

**А.А. Каныкешова\*, Е.Н. Есжан, Л.Н. Сеймуханова, М.С. Кунарбекова, Ж. Токтарбай**  
Satbayev University,  
050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22  
\*e-mail: a.aslmasovna@gmail.com

## **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ**

**Аннотация:** Синтезирован цеолит-углеродный сорбент на основе природного цеолита Шанханайского месторождения и биоугля, полученного из скорлупы грецкого ореха, предназначенный для очистки водных растворов от органических красителей. Композитный материал получен с применением кислотно-щелочной обработки и гидротермального воздействия, что обеспечило формирование пористой структуры и устойчивое сочетание минеральной и углеродной составляющих.

Физико-химические и структурные характеристики синтезированного сорбента изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что в процессе синтеза сохраняется кристаллический каркас цеолита при одновременном развитии порового пространства, способствующего повышению доступности активных центров адсорбции и улучшению условий массопереноса.

Адсорбционные свойства цеолит-углеродного композита исследованы на примере извлечения метиленового синего из водных растворов в периодических условиях. Экспериментальные кинетические данные удовлетворительно описываются моделью псевдотортого порядка, что указывает на существенную роль химического взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Равновесные данные адсорбции хорошо согласуются с моделью Ленгмюра, свидетельствуя о преимущественно монослойном характере адсорбционного процесса. Максимальная адсорбционная ёмкость синтезированного сорбента составила 26,17 мг·г<sup>-1</sup>.

Полученные результаты подтверждают перспективность применения цеолит-углеродного сорбента для очистки водных сред от катионных органических загрязнителей.

**Ключевые слова:** цеолит, композитный сорбент, адсорбция, метиленовый синий, очистка воды.

### **Введение**

Быстрая индустриализация, урбанизация и рост населения резко увеличили глобальный спрос на воду и другие ресурсы, усилив загрязнение воды и поставив под угрозу экосистемы и здоровье населения. Загрязнения, такие как красители, пестициды, фенолы и тяжелые металлы, в основном из промышленных сточных вод, сохраняются в водных системах, вызывая серьезные риски для здоровья, включая нейротоксичность и рак. Решение этой проблемы требует эффективных технологий удаления загрязняющих веществ [1].

В последнее время в глобальном масштабе возросла осведомленность о защите окружающей среды. После промышленной революции и быстрого развития новых технологий образовалось огромное количество отходов, вредных для окружающей среды и здоровья населения. Больше всего страдают водоемы, вода становится непригодной для потребления. Красители используются во многих отраслях промышленности, таких как текстильная, пищевая и косметическая, а также в медицинских целях, в том числе в качестве антисептических средств, что делает их распространенными загрязнителями воды. В процессе окрашивания в воду попадает множество химических веществ, влияющих на живые организмы, повреждающих почву и растения и отравляющих питьевую воду. Красители являются одними из наиболее значительных загрязнителей сточных вод, которые опасно выбрасываются в окружающую среду. Многочисленные исследования недавно обнаружили,

что глобальное потребление красителей и пигментов составляет примерно  $7 \times 10^5$  тонн в год, при этом текстильный сектор потребляет примерно две трети всех красителей и пигментов [2]. По оценкам, ежегодно производится от 0,7 до 1,6 миллиона тонн красителей, при этом 10–15% их объема выбрасывается в виде промышленных сточных вод, что делает красители одним из наиболее значительных загрязнителей воды [3, 4]. Например, краситель метиленовый синий (МБ) представляет собой гетероциклическое ароматическое соединение, обозначаемое Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) как 3,7-бис(диметиламино)фенотиазин-5-иум хлорид ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ). Он определяется как биологически активное вещество и представляет собой катионный тиазиновый краситель, который при окислении имеет насыщенный синий цвет, но при восстановлении до лейкометиленового синего становится бесцветным. Более того, МБ имеет стабильную и сложную ароматическую структуру, которая затрудняет разложение в окружающей среде [5]. В различных дозах краситель МБ токсичен для животных, водных экосистем и человека; например, в высоких дозах он может вызывать боль в груди, одышку, беспокойство, тремор и повреждение пищеварительной и дыхательной систем человека [6]. Поэтому эффективное удаление МБ из воды по-прежнему остается важной темой для исследователей. Сообщалось о различных методах очистки сточных вод от красителей, таких как флокуляция [7], адсорбция, фотокаталитическая деградация электрохимические подходы и биоразложение и т.д. Среди них широко применяется адсорбция очистки сточных вод за преимущества экономической эффективности, простоты эксплуатации и высокой эффективности [8].

