ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2516
https://elibrary.ru/DKRMJB

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Выбор сорбента для элиминации ионов железа из сточных и природных вод

Л. А. Иванова*, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина, Е. С. Михайлова, Н. С. Голубева, Е. Н. Неверов, Т. А. Утробина

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

Поступила в редакцию: 08.04.2024
Принята после рецензирования: 10.05.2024
Принята к публикации: 04.06.2024

**Л. А. Иванова: lyuda_ivan@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4103-8780*
И. В. Тимощук: https://orcid.org/0000-0002-1349-2812
А. К. Горелкина: https://orcid.org/0000-0002-3782-2521
Е. С. Михайлова: https://orcid.org/0000-0002-0673-0747
Н. С. Голубева: https://orcid.org/0000-0002-2188-8331
Е. Н. Неверов: https://orcid.org/0000-0002-3542-786X
Т. А. Утробина: https://orcid.org/0009-0001-4883-0340

© Л. А. Иванова, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина, Е. С. Михайлова, Н. С. Голубева, Е. Н. Неверов, Т. А. Утробина, 2024

Аннотация.
Тяжелые металлы, такие как железо, являются распространенным компонентом природных и сточных вод. Результаты мониторинговых исследований свидетельствуют о загрязнении подземных вод железом до 30 ПДК вблизи разработок рудных месторождений и карьеров, поскольку этот элемент входит в состав горных пород и почв и вымывается при контакте с водой. Наиболее эффективным и экономически целесообразным методом доочистки природных и сточных вод от ионов железа является адсорбция. Выбор типа адсорбента играет существенную роль в эффективности процесса адсорбции. Цель работы заключалась в выборе наиболее подходящего сорбционного материала для элиминации воды от ионов железа и установлении закономерностей и механизма процесса адсорбции на сорбентах с различными свойствами для создания экологически безопасных и эффективных технологий адсорбционной очистки.
Объектами исследования являлись несколько типов сорбентов, таких как сорбент из углеродистого материала марки СКД-515, сорбционные материалы минерального происхождения АС на основе алюмосиликата и сорбент ОДМ-2Ф на основе осадочной горной породы опоки. Пористую структуру материалов изучали методом порометрии, получение изображений поверхности образца – методом сканирующей электронной микроскопии. Провели исследование равновесия, кинетики и динамики процесса адсорбции железа на сорбентах различной природы.
Для расчета основных адсорбционных параметров использовали уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Рассчитанные величины энергии Гиббса по уравнению Ленгмюра составили 11,93–20,66 кДж/моль, что свидетельствует о физическом характере процесса адсорбции. Исследование свойств сорбентов в статических условиях свидетельствует об их высокой адсорбционной ёмкости по отношению к железу и позволяет расположить их по эффективности извлечения в ряд АС > СКД-515 > ОДМ-2Ф, что связано с различной структурой материалов. Адсорбция железа протекает в микропорах для СКД-515 и мезопорах для сорбентов АС и ОДМ-2Ф. Изучение кинетики извлечения ионов железа позволило сделать вывод о том, что процесс адсорбции лимитируется внешним массопереносом.
Полученные результаты дают новое понимание механизма адсорбции ионов железа на сорбционных материалах различной структуры, подкрепленное изображениями, которые получили методом сканирующей электронной микроскопии. В динамических условиях исследовали влияние таких параметров, как начальная концентрация, скорость потока и высота слоя загрузки на время непрерывной работы адсорбционной колонны. Система показала эффективную работу, достигнув 99,0 % извлечения ионов Fe^{3+} при следующих условиях: скорость потока 1 л/мин, высота слоя загрузки колонны 0,15 м, диаметр колонны 0,05 м, начальная концентрация 0,5 мг/л (5 ПДК). Также работу колоны тестировали при начальной концентрации ионов железа 50 ПДК, моделируя очистку сточных вод промышленных предприятий. Комплексное исследование адсорбции ионов Fe^{3+} из сточных вод показало эффективную очистку при использовании сорбента марки АС.

Ключевые слова. Ресурсориентированный регион, адсорбция, сорбенты, активные угли, железо, сточные воды, степень очистки

Финансирование. Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. № 1144-р, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), № соглашения 075-15-2022-1201 от 30.09.2022 г.

Для цитирования: Выбор сорбента для элиминации ионов железа из сточных и природных вод / Л. А. Иванова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 2. С. 398–411. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2516

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2516
https://elibrary.ru/DKRMJB

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Removing Excess Iron from Sewage and Natural Waters: Selecting Optimal Sorbent

Ludmila A. Ivanova*, Irina V. Timoshchuk, Alena K. Gorelkina, Ekaterina S. Mikhaylova, Nadezhda S. Golubeva, Evgeny N. Neverov, Tamara A. Utrobina

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

Received: 08.04.2024
Revised: 10.05.2024
Accepted: 04.06.2024

**Ludmila A. Ivanova: lyuda_ivan@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4103-8780*
Irina V. Timoshchuk: https://orcid.org/0000-0002-1349-2812
Alena K. Gorelkina: https://orcid.org/0000-0002-3782-2521
Ekaterina S. Mikhaylova: https://orcid.org/0000-0002-0673-0747
Nadezhda S. Golubeva: https://orcid.org/0000-0002-2188-8331
Evgeny N. Neverov: https://orcid.org/0000-0002-3542-786X
Tamara A. Utrobina: https://orcid.org/0009-0001-4883-0340

© L.A. Ivanova, I.V. Timoshchuk, A.K. Gorelkina, E.S. Mikhaylova, N.S. Golubeva, E.N. Neverov, T.A. Utrobina, 2024

Abstract.
Natural waters and wastewaters often contain heavy metals, e.g., iron. Iron ore mining contaminates groundwater with iron up to 30 maximal permissible concentrations (MPC) as this element gets washed out from rock and soil. Adsorption is the most effective and economically feasible method of additional purification of natural and wastewater from iron. Its efficiency depends on the type of adsorbent. The research objective was to select the most efficient sorption material to eliminate water from iron, as well as to establish the adsorption patterns for different sorbents, thus creating sustainable and effective purification. The study featured carbonaceous sorbent of the SKD-515 grade, mineral sorption materials with aluminosilicate of the AC grade, and silicate-based sorbent of the ODM-2F grade. The porous structure was studied by porometry methods while the surface image was obtained using scanning electron microscopy. Other indicators included equilibrium, kinetics, and dynamics of iron adsorption by various sorbents.
The Freundlich and Langmuir equations made it possible to calculate the key adsorption parameters. The Gibbs energy values were obtained from the Langmuir equation and equaled 11.93–20.66 kJ/mol, which indicated the physical nature of the adsorption process. Under static conditions, the sorbents demonstrated a high adsorption capacity with respect to iron, depending on the structure, and could be arranged as AC > SKD-515 > ODM-2F. In SKD-515, iron adsorption occurred in micropores; in AC and ODM-2F, it took place in mesopores. The kinetics of iron extraction showed that the adsorption process was limited by external mass transfer.
The research provided a new understanding of iron adsorption by materials of various structures. The conclusions were supported by scanning electron microscopy images. Initial concentration, flow velocity, and loading layer height were studied in dynamics, i.e., during continuous operation of the adsorption column. The system proved extremely effective and reached 99.0% Fe^{3+} extraction under the following conditions: flow rate = 1 L/min, loading column height = 0.15 m, column diameter = 0.05 m, initial concentration = 0.5 mg/L (5 MPC). The column performance was tested at an initial concentration of iron ions of 50 MPC, which simulated the wastewater treatment at industrial enterprises. This comprehensive study of iron adsorption from wastewater proved the efficiency of the mineral sorption materials with aluminosilicate of AC grade.

