.

Ключевые слова: цеолит, ионообмен, обезжелезивание, удаление аммония, пористая структура, адсорбция, гистерезис, гидрохимическая модель, регенерация, органо-железистые комплексы.

Введение. Повышенные концентрации аммонийного азота и железа в подземных водах являются одной из наиболее распространенных проблем при водоподготовке. Эффективным решением для их удаления служит применение природных цеолитов, сочетающих высокую ионообменную емкость по отношению к ионам NH_4^+ с развитой мезопористой структурой [1; 2]. Однако длительная эксплуатация цеолитовых фильтров в условиях реальных водоисточников, обогащенных органическими веществами, приводит к постепенной потере их сорбционной емкости, механизмы которой остаются недостаточно изученными [3].

Большинство существующих моделей описывают процесс очистки преимущественно как ионообменный, не учитывая сочетанного воздействия соединений железа и органических веществ, которое приводит к значительной трансформации текстурных и энергетических характеристик материала [4; 5]. В этой связи разработка комплексных гидрохимических моделей, количественно связывающих структурные изменения сорбента с его функциональными свойствами, представляется весьма перспективной. Ранее нами была успешно апробирована подобная методология применительно к процессам удаления железа и марганца на кварцевом песке и сорбенте АС, где впервые для материала АС была составлена и верифицирована детальная гидрохимическая модель, адекватно описавшая экспериментальные данные [6].

Целью настоящего исследования являлась всесторонняя оценка трансформации пористой структуры и сорбционного потенциала цеолита марки «Цеол» на различных стадиях его жизненного цикла в системе водоподготовки и разработка на этой основе комплексной гидрохимической модели, адекватно описывающей протекающие процессы и идентификацию ключевой роли органоминеральных отложений в процессе деградации загрузки.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования служили три пробы цеолита марки «Цеол»:

- исходный (свежий) материал;

- цеолит, отобранный после эксплуатации продолжительностью 18 месяцев в фильтре обезжелезивания действующей станции водоподготовки в Витебской области. Пробы были отобраны из верхнего слоя загрузки, испытывающего наибольшую нагрузку;

- бывший в эксплуатации цеолит, подвергнутый обработке 0,1 М раствором HCl.

Исследуемый материал представляет собой природный цеолит, алюмосиликатный каркасный минерал с регулярной системой нанопор и каналов. Подвижные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , K^+), расположенные в полостях структуры, компенсируют отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса, возникающий при изоморфном замещении кремния на алюминий в тетраэдрических позициях [2].

Именно эта структурная особенность обуславливает выраженные ионообменные свойства материала по отношению к катионам аммония. Фракционный состав загрузки составлял 0,8–1,2 мм при насыпной плотности 1,0 т/м³¹.

Отбор проб эксплуатируемого цеолита производился из фильтров второй ступени технологической схемы станции водоподготовки, где данный материал использовался для задач доочистки воды после предварительного обезжелезивания. Такое расположение в технологической цепочке определяет специфический характер воздействия на загрузку, преимущественно остаточными концентрациями железа, аммонийного азота и растворенных органических веществ.

¹ Наполнители для фильтров: цеолит природный [Электронный ресурс] // Гидросити: сайт. – URL: <https://gidrositi.ru/catalog/napolniteli/tseolit/> (дата обращения: 16.07.2025).

Цеолит природный: производство, поставка, применение [Электронный ресурс] // Zeol.ru: сайт. – URL: <https://zeol.ru/> (дата доступа: 16.07.2025).

С целью диагностики природы загрязнений проводилась кислотная промывка бывшего в эксплуатации цеолита 0,1 М раствором HCl с последующим сравнением его текстурных характеристик до и после обработки. Используемая концентрация кислоты является достаточной для растворения карбонатных отложений и солей аммония, но щадящей для алюмосиликатного каркаса цеолита. Этот подход позволил оценить вклад различных типов загрязнений в общую потерю сорбционной емкости.