Современные методы очистки включают физические, химические и биологические подходы, каждый из которых имеет явные преимущества и ограничения. Среди них адсорбция широко предпочтительна из-за ее экономической эффективности и простоты эксплуатации. Механизмы адсорбции включают физисорбцию, хемосорбцию и электростатические взаимодействия с обычно используемыми адсорбентами, такими как активированный уголь, цеолиты и молекулярные сита [1]. В последние годы особый интерес вызвала разработка новых адсорбирующих материалов с целью повышения эффективности адсорбции и снижения экономических и экологических затрат на процессы подготовки материалов. Разнообразие адсорбирующих материалов для адсорбции красителя были разработаны сточные воды, такие как активированный уголь, цеолиты адсорбенты на основе глины упорядоченные мезопористым кремнезем и функционализированные адсорбенты. В частности, цеолиты привлекли широкое внимание благодаря благоприятным условиям структура пор высокая ионообменная способность и отличная селективность [9]. Природные цеолиты, характеризующиеся высокой катионообменной способностью, микропористостью и химической стабильностью, уже давно изучаются как эффективные адсорбенты [10]. А также одним из применений для оболочек отходов является преобразование в усовершенствованный активированный уголь (АС), который можно использовать для очистки воды, хранение метана и газообразного водорода, очистка сточных вод, и медицина, среди множества других приложений [11]. В многочисленных исследованиях сообщалось об использовании побочных продуктов сельского хозяйства для производства активированного угля. Для исследования использовались скорлупа грецкого ореха для адсорбции красителей метиленового синего в водных растворах [12].

Природный цеолит и активированный уголь из скорлупы грецкого ореха представляют собой два наиболее перспективных адсорбирующих материала для удаления красителей как метилен голубой. Уникальные структурные свойства и высокая площадь поверхности делают их исключительно эффективными для процессов адсорбции. Композит природного цеолита и активированного угля из скорлупы грецкого ореха создает синергетические эффекты, которые повышают общие показатели адсорбции [13]. Это улучшение является результатом дополнительных механизмов адсорбции: природного цеолит обеспечивают центр ионного обмена и однородные микропоры, в то время как активированный уголь из скорлупы грецкого ореха обеспечивает большую площадь поверхности и разнообразный размер пор [14].

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1 Используемые материалы**

В качестве минерального компонента использовали природный цеолит (Ze), добытый на Шанханайском цеолитовом месторождении, расположенном в Жетысуской области. В качестве углеродной составляющей применяли активированный уголь, полученный из скорлупы грецкого ореха после процесса карбонизации. Скорлупу грецкого ореха (АС)

предварительно измельчали до фракции 5-10 мм и просеивали для обеспечения однородности исходного сырья.

Соляная кислота (HCl) и гидроксид натрия (NaOH) использовались в аналитически чистом виде. Метиленовый синий (Methylene Blue) применяли без дополнительной очистки. Все остальные химические реагенты имели аналитическую чистоту. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

## 2.2 Получение углеродного материала методом карбонизации

Карбонизацию подготовленного материала проводили в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи BS-YTF-1200°C (Казахстан) в атмосфере инертного газа азота (N<sub>2</sub>) при скорости потока 260 мл/мин. Термическую обработку осуществляли со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 500°C с последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч. Далее температуру поддерживали ещё 1 ч для завершения процессов дегидратации и частичной графитизации углеродной основы.

## 2.3 Синтез композитного сорбента Ze-AC

Для синтеза композита предварительно полученные природный цеолит и активированный уголь на основе скорлупы грецкого ореха подвергали механическому измельчению с использованием аналитической мельницы (IKA A 11 basic Analytical mill (Germany)). Измельчение проводили в режиме ударного и режущего помола до получения однородного порошка.

Классификацию порошков по размеру частиц осуществляли с помощью лабораторного электрического вибросита (Lab-VIBSIEVE-6) с регулировкой скорости и таймером. Для дальнейших экспериментов отбирали фракцию с размером частиц ≤ 63 мкм. Отобранный природный цеолит подвергали предварительной кислотной обработке раствором соляной кислоты концентрацией 3 моль/л при соотношении твёрдой и жидкой фаз 15г:200мл. После кислотной обработки материал многократно промывали дистиллированной водой до полного удаления остатков кислоты.

После сушки промытый природный цеолит и активированный уголь смешивали в массовом соотношении 1:1, помещали в предварительно приготовленный раствор NaOH и подвергали гидротермальной обработке. Гидротермальный эксперимент проводили в микроволновом реакторе (YMW-HP 80) (рис. 1) при температуре 100 °C в течение 7 ч.

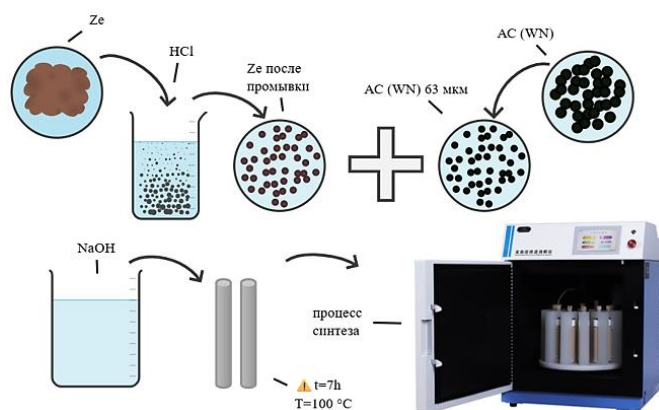


Рисунок 1 – Схема синтеза композитного сорбента на основе цеолита и активированного угля

После завершения гидротермальной обработки полученные образцы многократно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH ≈ 7, затем сушили в сушильном шкафу (DHG 9145A) при температуре 105°C до постоянной массы. Высушенные образцы дополнительно измельчали и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм. Полученный цеолит-углеродный композит обозначали как Ze-AC и использовали в последующих физико-химических и сорбционных исследованиях.