Keywords. Resource-oriented region, adsorption, sorbents, activated carbons, iron, wastewater, surface watercourses

Finding. The research was part of the comprehensive research and technical program of complete innovative cycle “Development and implementation of technological complexes in mineral exploration and extraction that ensure industrial safety and bioremediation, as well as provide new deep-processed coal products with consecutive amelioration of environmental and life hazards”, Decree No. 1144-r of the Government of the Russian Federation, Dec. 11, 2022, Contract No. 075-15-2022-1201, Sep. 30, 2022.

For citation: Ivanova LA, Timoshchuk IV, Gorelkina AK, Mikhaylova ES, Golubeva NS, Neverov EN, *et al.* Removing Excess Iron from Sewage and Natural Waters: Selecting Optimal Sorbent. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(2):398–411. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2516

Введение

Добыча полезных ископаемых в ресурсоориентированных районах способствует загрязнению ионами тяжелых металлов различных экосистем, в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения. Ионы тяжелых металлов, в том числе железо,

представляют собой экотоксикологическую опасность, не разлагаются и накапливаются в почве и водоемах, что приводит к вредному воздействию на живые организмы [1–7].

Защита поверхностных и подземных водотоков от истощения, достижение экономически эффективного и обеспечение экологически безопасного водопользования является одной из актуальных и приоритетных задач современности. Мониторинговые данные показывают высокий уровень загрязнения водотоков из-за интенсивной деятельности предприятий ресурсориентированных регионов. Железо является одним из опасных контаминантов для водных объектов, источниками поступления которого являются предприятия металлургической и угольной отрасли, а также естественное вымывание при контакте с водой из горных пород и почв. Существуют риски вторичного загрязнения очищенной воды, проходящей по системе водоснабжения до потребителей, которые необходимо учитывать на предприятиях, использующих воду как сырье в производстве продуктов питания.

Для снижения уровня контаминации и защиты водных ресурсов от истощения необходимо минимизировать сброс сточных вод и забор природной воды за счет создания комплексных экологически безопасных производств с оборотным водоснабжением. Для решения таких задач необходима интеграция фундаментальной науки, органов муниципальной и региональной власти и стейкхолдеров, представляющих предприятия ресурсориентированных регионов [8–11].

Проблема элиминации сточных вод является актуальной в мировом сообществе, т. к. отсутствует возможность предложить универсальную схему и отработать единую технологию очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, в том числе железа. Спектр предлагаемых технологий очистки сточных и природных вод позволяет получить требуемое качество воды на выходе. На сегодняшний день наблюдается тенденция прямой зависимости между степенью очистки и стоимостью внедряемой технологии.

Для извлечения избыточного содержания ионов железа можно использовать следующие методы очистки:

– реагентная обработка, к преимуществам которой можно отнести экономичность, а к недостаткам высокий расход химических реагентов. При очистке высококонцентрированных сточных вод не достигается норматив ПДК очищенной воды. Поэтому реагентный метод используют как начальную стадию при очистке сточных вод на промышленных предприятиях, а в технологии доочистки питьевой воды до нормативов ПДК питьевого водоснабжения не используют совсем;
– ионный обмен для очистки большого объема сточных вод с высокой концентрацией тяжелых металлов применять нецелесообразно, т. к. появляется необходимость утилизации концентрированных регенерационных растворов;
– обратный осмос исключает использование агрессивных химических реагентов, что делает процесс очистки экологически чистым, но требует больших эксплуатационных и капитальных затрат, что делает производство не рентабельным [12–15].

При разработке ресурсосберегающих технологий очистки сточных вод целесообразно использовать метод адсорбции сорбентами как искусственного, так и природного происхождения.

Для создания технологии адсорбционной очистки природных и сточных вод от ионов железа необходим комплексный подход, который включает исследования равновесия, кинетики и динамики адсорбции железа имеющими различную природу сорбентами. Выбор сорбционных материалов зависит от их адсорбционной способности, доступности и стоимости [16–19].

В государственных докладах Минприроды РФ о состоянии окружающей среды отмечено, что «большинство водных объектов на территории Российской Федерации с повышенной антропогенной нагрузкой характеризуются высокой степенью загрязнения и снижения их биосферных функций. В 2023 году экстремально высокие уровни загрязнения поверхностных вод на территории РФ отмечались на 130 водных объектах. Наиболее напряженная экологическая ситуация сложилась в бассейнах рек Волги, Оби, Енисея, Амура, Северной Двины и Печоры, загрязнены также поверхностные воды бассейнов рек Дона, Кубани, Терека и рек бассейна Балтийского моря». Также техногенными примесями загрязнены притоки крупных рек в промышленно развитых регионах (например, р. Томь).

Целью работы являлся выбор наиболее подходящего сорбционного материала для элиминации воды от ионов железа и установление закономерностей и механизма процесса адсорбции на сорбентах с различными свойствами для создания экологически безопасных и эффективных технологий адсорбционной очистки.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали сорбционные материалы минерального происхождения: сорбент АС на основе алюмосиликата и сорбент ОДМ-2Ф на основе осадочной горной породы опоки, состоящей из залежей диатомитовых водорослей и простейших, а также активный уголь на основе каменного угля марки СКД-515. Характеристики сорбентов представлены в таблицах 1 и 2.

Предварительно образцы сорбентов отмыли дистиллированной водой от пылевых фракций и высушили до воздушно-сухого состояния. Затем для удаления влаги их прогрели при 105,0 ± 1,0 °С в течение 2 ч и охладили до комнатной температуры в эксикаторе.