Текстурные характеристики образцов определялись на автоматизированном анализаторе BELSORP MAX (MicrotracBEL Corp., Япония) по изотермам адсорбции-десорбции воды при температуре 20 °С и парциальном давлении насыщенного пара $p_0 = 2,317$ кПа. Удельная поверхность и суммарный объем пор рассчитывались по методу BET, энергия адсорбции – по методу Дубинина-Астахова. Расчет параметров проводился с использованием программного обеспечения BELMaster² [7].

Анализ текстурных характеристик. Полученные изотермы адсорбции-десорбции паров воды для всех исследованных образцов соответствуют IV типу классификации IUPAC и содержат выраженную петлю гистерезиса, что подтверждает мезопористый характер структуры цеолита марки «Цеол». Анализ формы изотерм выявил существенные изменения в пористой структуре материала после эксплуатации. Для бывшего в эксплуатации цеолита наблюдается значительное сужение петли гистерезиса в области высоких относительных давлений ($p/p_0 > 0,8$), что является прямым свидетельством частичного заполнения порового пространства продуктами загрязнения (рисунок 1, а). После кислотной промывки сохраняется общая форма изотермы, однако выраженное снижение объема адсорбции в области $p/p_0 > 0,9$ указывает на необратимое уменьшение доли макропор и крупных мезопор, доступных для сорбции (рисунок 1, б).

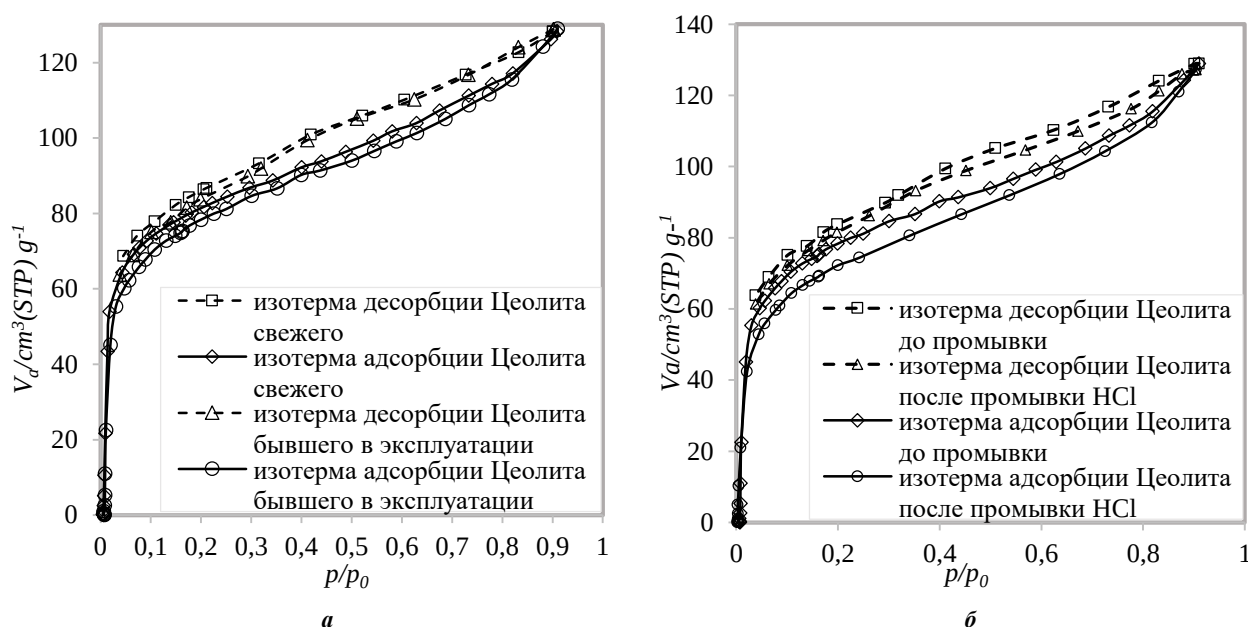


Рисунок 1. – Изотермы адсорбции/десорбции свежего и бывшего в эксплуатации цеолита (а) и изотермы адсорбции/десорбции бывшего в эксплуатации до и после промывки раствором HCl цеолита (б)

Результаты количественного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Текстурные характеристики цеолита