## 2.4 Приготовление раствора органического вещества

В качестве модельного органического загрязнителя использовали метиленовый синий. Маточный раствор метиленового синего с концентрацией 1000 мг/л готовили на основе

дистиллированной воды, после чего методом последовательного разбавления получали рабочие растворы заданных концентраций.

Кинетические исследования проводили при начальной концентрации метиленового синего 75 мг/л с использованием объема раствора 100 мл и навески сорбента 0,335 г. Процесс адсорбции осуществляли в течение 5 часов, в течение которых наблюдалось снижение концентрации метиленового синего до значений, близких к нулю, что свидетельствует о высокой эффективности сорбционного процесса.

Изотермические исследования адсорбции проводили с использованием растворов метиленового синего с начальными концентрациями 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 и 400 мг/л. Эксперименты осуществляли в периодических условиях при объеме раствора 40 мл и массе природный цеолит-углеродного композитного сорбента 0,05 г. Продолжительность эксперимента составляла 48 часов, что обеспечивало достижение адсорбционного равновесия и практически полное извлечение адсорбата из раствора.

После завершения экспериментов растворы отделяли от твердой фазы и анализировали методом ультрафиолетовой-видимой спектрофотометрии для определения остаточной концентрации метиленового синего.

#### **2.4 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)**

Морфологию поверхности и микроструктурные особенности исходных и синтезированных цеолит-углеродных композитов (Ze-AC) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Метод СЭМ основан на регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов, возникающих при взаимодействии сфокусированного электронного пучка с поверхностью образца, что позволяет получать высокоразрешающие изображения с детальной визуализацией формы частиц, степени агломерации и характера пористой структуры.

#### **2.5 Метод удельной поверхности и пористой структуры (BET)**

Текстульные свойства синтезированных цеолит-углеродных композитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота. Метод основан на физической адсорбции молекул N<sub>2</sub> на поверхности твердого тела при температуре жидкого азота (77 К) и применяется для определения удельной площади поверхности и характеристик пористой структуры материалов.

Перед проведением измерений образцы подвергали предварительной дегазации в вакууме с целью удаления физически адсорбированной влаги и газообразных примесей. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) в линейной области изотермы адсорбции.

Общий объем пор определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении, близком к насыщению. Характер пористой структуры оценивали на основании формы изотерм адсорбции–десорбции и типа петли гистерезиса, что позволяет идентифицировать особенности распределения пор по размерам и тип пористой структуры материала.

#### **2.6 Методика UV-Vis анализа для исследования кинетики и изотерм адсорбции**

Концентрацию метиленового синего в водных растворах ( $\lambda = 664$  нм) до и после адсорбции определяли методом ультрафиолетовой–видимой спектрофотометрии (UV–Vis). Метод основан на измерении оптической плотности раствора при характерной длине волны поглощения красителя и позволяет количественно определить остаточную концентрацию адсорбата в растворе.

Для кинетических экспериментов образцы раствора отбирали через заданные промежутки времени в процессе адсорбции. Для построения изотерм адсорбции использовали серию растворов с различными начальными концентрациями метиленового синего при фиксированных условиях эксперимента. Перед измерением образцы отделяли от твердой фазы и анализировали спектрофотометрически.

Адсорбционную ёмкость сорбента в момент времени  $t$  рассчитывали по уравнению материального баланса:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

где,  $q_t$  – адсорбционная ёмкость в момент времени  $t$  (мг·г<sup>-1</sup>),

$C_0$  и  $C_t$  – начальная и текущая концентрации адсорбата (мг·л<sup>-1</sup>),

$V$  – объем раствора (л),

$m$  – масса сорбента (г).

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Морфологические особенности синтезированного цеолит-углеродного композита были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ полученных микрофотографий показал, что материал характеризуется неоднородной поверхностью и наличием развитого порового пространства, сформированного в результате совокупного воздействия термической, химической и гидротермальной обработки исходных компонентов. На поверхности композита отчетливо различимы участки с различной морфологией, соответствующие углеродной матрице и включениям минеральной фазы.

В структуре композита наблюдается совместное присутствие цеолитной и углеродной фаз, образующих устойчивую композитную систему без признаков выраженного фазового разделения. Углеродная составляющая формирует непрерывную матрицу, в объеме и на поверхности которой распределены цеолитные частицы неправильной формы. Такое распределение указывает на эффективное механическое и структурное взаимодействие компонентов, а также на прочную фиксацию минеральной фазы в углеродной основе. Поверхность материала представлена совокупностью пор, углублений и неровностей различного размера и конфигурации, формирующих развитый рельеф.