Для выявления особенностей адсорбции железа провели исследование равновесия адсорбции из растворов на сорбентах в диапазоне концентраций от 0,005 до 5 мг/дм^3. Определение железа в водных растворах проводили молекулярно-адсорбционным методом

Таблица 1. Характеристики сорбентов

Table 1. Sorbent profile

Характеристики		СКД-515	ОДМ-2Ф	АС
Производитель		ОАО «Сорбент», г. Пермь	ООО «ТД ОКПУР», г. Екатеринбург	ООО «АЛСИС», г. Екатеринбург
Сырье		Смесь каменных углей марок К и Д, коксохимическая смола	Опок	Алюмосиликат
Зернение (форма)		Гранулированный, цилиндр	–	–
Карбонизация и активация		Двустадийная, парогазовая	–	–
Размер частиц, мм		0,5–1,5	0,3–1,5	0,7–1,4
Насыпная плотность, г/см^3		0,52	0,68–0,72	0,46–0,49
Прочность, %		75,00	99,90	99,94
Влагоемкость, %		95	80–95	–
Удельная поверхность пор ($S_{БЭТ}$), м^2/г		791	120–180	–
Суммарный объем пор по воде, см^3/г		0,62	–	–
Объем пор, см^3/г:				
микро-		0,36	–	–
мезо-		0,20	–	
макро-		0,06	–	
pH водной вытяжки		7,6	–	–
Содержание активного кислорода, ммоль-экв/г	фенольный-OH	0,3200	0,3970	0,3002
	карбоксильный-COOH	0,05	–	–
	лактонный-COO	0,157	0,155	0,097

Таблица 2. Рентгеноструктурный анализ сорбентов

Table 2. X-ray diffraction analysis of sorbents

Состав/сорбент	СКД-515	ОДМ-2Ф	АС
MgO, %	0,1	0,1	0,1
Al_2O_3, %	0,5	1,0	1,0
SiO_2, %	8,6	52,7	46,8
P_2O_5, %	0,234	0,063	0,073
K_2O, %	0,12	0,64	0,72
CaO, %	2,16	0,60	0,60
TiO_2, %	0,29	0,42	0,52
Fe_2O_3, %	3,54	3,84	6,12
MnO, мг/кг	530	261	350
V, мг/кг	0	105	173
Cr, мг/кг	26	131	177
Co, мг/кг	67	22	33
Ni, мг/кг	49	48	64
Cu, мг/кг	66	49	68
Zn, мг/кг	106	62	117
As, мг/кг	5	14	14
Sr, мг/кг	851	72	71
Pb, мг/кг	40	15	20
Rb, мг/кг	0	61	69
Zr, мг/кг	20	71	67
Ba, мг/кг	849	301	285

анализа с образованием комплексов железа с $C_7H_6O_6S$ (сульфосалициловая кислота), окрашенных в желтый цвет. Время достижения адсорбционного равновесия определили в статических условиях отдельной серией опытов; оно не превышало 24 ч. Величину адсорбции (a, ммоль/г) для исследуемых сорбентов определенной массы (m, г) устанавливали по разности исходной (C_0, ммоль/дм^3) и равновесной ($C_р$, ммоль/дм^3)

концентраций железа в водном растворе определенного объема (V, дм^3):

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} \times V \quad (1)$$

Пористую структуру материалов изучали с применением порометрии, в основе которой лежит физическая сорбция газов. Изотермы адсорбции получили на приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США), который включает два независимых блока. В первом блоке осуществляется предварительная подготовка исследуемых образцов нагреванием в динамическом вакууме. Ампулы с образцами нагревают в печке с заданной температурой в диапазоне от 20 до 350 °С с точностью до 1 °С до достижения устойчивого остаточного давления менее 5×10^{-2} Торр. Затем ампулы охлаждают до 20 ± 5 °С, заполняют азотом марки «особо чистый» до атмосферного давления и перемещают в следующий блок для измерения изотерм адсорбции волюмометрическим методом [20].

Получение изображений поверхности образца методом сканирующей электронной микроскопии в режиме детектирования вторичных электронов осуществляли на приборе JSM_6460LV. Микроскоп электронный растровый JSM-6460LV.

Для установления контролирующего вида массопереноса исследовали адсорбцию в кинетических условиях методом, разработанным Р. М. Марутовским [20, 21]. При изучении кинетики процесса сорбции рассчитали безразмерные кинетические параметры (Т) и построили зависимости величин Т от времени (τ).

Продолжительность процесса адсорбции лимитируется внешним массопереносом и представляет собой линейную зависимость на графике в координатах Т (рассчитанной теоретически) от величины τ (экспериментального времени протекания процесса) при одинаковых значениях γ. В случае отклонения от прямой

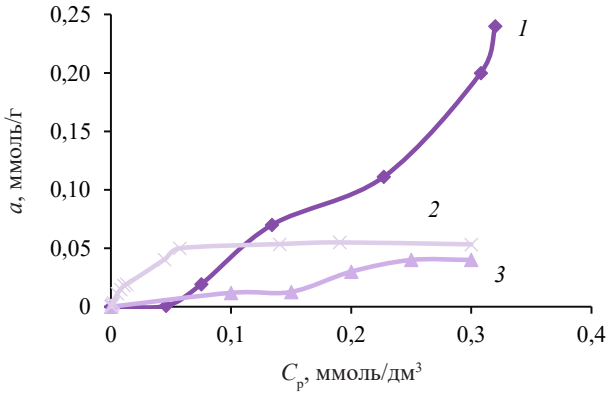


Рисунок 1. Изотермы адсорбции железа из водных растворов сорбентами АС (1), СКД-515(2) и ОДМ-2Ф (3)

Figure 1. Iron adsorption from aqueous solutions by sorbent samples AS (1), SKD-515 (2), and ODM-2F (3)

наблюдается падение скорости внешнего массопереноса, пропорционального градиенту.

Для оценки степени очистки сточных вод, содержащих железо (50 ПДК), в динамических условиях использовали лабораторную установку. Модельный раствор пропускали через лабораторную установку, заполненную фильтрующим слоем сорбента. Предварительные исследования динамики адсорбции позволили выбрать параметры изменения конструкционных особенностей колонны: высота слоя загрузки 0,1–0,3 м, диаметр 0,05 м [19]. Предварительная подготовка сорбционного материала заключалась в обработке дистиллированной водой и сушке при температуре 20 ± 5 °С. Исследование влияния скорости подачи раствора в фильтрующую колонку на эффективность очистки проводилось в диапазоне 0,5–2,0 дм^3/мин. Весь собранный фильтрат был проанализирован на ионы Fe^{3+}.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств сорбентов являются изотермы адсорбции, которые позволяют определять зависимость активности сорбента (сорбционной ёмкости) от концентрации адсорбата в условиях равновесия и установить особенности и механизм адсорбции на основе формы изотерм. По экспериментальным данным построили изотермы адсорбции железа из водных растворов, которые представлены на рисунке 1.