Показатель	Цеолит		
	свежий	бывший в эксплуатации	бывший в эксплуатации после промывки HCl
Удельная поверхность по методу BET, м²/г	251,92	225,97	207,81
Суммарный объем пор по методу BET, см³/г (при стандартных условиях)	75,013	67,285	61,877
Средний диаметр пор по методу BET, нм	1,64	1,84	1,97
Коэффициент C (энергетическая константа)	76,093	112,76	96,24
Удельная поверхность по методу Ленгмюра, м²/г	324,12	321,58	314,19
Суммарный объем пор по методу Ленгмюра, см³/г (при стандартных условиях)	96,509	95,753	93,554
Коэффициент B	13,672	11,039	8,4802
Энергия адсорбции по методу Дубинина-Астахова (DA), кДж/моль	11,043	10,646	8,5672

² Высокоточный прибор для измерения адсорбции газа/пара. Руководство по эксплуатации / MicrotracBEL Corp. BELSORP MAX. – 2020. – 180 с.

BELMaster. Analysis Software. User's Manual / MicrotracBEL Corp. – 2020. – 227 p.

Проведенные исследования выявили существенную трансформацию структурных характеристик цеолита в процессе эксплуатации. Наблюдается согласованное уменьшение удельной поверхности по BET на 10,3% (с 251,92 до 225,97 м²/г) и общего объема пор на 10,3% (с 75,013 до 67,285 см³/г), что свидетельствует о прогрессирующем заполнении порового пространства продуктами загрязнения. Парадоксальное увеличение среднего диаметра пор на 12,2% (с 1,64 до 1,84 нм) указывает на селективную блокировку преимущественно узких мезопор, приводящую к относительному увеличению доли более широких транспортных каналов.

Энергетические характеристики материала претерпели значительные изменения: рост константы *C* в уравнении BET с 76,093 до 112,76 подтверждает формирование новых высокоэнергетических центров, связанное с осаждением оксидных соединений на поверхности цеолита. В противоположность этому, снижение энергии адсорбции по Дубинину-Астахову с 11,043 до 10,646 кДж/моль свидетельствует об общем уменьшении сорбционной активности материала по отношению к целевым компонентам, в частности ионам аммония.

Результаты, полученные по методу Ленгмюра, демонстрируют относительную стабильность микропористой структуры – уменьшение удельной поверхности на 0,78% (с 324,12 до 321,58 м²/г) и незначительное снижение объема пор. Однако уменьшение коэффициента *B* с 13,672 до 11,039 отражает снижение адсорбционного сродства поверхности, обусловленное блокировкой активных центров.

Кислотная обработка эксплуатированного цеолита 0,1 М HCl, вместо ожидаемого восстановления параметров, привела к их дальнейшему ухудшению: удельная поверхность снизилась до 207,81 м²/г, объем пор – до 61,877 см³/г, тогда как средний диаметр пор увеличился до 1,97 нм. Синхронное уменьшение энергии адсорбции до 8,5672 кДж/моль и снижение коэффициентов *C* и *B* однозначно свидетельствуют о необратимой деградации сорбционного каркаса.

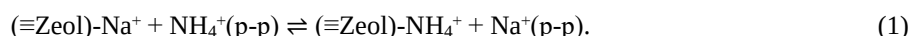
Критическим диагностическим признаком является отсутствие восстановления удельной поверхности после кислотной обработки. Этот факт, в сочетании с продолжающимся ростом среднего диаметра пор, доказывает, что доминирующим механизмом деградации являются не минеральные отложения, а устойчивые органо-железистые комплексы. Образование таких прочных соединений в пористой структуре объясняет постепенную потерю сорбционной емкости материала в процессе длительной эксплуатации.

Полученные данные послужили основой для разработки комплексной гидрохимической модели, описывающей процессы удаления загрязнений в цеолитовой загрузке с учетом выявленных механизмов деградации материала.