Выявленные морфологические особенности свидетельствуют о формировании иерархической пористой структуры, включающей микро- и мезопоры, а также межчастичные пустоты, образованные в результате агрегации частиц. Наличие пор различного масштаба обеспечивает благоприятные условия для диффузии молекул адсорбата и способствует повышению доступности активных центров адсорбции. Существенных дефектов, таких как трещины или разрушения структуры, способных негативно влиять на целостность и стабильность сорбента, не выявлено.

Полученные результаты СЭМ-анализа (рис. 2) находятся в хорошем согласии с данными текстурного анализа и подтверждают формирование пористой структуры, способствующей эффективной адсорбции органических загрязнителей из водных растворов.

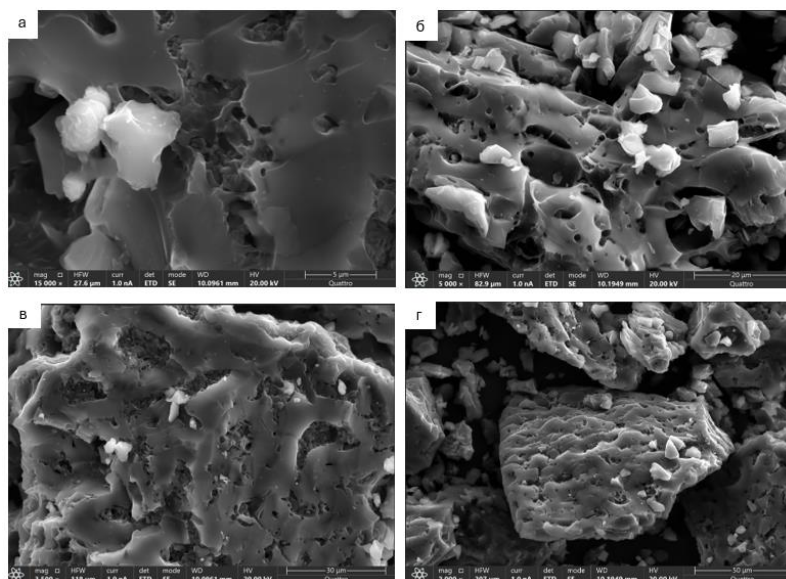


Рисунок 2 – СЭМ снимки синтезированного композитного сорбента

На рисунке (а) при увеличении 15 000× выявлены элементы микропористой структуры углеродной матрицы с включениями минеральной фазы. Поверхность характеризуется наличием мелких пор и неровностей. Рисунок (б) при увеличении 5000× отражает общую морфологию композита и демонстрирует систему пор и полостей различного размера. Цеолитные частицы распределены в углеродной матрице без признаков выраженной агломерации. На СЭМ-снимке (в) при увеличении 3500× наблюдается шероховатая поверхность с межчастичными пустотами и порами нерегулярной формы. Рисунок (г) при

увеличении 2000 $\times$  характеризует агрегированную структуру частиц с чередованием плотных и пористых участков.

### 3.2 Результаты удельной поверхности и пористой структуры (BET)

Полученные значения удельной площади поверхности указывают на сохранность цеолитного каркаса при одновременном включении углеродной фазы, что приводит к повышению связности порового пространства и увеличению шероховатости поверхности композита. Достаточно высокий объём пор создаёт благоприятные условия для диффузии молекул большого размера, в частности метиленового синего, доступ которых к активным центрам в микропористых цеолитах существенно ограничен (табл. 1).

Таблица 1 – Текстуальные характеристики гибридного сорбента Ze–AC, определённые методом BET

| Параметр                                       | Значение                              |
|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Удельная площадь поверхности, $S_{\text{BET}}$ | 26,17 м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> |
| Общий объём пор, $V_p$                         | 4,35 см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> |
| Тип пор                                        | Мезопористые (тип IV, $H_3$ )         |
| Температура анализа, T                         | 77 К                                  |

Синтезированный цеолит-углеродный композит Ze–AC применяли в экспериментах по периодической адсорбции для удаления метиленового синего (МС) из водных растворов. В каждом опыте навеску сорбента массой 0,005 г добавляли к 40 мл раствора МС с начальным значением pH около 7. Адсорбционные эксперименты проводили при температуре 25°C при непрерывном встряхивании на лабораторном шейкере со скоростью 150 об/мин, что обеспечивало эффективный контакт твёрдой и жидкой фаз. Продолжительность эксперимента составляла 24 ч, что было достаточным для установления адсорбционного равновесия.

Экспериментальные равновесные данные аппроксимировали с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 2). Более высокая степень соответствия была получена для модели Ленгмюра ( $R^2 = 0,991$ ), что свидетельствует о преобладании монослойного механизма адсорбции на энергетически однородной поверхности сорбента.