Классический вид изотерм адсорбции железа на сорбентах СКД-515 и ОДМ-2Ф растворов относится по классификации Гильса к L типу, что подтверждает физический характер адсорбции. S-образная форма изотермы адсорбции железа из растворов на сорбенте АС свидетельствует о слабом физическом характере взаимодействия адсорбент – адсорбат.

Выявили зависимость увеличения адсорбции железа из раствора на исследуемых адсорбентах: ОДМ-2Ф < СКД-515 < АС.

Учитывая, что наиболее вероятный механизм адсорбции железа из водных растворов исследуемыми сорбентами является комплексообразование или ионный обмен, что предполагает мономолекулярное взаимодействие адсорбата с активными центрами, то расчет основных параметров адсорбции выполнили с использованием уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра (табл. 3). Изотермы адсорбции в соответствующих координатах линеаризации для сорбентов АС, ОДМ-2Ф и СКД-515 представлены на рисунке 2.

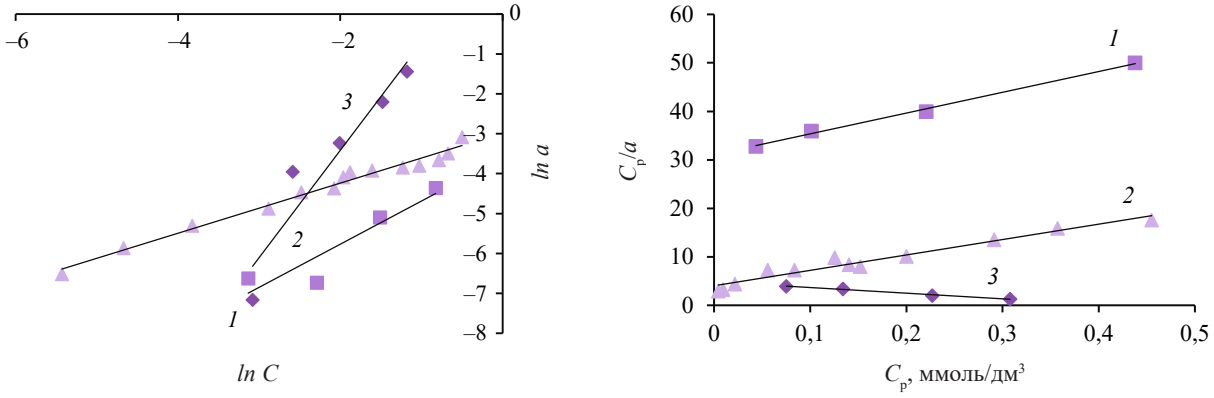
Изменение основных параметров адсорбции, рассчитанных по уравнению Фрейндлиха, и величин энергии Гиббса (ΔG), рассчитанных по уравнению Ленгмюра, позволяет предположить, что процесс адсорбции на сорбентах протекает самопроизвольно за счет устойчивого закрепления ионов железа на поверхности углеродных сорбентов.

Высокая степень извлечения ионов железа может происходить за счет взаимосвязи с активными центрами

Таблица 3. Адсорбционные характеристики сорбентов при адсорбции железа из раствора

Table 3. Adsorption properties of sorbents during iron adsorption from aqueous solutions

Сорбенты	Уравнение Фрейндлиха			Модель Ленгмюра		
	1/n	k	R^2	a_{max}, мг/г	–G, кДж/моль	R^2
АС	2,690	7,150	90,17	4,810	11,93	99,08
ОДМ-2Ф	1,080	0,027	85,25	0,420	20,66	80,09
СКД-515	1,750	0,310	92,08	3,610	17,93	97,68



a b

Рисунок 2. Адсорбционные изотермы ионов железа из водных растворов на сорбентах ОДМ-2Ф (1), СКД-515(2) и АС (3) в координатах Фрейндлиха (a) и Ленгмюра (b)

Figure 2. Iron adsorption from aqueous solutions by sorbent samples ODM-2F (1), SKD-515 (2), and AS (3) in Freundlich (a) and Langmuir (b) coordinates

на поверхности сорбента из-за реакций ионного обмена и комплексообразования. Определяющим фактором является как общее количество поверхностных групп, способных к ионному обмену, так и их доступность.

Полученные данные позволили рассчитать теоретические изотермы адсорбции железа для используемых моделей (рис. 3). Сравнительный анализ полученных теоретических и экспериментальных адсорбционных изотерм сорбционных материалов ОДМ-2Ф и СКД-515 показал, что для всех исследуемых систем изотермы удовлетворительно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра (величина достоверности аппроксимации R_2 = 0,80 для ОДМ-2Ф и 0,98 для СКД-515) лучше описывает адсорбционное поведение ионов железа, чем уравнение Фрейндлиха (R_2 = 0,85 для ОДМ-2Ф и 0,92 для СКД-515). Для сорбента АС изотермы удовлетворительно описываются только моделью Фрейндлиха.

Для характеризации пористой структуры материалов выполнили адсорбционную порометрию, основанную на физической адсорбции простых газов при температурах равной или близкой температурам их кипения при атмосферном давлении, т. е. анализ удельной поверхности и пористой структуры образцов методом азотной порометрии.

На рисунке 4 на примере сорбента СКД-515 представлены изотермы адсорбции N2 (77 K) для исходного сорбента и сорбента после адсорбции железа. Изотермы имеют тип I по классификации IUPAC с практически отсутствующим гистерезисом типа H4. Это характеризует материалы как микропористые. Распределение пор по размерам рассчитали методом регуляризации на основе модели QSDFT для щелевидных пор в углях и показали на рисунке 5 для СКД-515. Все материалы характеризуются относительно широким распределением микропор от 0,03 до 4 нм с максимумом около 0,90 нм. Максимумы на распределениях соответствуют адсорбционным данным на краю измерительного диапазона, т. е. 10^{-3} p/p°.

Изотермы адсорбции сорбента АС и ОДМ-2Ф можно отнести к типу II по классификации IUPAC, что характеризует материалы как мезопористые. Тип петли капиллярно-конденсационного гистерезиса соответствует H5. Обычно этот тип характерен для материалов с однородными слабо взаимосвязанными порами, имеющими перемычки (сужения – расширения). В данном случае наблюдается смыкание петель гистерезиса при p/p° ~ 0,45, что соответствует кавитационному испарению из пор размером менее 4 нм. На распределениях пор по размерам можно наблюдать наличие мезопор с характерным размером от 2 до 20 нм с максимумом в районе 7 нм. Также в материалах исходного сорбента АС присутствуют поры менее 6 нм, соответствующие сужениям. Текстурные характеристики образцов представлены в таблице 4.

