

эффективным результатам, обеспечивая максимальную очистку и минимизируя негативное воздействие на окружающую среду.

УДК 621.355.5

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Поплавская О.Е., бакалавр**

*Научный руководитель Габдрахманова Г.Н.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ, Казань*

*В статье исследованы цеолиты и активированный уголь из рисовой шелухи для очистки сточных вод от тяжелых металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ). Показана высокая эффективность цеолитов как молекулярного "сит" и преимущества угля из шелухи. Разработана трехслойная фильтрационная система. Метод экономичен, экологичен и допускает регенерацию сорбентов.*

*Ключевые слова: адсорбция, сточные воды, тяжелые металлы, цеолиты, природные сорбенты, модифицированные материалы*

В статье [1] был протестирован природный цеолит как эффективный адсорбент для удаления ионов  $Cd^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  и  $Ni^{+2}$  из водных растворов и сточных вод. Также была определена максимальная адсорбционная емкость природного цеолита, который используется для удаления исследуемых ионов металлов посредством равновесных реакций. Во всех экспериментах использовались реагенты аналитического класса:  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Химический состав природных (клиноптилолитовых) цеолитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав природных (клиноптилолитовых) цеолитов.

Cations (Катионы), %	Major elements (oxides), (Основные элементы (оксиды)), %	Other elements, (другие элементы)
$K_2O$ , % – 3.266	$SiO_2$ – 62.22	Cl – 0.025
$CaO$ , % – 3.583	$Al_2O_3$ – 11.096	BaO – 0.085
$Na_2O$ , % – 0.780	$Na_2O$ – 0.78	$P_2O_5$ – 0.033
	$MgO$ – 0.599	$ZnO$ – 0.025
	$CaO$ – 3.583	$SrO$ – 0.047
	$Fe_2O_3$ – 4.033	$PbO$ – 0.002
	$K_2O$ – 3.266	$MnO$ – 0.120
	$TiO_2$ – 0.339	$SO_3$ – 0.035
	$ZrO_2$ – 0.112	

В результате проведенных экспериментов было доказано, что природные цеолиты (клиноптилолиты) могут быть использованы в качестве эффективного и недорогого метода очистки промышленных сточных вод.

В статье [2] изучены адсорбционные свойства клиноптилолитовых сорбентов двух фракций (1-3 мм и 3-5 мм). Исследовали очистку модельных водных растворов, содержащих ионы  $Zn^{2+}$  (0,035 г  $ZnSO_4$ ),  $Fe^{3+}$  (0,035 г  $Fe_2(SO_4)_3$ ) и их смесь (0,07 г). Впервые доказана способность природного клиноптилолита адсорбировать высокомолекулярные органические вещества. Результаты представлены в таблице 2.

Авторы показали, что сорбент на основе клиноптилолита различных фракций по строению является молекулярным «ситом», это позволяет адсорбировать на его поверхности ионы металлов и молекулы органических водорастворимых веществ, выявлено, что сорбент на основе клиноптилолита более пригоден для извлечения из модельных вод органических водорастворимых веществ с большой молекулярной массой.

Таблица 2 - Содержание ионов железа ( $Fe^{3+}$ ) и цинка ( $Zn^{2+}$ ) в модельной воде до и после адсорбции

Модельная вода	Сорбент на основе клиноптилолита	Содержание ионов в модельном растворе до сорбирования цеолитом, мкг/мл	Содержание ионов в модельном растворе после сорбирования цеолитом, мкг/мл
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов $Fe^{3+}$	Фракция 1-3 мм	140	36,97
	Фракция 3-5 мм	140	48,10
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов $Zn^{2+}$	Фракция 1-3 мм	140	27,04
	Фракция 3-5 мм	140	45,31
Модельная технологическая вода, содержащая повышенное количество ионов $Zn^{2+}$ и $Fe^{3+}$	Фракция 1-3 мм	280	99,22
	Фракция 3-5 мм	280	103,47

В статье [3] авторы продемонстрировали адсорбцию ионов алюминия(III) и железа(III) активированным углем, приготовленным из рисовой шелухи. Активированный уголь был охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии и инфракрасного преобразования Фурье. Эксперименты по адсорбции проводились при различных условиях, включая pH (2–5), дозировку адсорбента (0,5–2,0 г/л), начальную концентрацию ионов (5–100 мг/л) и время контакта (30–240 мин). Образцы реальных сточных вод были обработаны активированным углем, приготовленным из рисовой шелухи, и коммерческим активированным углем.

Результаты обработки реальных образцов с помощью активированного угля из рисовой шелухи и коммерческого активированного угля представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение процента удаления алюминия и железа с помощью активированного угля из рисовой шелухи и коммерческого активированного угля.

Metal ion	Concentration after adsorption (mg/L)	Rice hull activated carbon (RHAC)			
		Concentration after adsorption (mg/L)	Removal percentage (%)	Concentration after adsorption (mg/L)	Removal percentage (%)
Al (III)	0.583	0.061	89.474	0.137	78.204
	0.456	0.015	96.635	0.150	61.154
	0.363	0.044	87.960	0.143	60.478
Fe (III)	3.478	0.106	96.952	0.557	83.985
	0.726	0.056	92.287	0.145	80.028
	0.477	0.047	90.147	0.142	70.231
		0.722	75.172	0.108	96.286

Исследователи показали, что во всех случаях активированный уголь из рисовой шелухи показал более высокую эффективность удаления ионов алюминия и железа по сравнению с промышленным активированным углем. Следует, что использование активированного угля из рисовой шелухи будет более выгодным, так как он является экономически эффективным природным адсорбентом. В ходе подробного патентно-реферативного поиска было отобрано 4 значимых охранных документа, касающихся адсорберов и сорбента цеолита:

1. RU 182 056 U1 Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Адсорбционный фильтр для очистки воды (Заявка: 10.01.2018, Публикация: 01.08.2018) – Адсорбционный фильтр включает цилиндрический пластиковый корпус с крышкой и патрубками, заполненный сорбентом. Сорбент состоит из трех слоев: силикагеля АСКГ, анионита АВ-17-

8 и модифицированного бентонита с углеродными нанотрубками, обработанного при 550°C. Модель повышает эффективность адсорбции, качество очистки воды и надежность конструкции за счет использования более эффективных сорбционных материалов.