Таблица 2 – Параметры изотерм адсорбции метиленового синего на Ze–AC

| Модель    | Параметр                | Обозначение                            | Значение |
|-----------|-------------------------|----------------------------------------|----------|
| Ленгмюр   | Максимальная ёмкость    | $Q_{\text{max}}$ (мг·г <sup>-1</sup> ) | 26,17    |
|           | Константа равновесия    | $KL$ (л·мг <sup>-1</sup> )             | 0,0382   |
| Фрейндлих | Адсорбционная константа | KF                                     | 25,76    |
|           | Фактор интенсивности    | n                                      | 1,48     |

Согласно модели Ленгмюра, максимальная адсорбционная ёмкость составила  $Q_{\text{max}} = 26,17$  мг·г<sup>-1</sup>, а значение константы  $KL = 0,0382$  л·мг<sup>-1</sup> указывает на выраженное сродство молекул метиленового синего к поверхности композита Ze–AC. Параметры модели Фрейндлиха ( $KF = 25,76$ ,  $n = 1,48$ ) также подтверждают благоприятный характер адсорбционного процесса ( $1 < n < 2$ ), предполагая сочетание монослойных и многослойных механизмов связывания адсорбата.

Преобладание модели Ленгмюра свидетельствует о том, что активные центры Ze–AC энергетически однородны, а механизм связывания молекул МБ определяется электростатическими и π–π взаимодействиями между красителем и углеродно-цеолитной поверхностью.

Кинетические данные описывались моделями псевдопервого (PFO) и псевдовторого (PSO) порядка. Результаты показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Кинетические параметры адсорбции метиленового синего на Ze–AC

| Модель                | Параметр            | Обозначение                                    | Значение |
|-----------------------|---------------------|------------------------------------------------|----------|
| Псевдопервого порядка | Константа скорости  | $k_1$ (мин <sup>-1</sup> )                     | 0,0498   |
|                       | Равновесная ёмкость | $q_e$ (мг·г <sup>-1</sup> )                    | 81,46    |
| Псевдовторого порядка | Константа скорости  | $k_2$ (г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> ) | 1,18     |
|                       | Равновесная ёмкость | $q_e$ (мг·г <sup>-1</sup> )                    | 29,28    |

Модель PSO демонстрирует почти идеальное совпадение ( $R^2 = 0,999$ ), что указывает на химическую природу адсорбции, включающую обмен электронами между функциональными группами поверхности ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{Si}-\text{O}^-$ ) и катионами МБ. Высокая константа скорости  $k_2$  и близкие значения экспериментальной и расчётной ёмкости подтверждают быструю кинетику сорбции, обусловленную эффективным перемешиванием и открытой пористой структурой Ze-AC.

Изотерма Темкина и энергия адсорбции. Для анализа распределения энергии адсорбции использовалась модель Темкина. Полученные параметры –  $A = 4,18$ ,  $BT = 1,38$  Дж·моль $^{-1}$ ,  $R^2 = 0,992$  – свидетельствуют о умеренной теплоте адсорбции и почти линейном распределении энергии по поверхности сорбента. Это указывает на смешанный физико-химический механизм, включающий как физсорбцию, так и хемосорбцию.

Комбинация природного цеолита и биоугля, обработанных в щелочной среде под действием микроволнового излучения, привела к формированию синергетического композита с улучшенными текстурными и химическими характеристиками. Углеродная фаза обеспечивает  $\pi$ – $\pi$  взаимодействия с ароматическими кольцами МБ и повышает электропроводность, тогда как цеолитная матрица вносит ионообменные центры ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и отрицательно заряженные участки  $\text{Si}-\text{O}^-$  и  $\text{Al}-\text{O}^-$ , ответственные за электростатическое связывание.

Мезопористая структура, подтверждённая данными BET, и SEM, способствует ускоренной диффузии адсорбата, а согласованность экспериментальных данных с моделями Ленгмюра и PSO подтверждает монослойный хемосорбционный механизм. Модель Темкина, отражающая умеренные значения энергии, подтверждает смешанный характер взаимодействий, включающий как физические (ван-дер-ваальсовы,  $\pi$ – $\pi$ ), так и химические (ионообменные, координационные) силы.

Максимальная адсорбционная ёмкость 26,17 мг·г $^{-1}$  сопоставима с показателями других цеолит-углеродных композитов, полученных гидротермальными методами, что подчёркивает эффективность микроволнового синтеза как быстрого и энергосберегающего подхода. Таким образом, гибридный сорбент Ze-AC характеризуется иерархической пористой структурой, высокой доступностью активных центров и комбинированным механизмом связывания, что делает его перспективным, экономичным и экологически безопасным адсорбентом для очистки воды от катионных красителей, таких как метиленовый синий.

Изотерма адсорбции–десорбции азота (рис. 13) для образца Ze-AC относится к типу IV с петлей гистерезиса  $\text{H}_3$ , характерной для мезопористых структур со щелевидными порами. Согласно анализу BET (табл. 1), удельная площадь поверхности композита составила 26,17 м $^2$ ·г $^{-1}$ , а общий объём пор – 4,35 см $^3$ ·г $^{-1}$ .