Гидрохимическая модель процессов в цеолитовом фильтре. На основании экспериментальных данных разработана гидрохимическая модель, описывающая функционирование цеолитовой загрузки в процессе вторичной фильтрации после сорбционных фильтров обезжелезивания до проведения регенерации. Модель включает две последовательно-параллельные стадии, обеспечивающие эффективное удаление ионов аммония (рисунок 2):

1. Стадия I (физико-химическая сорбция). На начальном этапе происходит быстрое заполнение легкодоступных высокоэнергетических центров на развитой поверхности цеолита. Молекулы и ионы NH₄⁺ удерживаются за счет ван-дер-ваальсовых сил и электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным алюмосиликатным каркасом. Данная стадия обеспечивает начальное высокое снижение концентрации аммония и легко обратима при промывке водой. Снижение аммония в этой стадии достигает 40–50%.

2. Стадия II (ионообмен). Параллельно и с меньшей скоростью, обусловленной диффузионными ограничениями, протекает глубокая доочистка посредством ионообмена. Ионы NH₄⁺ диффундируют по порам к обменным позициям в каркасе цеолита и вытесняют ионы Na⁺:



Анализ ряда селективности цеолита для основных катионов (K⁺ ≈ NH₄⁺ > Mn²⁺ > Na⁺ > H⁺) объясняет высокую эффективность поглощения аммония в рабочем цикле, а также принципиальную возможность регенерации загрузки концентрированным раствором NaCl для вытеснения NH₄⁺.

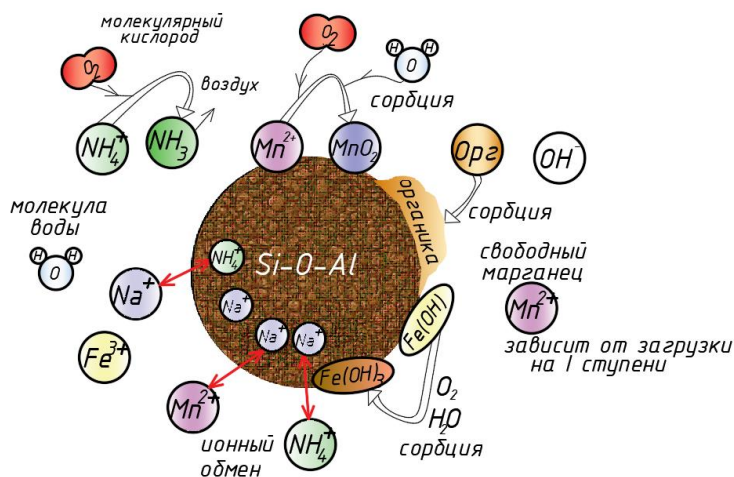
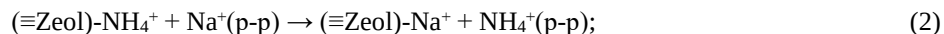


Рисунок 2. – Схематическое представление гидрохимической модели процессов в цеолитовом фильтре второй ступени

При достижении предельной обменной емкости или снижении качества очищенной воды проводится восстановление загрузки, включающее три последовательных этапа:

- 1) обратная промывка – удаление механических загрязнений и взрыхление фильтрующего слоя;
- 2) классическая регенерация 8% раствором NaCl – вытеснение ионов аммония из обменных позиций согласно уравнению:



- 3) отмывка – удаление остатков регенерирующего раствора и продуктов регенерации.

Данный способ восстановления сорбционной способности цеолита является безопасным и отработанным методом восстановления ионообменной емкости, особенно для малых установок, где использование кислотного хозяйства неприемлемо из-за коррозии оборудования и сложности утилизации стоков.

При поступлении на вторую ступень фильтров повышенных концентраций железа и органических веществ (в обходной схеме или при недостаточной эффективности первой ступени очистки), в цеолитовой загрузке протекают конкурирующие процессы, приводящие к ее необратимой деградации. В этом случае остаточные количества растворенных органических веществ и следовые концентрации железа в виде гидролизированных комплексов Fe(III) сорбируются в мезопорах цеолита. При наличии остаточного растворенного кислорода возможно образование оксигидроксидных пленок (FeOОН) на поверхности цеолита [4; 5]. Первоначально эти пленки могут создавать дополнительные сорбционные центры для ионов аммония через образование поверхностных комплексов ($\equiv\text{FeOОН-O}^-\cdots\text{NH}_4^+$), что временно повышает рабочую обменную емкость. Однако со временем в пористом пространстве сорбированные органические лиганды и соединения железа формируют прочные хелатные органо-железистые комплексы.