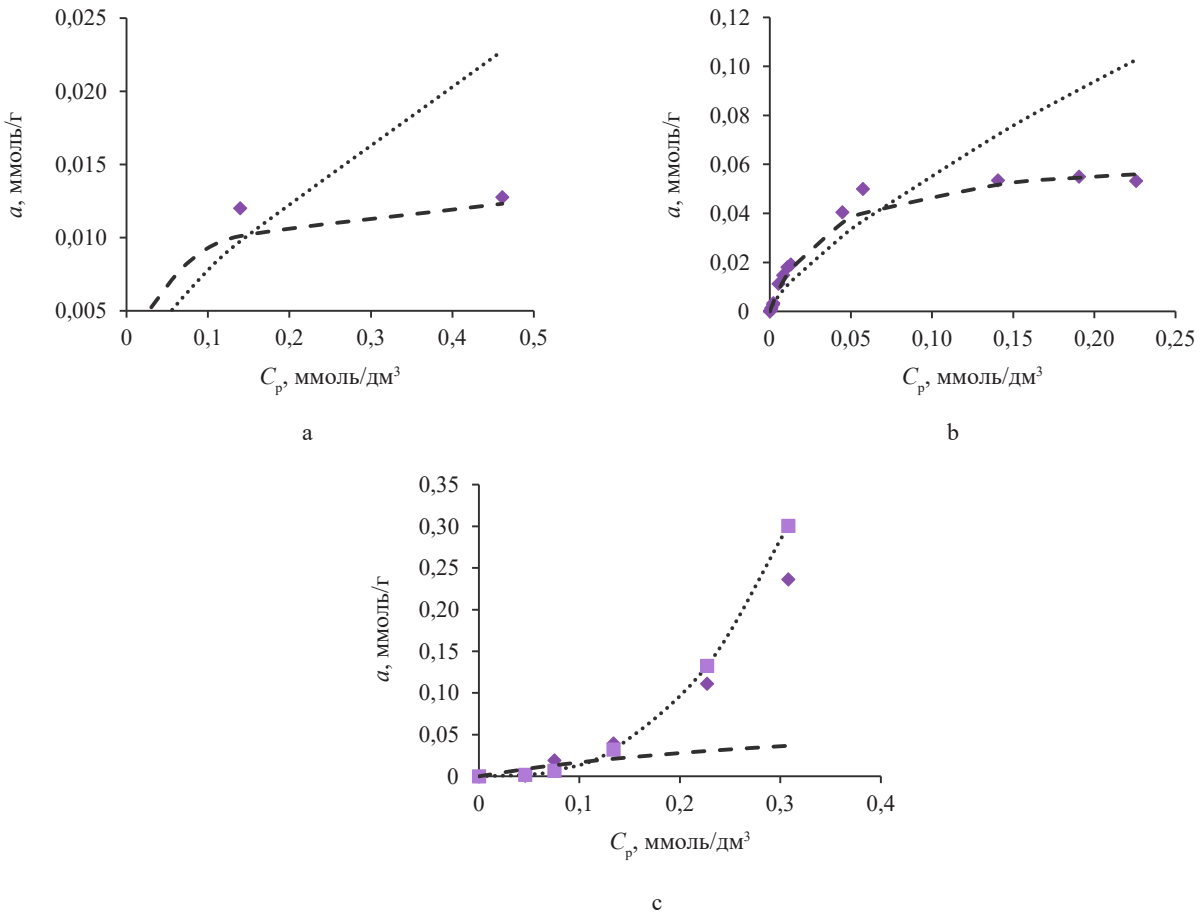


Рисунок 3. Экспериментальные адсорбционные изотермы (♦) ионов железа на сорбентах ОДМ-2Ф (a), СКД-515 (b) и АС (c), рассчитанные по уравнению Ленгмюра (- - -) и Фрейндлиха (·····)

Figure 3. Experimental iron adsorption isotherms (♦) by sorbent samples ODM-2F (a), SKD-515 (b), and AS (c): Langmuir equation (- - -), Freundlich (·····)

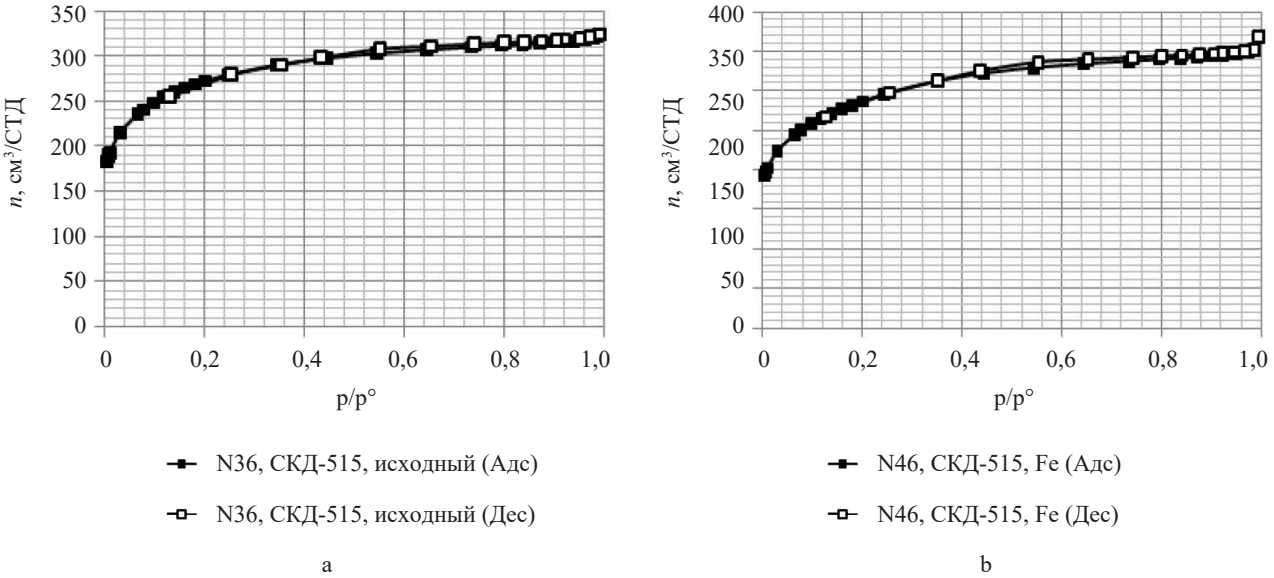


Рисунок 4. Изотермы адсорбции N_2 (77 K) для образцов СКД-515: a – исходный, b – после адсорбции железа

Figure 4. Adsorption isotherms N2 (77 K) for SKD-515 samples: a – initial level, b – after iron adsorption

Анализ данных, приведенных в таблице 4, показал, что для образцов АС и ОДМ-2Ф изменений структурно-сорбционных параметров в значительной степени не происходит. Образец на основе СКД-515 (исходный сорбент и сорбент после адсорбции железа) является микропористым без заметного вклада мезопор. Увеличение удельной поверхности сорбентов при извлечении ионов железа происходит в связи с окислительными процессами в мезопористом пространстве.