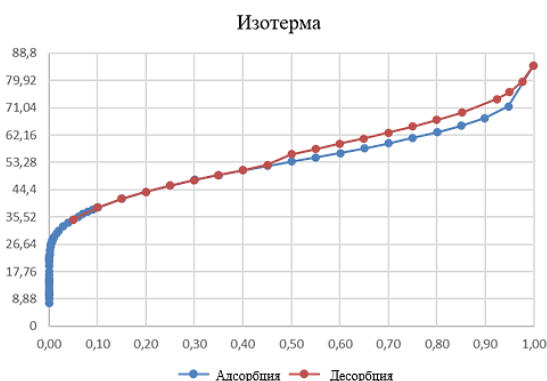


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$  (тип IV, гистерезис  $\text{H}_3$ )

Изотермический профиль демонстрирует наличие развитой системы пор, включающей как мезо-, так и макропоры. Такая структура формируется вследствие процессов частичного растворения и рекристаллизации цеолитной матрицы при щелочной обработке под действием микроволнового излучения.

### 3.4 Результаты кинетических и изотермических исследований

Адсорбционные характеристики композитного сорбента на основе активированного угля и природного цеолита по отношению к метиленовому синему были изучены с

использованием УФ-Вид спектрофотометрии на основе кинетических и изотермических исследований.

Анализ кинетики адсорбции (рис. 4) показал, что процесс протекает с высокой скоростью на начальной стадии. В первые десятки минут наблюдается резкое снижение концентрации метиленового синего в растворе, что обусловлено наличием большого количества свободных активных центров на поверхности композитного сорбента. На данном этапе адсорбция, вероятно, контролируется внешней диффузией и быстрым взаимодействием молекул красителя с функциональными группами углеродной фазы. По мере заполнения адсорбционных сайтов скорость процесса снижается, и система постепенно достигает квазистационарного состояния. Практически полное удаление красителя из раствора указывает на высокую эффективность сорбента и его выраженную аффинность к катионным органическим молекулам.

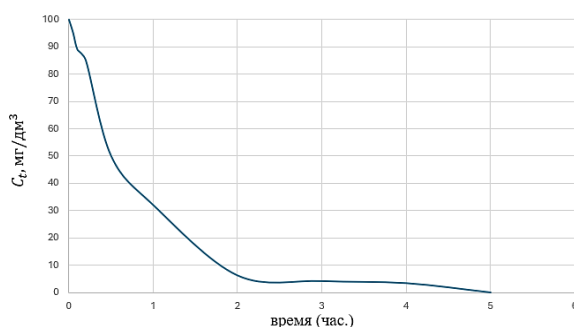


Рисунок 4 – Результаты кинетического исследования

Изотерма адсорбции метиленового синего (рис. 5), полученная при времени контакта  $t = 48$  ч, характеризуется возрастающим участком при низких равновесных концентрациях и последующим выходом на плато при их увеличении. Такая форма изотермы свидетельствует о насыщении активных центров сорбента и ограниченной ёмкости поверхности. Достижение максимальных значений адсорбционной ёмкости порядка 210-220 мг/г подтверждает высокую сорбционную способность композитного материала и его конкурентоспособность по сравнению с известными углеродными и цеолитными сорбентами, описанными в литературе.

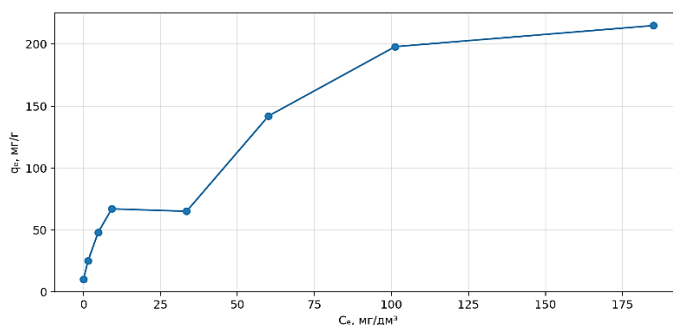


Рисунок 5 – Результаты изотермического исследования

Совместный анализ кинетических и изотермических данных указывает на синергетический характер взаимодействия компонентов композита. Активированный уголь обеспечивает развитую удельную поверхность и высокую пористость, способствующие физической адсорбции молекул метиленового синего, тогда как природный цеолит вносит вклад за счёт ионообменных взаимодействий и электростатического притяжения катионных форм красителя. Такое сочетание механизмов обуславливает как высокую скорость адсорбции, так и значительную равновесную ёмкость сорбента.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что композитный сорбент на основе активированного угля и природного цеолита обладает благоприятными кинетическими характеристиками и высокой адсорбционной эффективностью, что делает его перспективным материалом для применения в процессах очистки воды от органических красителей, в частности метиленового синего.