Образование таких комплексов, обладающих исключительно высоким сродством к цеолитовому каркасу, полностью согласуется с полученными экспериментальными данными: необратимым снижением удельной поверхности и объема пор, а также безуспешностью попытки восстановления характеристик кислотной промывкой. Эти структуры создают в порах плотную нерастворимую матрицу, которая:

- физически блокирует доступ ионов NH_4^+ к ионообменным центрам;
- необратимо снижает удельную поверхность и объем пор;
- не удаляется в процессе стандартной регенерации NaCl.

Заключение. Проведенные исследования показали, что стандартная регенерация NaCl довольно эффективно восстанавливает ионообменную емкость цеолита по отношению к аммонiu, однако бессильна против органо-железистых комплексов, являющихся основной причиной необратимой деградации загрузки.

Критическим условием долговременной стабильности цеолитовой загрузки является максимальное снижение нагрузки по железу и органическим веществам на входе на вторую ступень. В связи с этим экспериментально установленное необратимое снижение удельной поверхности и объема пор позволяет определить критерий эффективности предварительной очистки: поддержание концентрации железа после первой ступени на уровне, не превышающем 0,3 мг/л (нормируемое значение).

Для обеспечения этого условия, а также для дестабилизации органо-железистых комплексов, критически важным является внедрение предварительной напорной аэрации перед подачей воды на цеолитовую ступень. Данная мера, обоснованная результатами исследования, позволяет:

- 1) обеспечить окисление остаточных соединений железа – перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} с последующим образованием легко удаляемых форм гидроксидов железа;
- 2) дестабилизировать органические комплексы – разрушить устойчивые органо-железистые соединения, предотвращая их проникновение в поровое пространство цеолита;
- 3) снизить органическую нагрузку – за счет частичного окисления легкодоступной органики и уменьшения ее сорбции на цеолите.

Реализация предлагаемых мер в рамках существующей технологической схемы с двухступенчатой аэрацией и предварительным обезжелезиванием обеспечит сохранение сорбционной емкости цеолита и существенно увеличит межрегенерационный период его работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yushchenko V., Velyugo E., Romanovski V. Influence of ammonium nitrogen on the treatment efficiency of underground water at iron removal stations // Groundwater for Sustainable Development. – 2023. – Vol. 22. DOI: 10.1016/j.gsd.2023.100943.
2. Велюго Е.С., Ющенко В.Д., Козицин Т.В. Изучение фильтрующих свойств цеолитовых загрузок для обезжелезивания подземных вод Полоцкого региона // Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: электронный сборник статей II Международной научной конференции, Новополоцк, 28–29 ноября 2019 г. / Полоцкий государственный университет; под ред. Л.М. Парфеновой. – Новополоцк: Полоцкий гос. ун-т, 2020. – С. 533–538. URL: <https://elib.psu.by/handle/123456789/25545> (дата обращения: 25.11.2025).

3. Велюго Е.С. Влияние аммонийного азота на состав и очистку подземных вод // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы эффективного и комплексного использования водных ресурсов», приуроченной ко всемирному дню водных ресурсов, 22–24 марта 2023 г., г. Минск / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды, РУП «ЦНИИКИВР»; отв. ред. О.В. Ковзунова. – Минск: Национальная библиотека Беларуси, 2023. – С. 96–100.
4. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод [Электронный ресурс] / Н.И. Ватин, В.Н. Чечевичкин, А.В. Чечевичкин и др. // Magazine of Civil Engineering. – 2013. – № 2. – С. 81–88. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-tseolitov-klinoptilolitovogo-tipa-dlya-ochistki-prirodnih-vod> (дата обращения: 24.11.2025).
5. Kordala N., Wyszowski M. Properties of Zeolites, Synthesis Methods and Some Areas of Application // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29, Iss. 5. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/5/1069> (дата обращения: 24.11.2025).
6. Велюго Е.С., Ермак А.А., Ющенко В.Д. Гидрохимические модели удаления железа и марганца на кварцевом песке и сорбенте АС // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F, Строительство. Прикладные науки. – 2025. – № 2. – С. 23–30. DOI: 10.52928/2070-1683-2025-41-2-23-30.
7. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. – М.: ВАНХЗ, 1972. – 128 с.