Для визуализации изменения структуры поверхности материала получили изображения (рис. 6–11) методом сканирующей электронной микроскопии в режиме детектирования вторичных электронов на приборе JSM_6460LV.

Представленные изображения поверхности образцов сорбентов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что структура минеральных сорбентов марок АС и ОДМ-2Ф не равномерна, присутствуют дефектные участки в форме углублений, образцы имеют слабо взаимосвязанные поры, имеющие перемычки (сужения – расширения). Сорбенты АС и ОДМ-2Ф относятся к мезопористым

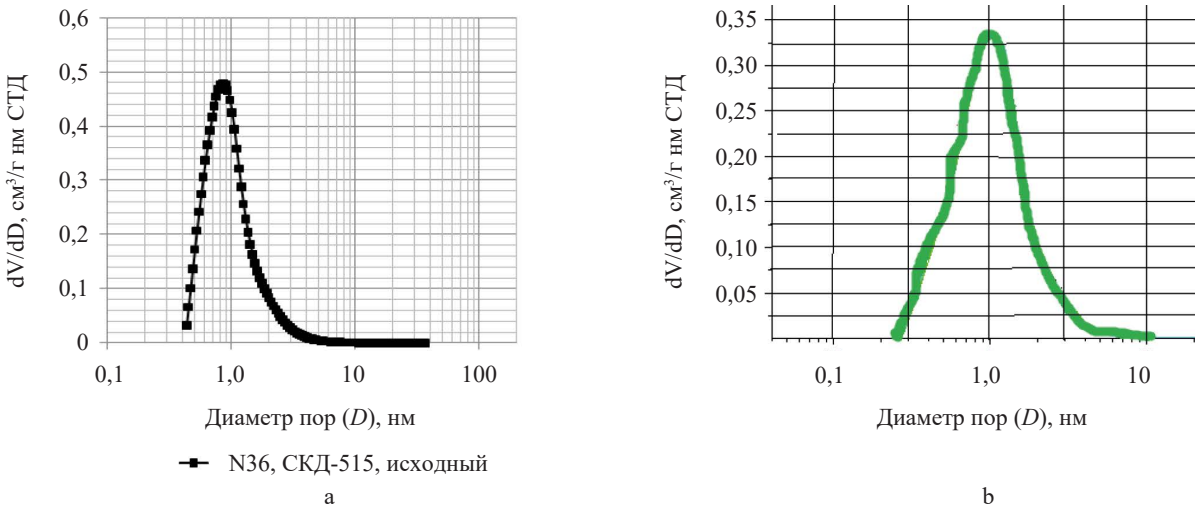


Рисунок 5. Распределения пор по размерам для образцов СКД-515: a – исходный, b – после адсорбции железа

Figure 5. Pore size distributions for SKD-515 samples: a – initial level, b – after iron adsorption

Таблица 4. Значения текстурных характеристик по данным адсорбции N_2 и Ar при 77 К

Table 4. Texture profile based on N2 and Ar adsorption data at 77K

Образец	a_S, м²/г	$C_{БЭТ}$	$a_{мезо}$, м²/г	$V_{микро}$, см³/г	$V_{сумм}$, см³/г
АС исходный сорбент	93	86	85	0,003	0,185
АС после адсорбции ионов железа	88	122	81	0,003	0,184
ОДМ-2Ф исходный сорбент	73	88	64	0,004	0,145
ОДМ-2Ф после адсорбции ионов железа	70	99	66	0,002	0,202
СКД-515 исходный сорбент	983	307	62	0,435	0,496
СКД-515 после адсорбции ионов железа	1023	628	–	0,427	0,542