## Заклучение

В ходе исследования синтезирован цеолит-углеродный композитный сорбент на основе природного цеолита и активированного угля из скорлупы грецкого ореха с использованием кислотно-щелочной обработки и гидротермального синтеза. Применённый метод получения обеспечил формирование устойчивой композитной структуры с развитым поровым пространством и стабильным сочетанием минеральной и углеродной фаз.

Комплексное изучение морфологических, структурных и адсорбционных характеристик подтвердило эффективность синтезированного материала при очистке водных растворов от катионных органических загрязнителей. Сформированная пористая структура способствует повышению доступности активных центров и улучшению условий массопереноса, что определяет перспективность использования цеолит-углеродного сорбента в технологиях водоочистки.

## Список литературы

1. Raut Sh.S. Nano-Bioremediation via Biochar, Zeolite Nanocomposites for Water Quality Enhancement: A Review // Sh.S. Raut, A. Sharma, A. Mishra // Water Environment research. – 2025.
2. Mehra S. Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings. // S. Mehra, M. Singh, P. Chadha // Toxicol Int. – 2021. – № 28(2). – P. 165.
3. Aragaw TA Biomass-based adsorbents for removal of dyes from wastewater: a review / TA. Aragaw, FM. Bogale // Front Environ Sci. – 2021. – № 9. – P. 558.
4. Degradation of anionic azo dyes in aqueous solution using a continuous flow photocatalytic packed-bed reactor: Influence of water matrix and toxicity evaluation.// V. Vaiano et al // J Environ Chem Eng. – 2020. – № 8(6). – P. 104549.
5. Alhogbi B.G. An Investigation of a Natural Biosorbent for Removing Methylene Blue Dye from Aqueous Solution // B.G. Alhogbi, Gh.S. Al Balawi // Molecules. <https://doi.org/10.3390/molecules28062785>.
6. Modification of coal fly ash and its use as low-cost adsorbent for the removal of directive, acid and reactive dyes / Hussain Z. et al // J. Hazard. Mater. – 2022. – № 422.
7. Tavčer P.F. Prelog Wastewater treatment using flocculation method and water reuse for dyeing of polyester fibers // P.F. Tavčer, K. Prelog // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – № 827.
8. Synthesis of porous carbon/zeolite composites by low-temperature acid-alkaline leaching from coal gasification fine slag for adsorption of dye wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 12, Issue 3.
9. Zeolite waste characterization and use as low-cost, ecofriendly, and sustainable material for malachite green and methylene blue dyes removal: box-behnken design, kinetics, and thermodynamic / Imessaoudene A. et al // Appl. Sci. – 2022. – № 12(15).
10. Enhanced methylene blue adsorption capacity of 3D-printed zeolite/glycerol (3D-Ze/Gy) by sintering temperature optimizations / Fitri A. Et al // Next Materials. – 2025. – Vol. 9.
11. Almond and Walnut Shell Activated Carbon for Methylene Blue Adsorption // McCaffrey Z. et al // ACS Sustainable Resource Management. – 2024.
12. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations / Zichao Li et al // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 388.
13. Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from in situ conversion of coal gasification fine slag / Wu Y.-H. et al // Microporous Mesoporous Mater. – 2021.
14. Sustainable zeolite/activated carbon nanocomposite for dual-dye adsorption, kinetic and thermodynamic studies, and urea electro-oxidation applications // Alawama A.S. et al // RSC Advances. – 2025.

**Благодарность:** Данное исследование финансировалось Комитетом науки, Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR27199301).

**А.А. Қаныкешова\*, Е.Н. Есжан, Л.Н. Сеймуханова, М.С. Кунарбекова, Ж. Тоқтарбай**

<sup>1</sup>Satbayev University,

050013, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Сәтпаев к-сі 22

\*e-mail: a.aslmasovna@gmail.com

## **СУДЫ ТАЗАРТУДАҒЫ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР МЕН ТАБИҒИ ЦЕОЛИТ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІК СОРБЕНТТІҢ АДсорбциялық ҚАСИЕТТЕРІ**

*Шанханай цеолит кен орнынан алынған табиғи цеолит пен әрекет жаңағы қабығынан алынған биокөмір негізінде органикалық бояғыштармен ластанған сулы ерітінділерді тазартуға арналған цеолит-көміртекті сорбент синтезделді. Композиттік материал қышқыл-сілтілік өңдеу және гидротермиялық әсер ету әдістерін қолдану арқылы алынып, минералдық және көміртекті құрамдастардың тұрақты байланысын және кеуекті құрылымның қалыптасуын қамтамасыз етті.*

*Синтезделген сорбенттің физика-химиялық және құрылымдық сипаттамалары сканерлеуші электрондық микроскопия, рентгенфазалық талдау және азоттың төмен температуралы адсорбциясы әдістерімен зерттелді. Синтез процесінде цеолиттің кристалдық қаңқасы сақталып, адсорбцияның белсенді орталықтарының қолжетімділігін арттыратын және массалмасу жағдайларын жақсартатын дамыған кеуекті кеңістіктің қалыптасатыны анықталды.*