REFERENCES

1. Yushchenko, V., Velyugo, E., & Romanovski, V. (2023). Influence of ammonium nitrogen on the treatment efficiency of underground water at iron removal stations. *Groundwater for Sustainable Development*, 22, 100943. DOI: 10.1016/j.gsd.2023.100943.
2. Velyugo, E.S., Yushchenko, V.D., & Kozitsyn, T.V. (2020). Izuchenie fil'truyushchikh svoystv tseolitovykh zagruzok dlya obezhelezivaniya podzemnykh vod Polotskogo regiona [Study of the filtering properties of zeolite loads for iron removal from groundwater in the Polotsk region]. In L.M. Parfenova (Eds.) *Arkhitekturno-stroitel'nyi kompleks: problemy, perspektivy, innovatsii* [Architectural and construction complex: problems, perspectives, innovations] (533–538). Novopolotsk: Polotsk State University. URL: <https://elib.psu.by/handle/123456789/25545>. (In Russ.).
3. Velyugo, E.S. (2023). Vliyanie ammoniynogo azota na sostav i ochistku podzemnykh vod [Influence of ammonium nitrogen on the composition and treatment of groundwater]. In O.V. Kovzunova (Ed.), *Sbornik materialov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Aktual'nye voprosy effektivnogo i kompleksnogo ispol'zovaniya vodnykh resursov»* [Collection of materials of the international scientific-practical conference "Current issues of effective and comprehensive use of water resources"] (96–100). Minsk: National Library of Belarus. (In Russ.).
4. Vatin, N.I., Chechevichkin, V.N., Chechevichkin, A.V., & Shilova, E.S. (2013). Primenenie tseolitov klinoptilolitovogo tipa dlia ochistki prirodnih vod [Application of clinoptilolite-type zeolites for natural water purification]. *Magazine of Civil Engineering*, 2, 81–88. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-tseolitov-klinoptilolitovogo-tipa-dlya-ochistki-prirodnih-vod> (In Russ., abstr. in Engl.).
5. Kordala, N., & Wyszowski, M. (2024). Properties of Zeolites, Synthesis Methods and Some Areas of Application. *Molecules*, 29(5). URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/5/1069>.
6. Velyugo, E.S., Ermak, A.A., & Yushchenko, V.D. (2025). Gidrokhimicheskie modeli udaleniia zheleza i margantsa na kvartsevom peske i sorbente AS [Hydrochemical models of iron and manganese removal on quartz sand and AS sorbent]. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya F, Stroitel'stvo. Prikladnye Nauki* [Bulletin of Polotsk State University. Series F, Construction. Applied Sciences], (2), 23–30. DOI: 10.52928/2070-1683-2025-41-2-23-30. (In Russ., abstr. in Engl.).
7. Dubinin, M.M. (1972). *Adsorbtsiya i poristost'* [Adsorption and porosity]. Moscow: VAKhZ. (In Russ.).

Поступила 16.10.2025

MODIFICATION OF STRUCTURAL AND SORPTION PROPERTIES OF ZEOLITE DURING REMOVAL OF AMMONIUM AND IRON IONS FROM GROUNDWATER

E. VELYUGO, A. YERMAK, V. YUSHCHENKO
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

This paper presents the results of a comprehensive study on the changes in the textural and adsorption characteristics of the natural zeolite brand "Tseol" during its operation as a filter medium in second-stage filters at an iron removal plant. Water vapor adsorption-desorption methods at 20°C established that operation leads to a statistically significant reduction in the specific surface area (from 251.92 to 225.97 m²/g by the BET method) and the total pore volume (from 75.013 to 67.285 cm³/g). Based on the experimental data, a hydrochemical model of the loading operation cycle combining sorption and ion exchange was developed. To preserve the service life of the filter medium, optimization of the preceding treatment stage aimed at reducing iron and organic substance concentrations in the feed water is necessary.

Keywords: zeolite, ion exchange, iron removal, ammonium removal, porous structure, adsorption, hysteresis, hydrochemical model, regeneration, organo-iron complexes.