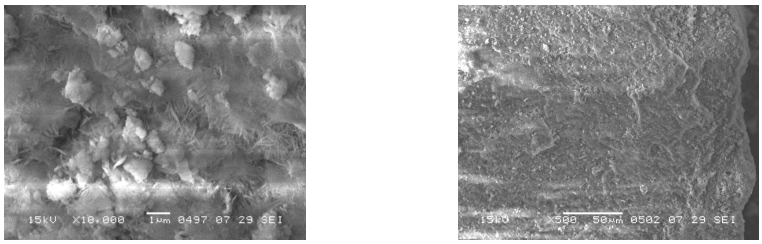


Рисунок 6. Изображения пористой структуры материала марки АС

Figure 6. Porous structure: AC sample

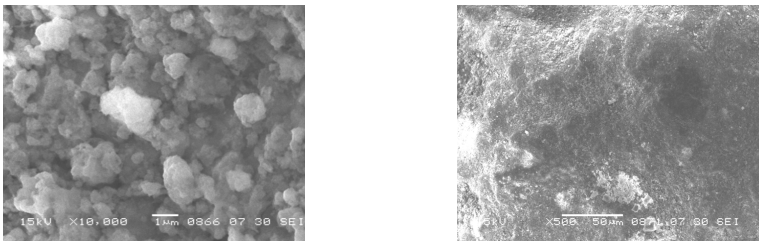


Рисунок 7. Изображения пористой структуры сорбента АС после адсорбции железа

Figure 7. Porous structure: AC sample after iron adsorption

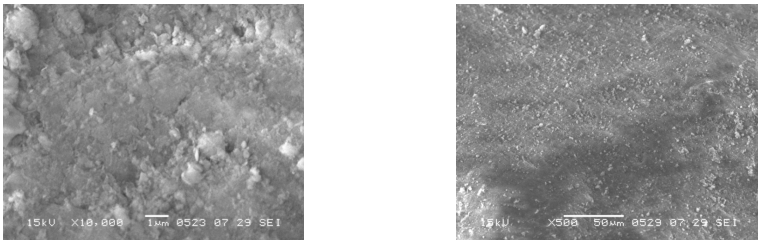


Рисунок 8. Изображения пористой структуры материала марки ОДМ-2Ф

Figure 8. Porous structure: ODM-2F sample

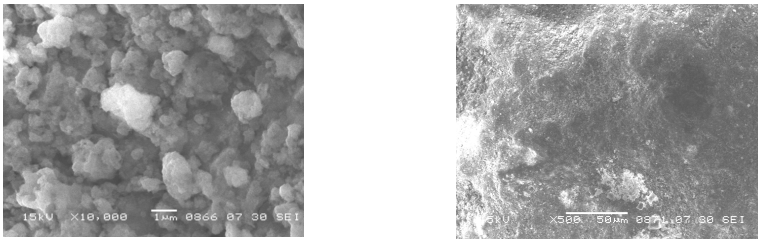


Рисунок 9. Изображения пористой структуры сорбента ОДМ-2Ф после адсорбции железа

Figure 9. Porous structure: ODM-2F sample after iron adsorption

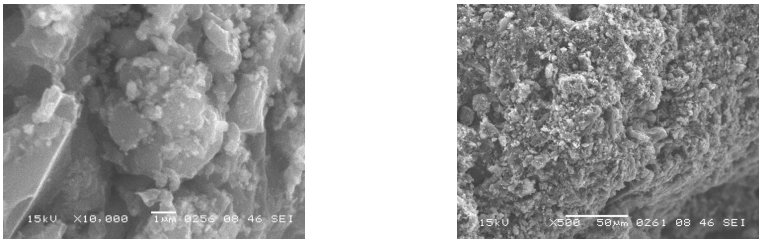


Рисунок 10. Изображения пористой структуры материала марки СКД-515

Figure 10. Porous structure: SKD-515 sample

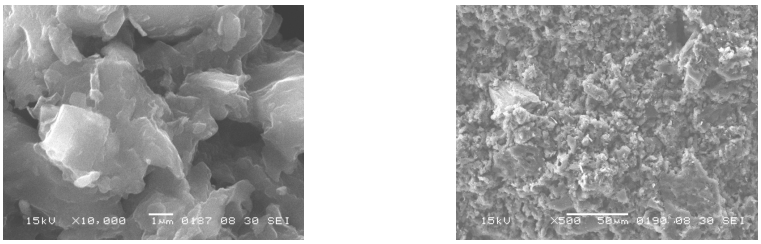


Рисунок 11. Изображения пористой структуры сорбента СКД-515 после адсорбции ионов железа

Figure 11. Porous structure: SKD-515 sample after iron adsorption

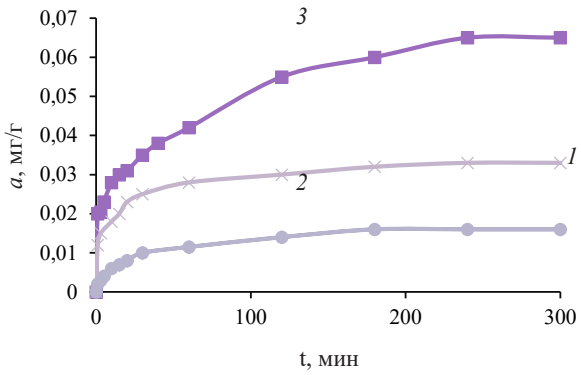


Рисунок 12. Кинетические кривые извлечения для сорбентов АС (1), СКД-515 (2) и ОДМ-2Ф (3)

Figure 12. Kinetic extraction curves for sorbent samples AS (1), SKD-515 (2), and ODM-2F (3)

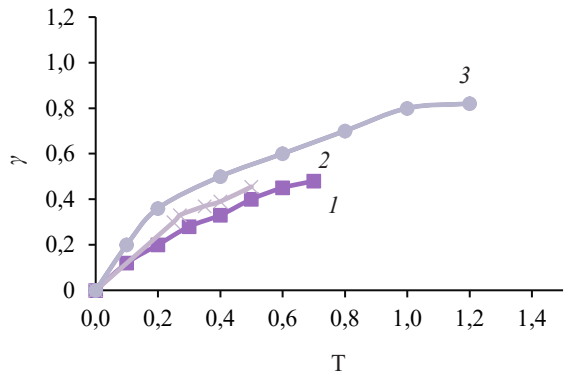


Рисунок 13. Зависимость степени достижения адсорбционного равновесия γ от T (теоретические кинетические кривые) для сорбентов АС (1), ОДМ-2Ф (2) и СКД-515 (3)

Figure 13. Effect of T degree (experimental) on adsorption equilibrium degree γ sorbent samples AC (1), ODM-2F (2), and SKD-515 (3)

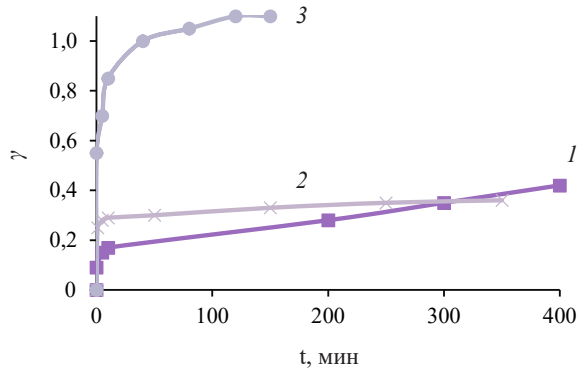


Рисунок 14. Зависимости степени достижения адсорбционного равновесия γ от времени адсорбции τ (экспериментальных) для сорбентов АС (1), ОДМ-2Ф (2) и СКД-515 (3)

Figure 14. Effect of adsorption τ time degree (experimental) on adsorption equilibrium degree γ sorbent samples AC (1), ODM-2F (2), and SKD-515 (3)

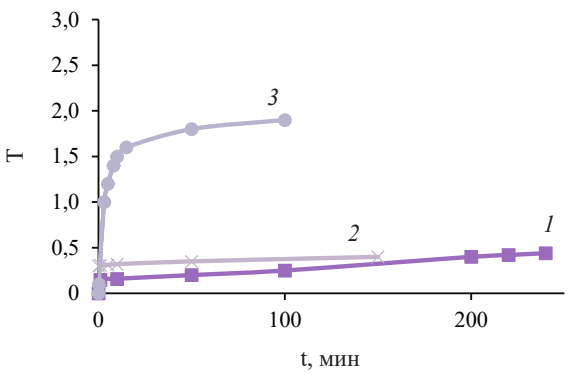


Рисунок 15. Теоретические кинетические кривые процесса извлечения для сорбентов АС (1), ОДМ-2Ф (2) и СКД-515 (3)

Figure 15. Calculated kinetic curves of extraction: samples AS (1), ODM-2F (2), and SKD-515 (3)

материалам. Снижение удельной поверхности при извлечении ряда загрязнителей может свидетельствовать об удерживании веществ в соответствующем мезопористом пространстве. Сорбент СКД-515 можно отнести к микропористым.

Для установления лимитирующей стадии процесса извлечения железа провели кинетические исследования. Кинетические кривые извлечения железа из водного раствора в кинетических условиях представлены на рисунках 12–15.