*Цеолит-көміртекті композиттің адсорбциялық қасиеттері сулы ерітінділерден метилен көгін периодтық режимде бөліп алу мысалында зерттелді. Эксперименттік кинетикалық деректер псевдоекінші ретті модельмен қанағаттанарлық сипатталып, адсорбция процесінде адсорбент пен адсорбат арасындағы химиялық өзара әрекеттесудің маңызды рөл атқаратынын көрсетті. Адсорбцияның тепе-теңдік деректері Ленгмюр моделіне жақсы сәйкес келеді, бұл адсорбциялық процестің негізінен моноқабатты сипатта жүретінін дәлелдейді. Синтезделген сорбенттің максималды адсорбциялық сыйымдылығы 26,17 мг·г<sup>-1</sup> құрады.*

*Алынған нәтижелер цеолит-көміртекті сорбентті катиондық органикалық ластанғыштардан сулы орталарды тазартуда қолданудың перспективалы екенін көрсетеді.*

**Түйін сөздер:** цеолит; композиттік сорбент; адсорбция; метилен көк; суды тазарту.

**A.A. Kanykeshova\*, Y. Yeszhan, L.N. Seimukhanova, M.S. Kunarbekova, Zh. Toktarbay**

Satbayev University,

050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satpayev street, 22

\*e-mail: a.aslmasovna@gmail.com

## **ADSORPTION PROPERTIES OF A COMPOSITE SORBENT BASED ON ACTIVATED CARBON AND NATURAL ZEOLITE IN WATER PURIFICATION**

*A zeolite-carbon sorbent based on natural zeolite from the Shankhanay deposit and biochar obtained from walnut shells was synthesized for the purification of aqueous solutions from organic dyes. The composite material was obtained using acid-base treatment and hydrothermal action, which ensured the formation of a porous structure and a stable combination of mineral and carbon components.*

*The physicochemical and structural characteristics of the synthesized sorbent were studied using scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and low-temperature nitrogen adsorption. It was found that the synthesis process preserves the zeolite's crystalline framework while simultaneously expanding the pore space, increasing the availability of active adsorption sites and improving mass transfer conditions.*

*The adsorption properties of the zeolite-carbon composite were studied using the extraction of methylene blue from aqueous solutions under batch conditions. The experimental kinetic data are satisfactorily described by a pseudo-second-order model, indicating the significant role of chemical interaction between the adsorbent and adsorbate. The equilibrium adsorption data are in good agreement with the Langmuir model, indicating a predominantly monolayer nature of the adsorption process. The maximum adsorption capacity of the synthesized sorbent was 26.17 mg g<sup>-1</sup>.*

*These results confirm the potential of using zeolite-carbon sorbents for the removal of cationic organic pollutants from aqueous media.*

**Key words:** zeolite; composite sorbent; adsorption; methylene blue; water purification.

### **Авторлар туралы мәліметтер**

**Ақерке Алмасқызы Қаныкешова\*** – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

**Елриза Нұрәкімқызы Есжан** – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

**Лаура Нурланқызы Сеймуханова** – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: lauraseimuhanova@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1438-6568>.

**Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова** – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; философия докторы; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

**Жексенбек Тоқтарбай** – PhD, қауым.профессор, Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

#### Сведения об авторах

**Акерке Алмаскызы Каныкешова\*** – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

**Елриза Есжан** – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

**Лаура Нурланкызы Сеймуханова** – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: lauraseimuhanova@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1438-6568>.

**Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова** – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, доктор философии; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

**Жексенбек Тоқтарбай** – PhD, ассоц.профессор, Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

#### Information about the authors

**Akerke Almaskyzy Kanykeshova\*** – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

**Yelriza Yeszhan** – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

**Laura Nurlanovna Seimukhanova** – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: lauraseimuhanova@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1438-6568>.

**Makhabbat Kunarbekova** – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

**Zhexenbek Toktarbay** – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

Поступила в редакцию 05.01.2026

Принята к публикации 10.03.2026

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1\(21\)-80](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1(21)-80)

MPHTI: 31.15.33



**Г.Е. Ергазиева<sup>1,2\*</sup>, І. Қуаныш<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем горения,

050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

<sup>2</sup>Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,

050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

<sup>3</sup>Казахстанско-Британский технический университет,

050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 59

\*e-mail: ergazieva\_g@mail.ru

## СИЛИКАТНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО УЛАВЛИВАНИЯ CO<sub>2</sub>: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

**Аннотация:** Силикатные сорбенты на основе щелочных металлов привлекают растущее внимание как перспективные материалы для высокотемпературного улавливания CO<sub>2</sub> из промышленных источников. Данный обзор систематизирует современные достижения в разработке и применении литиевых (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), натриевых (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) и калиевых силикатов для прямого улавливания CO<sub>2</sub> при температурах 500-750°C. Литиевые силикаты демонстрируют наивысшую сорбционную емкость (теоретическая 367 мг CO<sub>2</sub>/г, практическая 30-35 масс.%) с

©Г.Е. Ергазиева, І. Қуаныш, 2026