2. RU 219 803 U1 Мингазетдинов И.Х., Тунакова Ю.А., Габдрахманова Г.Н. Адсорбер с регенерацией сорбента в псевдосжиженном слое (Заявка: 10.05.2023 Публикация: 08.08.2023) – Адсорбер с регенерацией сорбента в псевдосжиженном слое включает корпус с тангенциальным патрубком ввода жидкости, шнек на центральном стержне, патрубок отвода шлама и подвижный барабан с адсорбентом. Под барабаном установлен патрубок подачи компонента десорбции. Техническим результатом является повышение качества очистки.

3. RU 174 230 U1 Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. Сорбционный фильтр (Заявка: 28.04.2017. Публикация: 09.10.2017) – Сорбционный фильтр включает металлический корпус с выдвигаемыми кассетами из высокопрочного пластика, заполненными сорбентами. Кассеты перемещаются по направляющим и фиксируются винтами. В верхней части корпуса расположены перфорированные трубки для подачи воды, а нижняя часть каждой кассеты оснащена сеткой и распределительным устройством для равномерного перетока воды между кассетами. В дне корпуса находится водосборный лоток с патрубком для отвода очищенной воды.

4. RU 2 798 979 C1 Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Ушаков И.А. Способ получения адсорбента для очистки вод от никеля (II) и других тяжелых металлов (Заявка: 18.04.2022. Публикация: 18.04.2022) – Способ включает модификацию цеолита (гейландит кальция фракции 0,5-1,0 мм) кремнийорганическим соединением. Цеолит предварительно сушат при 150 °С, обрабатывают 10-12%-ным раствором соляной кислоты при 120-150 °С в течение 24 часов, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Затем его модифицируют 1%-ным раствором 1-(3-триэтоксисилилпропил) тиосемикарбазида в гексане при 50 °С с перемешиванием в течение 1 часа. Полученный адсорбент промывают гексаном, сушат на воздухе 12 часов и в сушильном шкафу при 110 °С 1 час.

На основе анализа научно-технической литературы и патентных исследований для очистки промышленных сточных вод, содержащих ионные формы металлов, предлагается метод адсорбционной очистки с применением цеолита в качестве сорбента. В качестве очистного устройства предлагается использовать адсорбционный аппарат, описанный в патенте [5]. Конструкция фильтра включает цилиндрический пластиковый корпус с трехслойной сорбционной загрузкой: силикагель марки АСКГ, анионит марки АВ-17-8 и термически обработанный бентонит с углеродными нанотрубками.

Адсорбционная очистка демонстрирует высокую эффективность благодаря значительной удельной поверхности и пористой структуре сорбентов, способности улавливать разнообразные загрязнения на молекулярном уровне, а также возможности комбинирования с другими методами очистки. Важными преимуществами метода являются регенерация и повторное использование материалов, что обеспечивает экономически выгодное и экологически безопасное решение проблемы очистки промышленных стоков. В качестве сорбента предлагается использовать цеолит, рассмотренный в статье [2]. Цеолит эффективен для адсорбционной очистки сточных вод благодаря уникальным свойствам. Цеолиты обладают высокой удельной поверхностью и пористой структурой, обеспечивающей большую адсорбционную емкость для широкого спектра загрязнений, включая тяжелые металлы (Pb, Cd, Cu), аммоний и органические соединения. Их ионообменные свойства позволяют избирательно удалять ионы металлов, заменяя их на менее вредные. Цеолиты устойчивы к высоким температурам, кислотам и щелочам, что обеспечивает долговечность. Возможность регенерации и повторного использования делает процесс очистки экономически выгодным и экологически безопасным.

#### **Литература:**

1. Hoda Abd El-Azim, Fekry A. Mourad Removal of Heavy Metals Cd (II), Fe (III) and Ni (II), from Aqueous Solutions by Natural (Clinoptilolite) Zeolites and Application to Industrial Wastewater – 2018.
2. Меньшова И.И., Заболотная Е., Челноков В.В., Гарабджиу А.В. Адсорбция органических веществ с применением цеолитов – 2021.
3. Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby , Enas Mohamed Zahran, Cost Effective Adsorption of Aluminium and Iron from Synthetic and Real Wastewater by Rice Hull Activated Carbon (RHAC) – 2015.
4. Тунакова Ю.А., Валиев В.С., Габдрахманова Г.Н. Использование природного цеолита для очистки вод – 2024.
5. Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. / Адсорбционный фильтр для очистки воды / Патент RU 182 056 U1, 2018.
6. Мингазетдинов И.Х., Тунакова Ю.А., Габдрахманова Г.Н. / Адсорбер с регенерацией сорбента в псевдосжиженном слое / Патент RU 219 803 U1, 2023.
7. Атаманова О.В., Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В. / Сорбционный фильтр / Патент RU 174 230 U1, 2017.
8. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Ушаков И.А. / Способ получения адсорбента для очистки вод от никеля (II) и других тяжелых металлов / Патент RU 2 798 979 C1, 2022.