График зависимости T от величины экспериментального времени протекания процесса (τ) при одинаковых значениях γ представляет собой прямую для сорбционного материала АС до 250 мин, для ОДМ-2Ф до 30 мин, для СКД-515 до 20 мин. Следовательно, кинетика извлечения лимитируется внешним массопереносом. Отклонение экспериментальных точек от прямой свидетельствует о том, что контролировать кинетику начинает внутренний массоперенос.

При работе адсорбционной колонны с неподвижным слоем сорбента время работы системы до проскока может быть связано с такими параметрами, как высота слоя загрузки, диаметр колонны, исходная концентрация загрязняющего вещества, скорость потока и др. Целью моделирования работы колонны в динамических условиях является снижение начальной концентрации растворенного вещества (загрязнителя), подаваемого в колонну, до нормативных значений. В начале работы колонны (первая стадия сорбции) происходит 100 % поглощение адсорбтива адсорбентом. По ходу насыщения сорбирующего материала постепенно происходит проскок загрязняющего вещества и наступает т. н. точка «прорыва» или точка насыщения, когда концентрация ионов в фильтрате составляет 99 % от исходной.

Основной целью при выборе конструктивных параметров адсорбционных колон является возможность прогнозировать время работы до проскока растворенного вещества (загрязнителя).

Исследование адсорбции железа из водных растворов в динамических условиях проводилось на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 16.

Перед началом адсорбции предварительно подготовленная вода, содержащая ионы железа с концентрацией 5 мг/л, поступала в ёмкость Е1, откуда насосом Н1 подавалась на фильтровальную колонку ФЗ с зернистой загрузкой. Скорость фильтрации устанавливалась кранами К1 и К2. Получаемый фильтрат собирался в промежуточную ёмкость. Расчет степени очистки сточных вод от ионов железа выполнили по формуле [7]:

$$\varepsilon = \frac{C_0 - C_к}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

где ε – степень очистки сточных вод, %; C_0 – начальная концентрация взвешенных веществ, мг/л; $C_к$ – концентрация взвешенных веществ на выходе из колонки после пропускания 200 л сточных вод, мг/л;

Экспериментальные данные показали, что суммарная степень очистки за 5 циклов (100 л) из раствора железа сорбентом АС составила 77,5 %, сорбентом ОДМ-2Ф – 60,9 %, сорбентом СКД-515 – 96,12 % (рис. 17).

Для выбора наилучшего варианта в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод от ионов железа необходимо сопоставить удельную стоимость очистки одного литра сточных вод исследуемыми материалами (табл. 5).

Таким образом, наиболее эффективным и доступным сорбционным материалом является АС.

Изучение процесса динамики извлечения контаминантов активными углями – большое практическое значение для выбора параметров очистки и конструктивных характеристик предлагаемой адсорбционной колонны. Определение прорыва и точки насыщения (концентрация ионов в фильтрате составляет 99 % от исходной) с помощью выходных кривых адсорбции поможет установить время работы колонны до регенерации сорбционного слоя или его обновления.

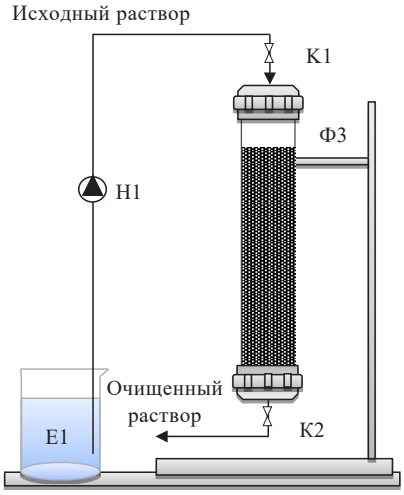


Рисунок 16. Принципиальная схема лабораторной установки механической фильтрации

Figure 16. Laboratory mechanical filtration installation

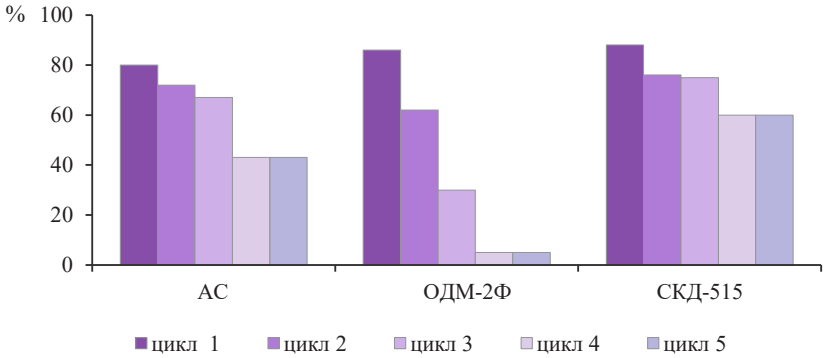


Рисунок 17. Степень извлечения железа из раствора, содержащего железо, различными материалами

Figure 17. Iron extraction by various materials

Таблица 5. Удельная стоимость очистки сточных вод от ионов железа исследуемыми сорбентами

Table 5. Specific costs of wastewater treatment with various sorbents

Сорбент	Количество очищенной воды до достижения ПДК, л	Стоимость загрузки для лабораторной установки, руб.	Удельная стоимость очистки одного литра сточных вод, руб./л
АС	450	54	0,12
ОДМ-2Ф	404	52	0,13
СКД	547	748	1,34

Изучили влияние начальной концентрации ионов железа в водном растворе на время работы колонны в диапазоне 5–50 ПДК (0,5–5 мг/л). Скорость подачи раствора в адсорбционную колонну составила 1 л/мин; в качестве сорбционного материала выбрали АС.

Сравнивая поведение адсорбции ионов железа при всем диапазоне начальных концентраций (рис. 18), можно отметить, что процесс протекает в два этапа. На первом этапе происходит быстрая адсорбция за счет наличия активных центров в поверхностных слоях, на втором – снижение сорбционного взаимодействия из-за формирования барьера из сорбируемых молекул. Проведение процесса в два этапа приводит к увеличению сопротивления массообмену и снижает эффективность адсорбции. Таким образом, повышение начальной концентрации ионов железа в растворе приводит к увеличению количества Fe^{2+}, адсорбирующегося на поверхности сорбента, но снижает степень очистки.

Влияние скорости подачи раствора в адсорбционную колонну на время наступления точки насыщения проводили в диапазоне от 0,5–2 л/мин при начальной концентрации ионов железа в растворе 0,5 мг/л (рис. 19).

Характер выходных кривых, приведенных на рисунке 19, позволяет отметить, что снижение скорости потока способствует увеличению времени контакта ионов железа с адсорбционным слоем, что приводит к увеличению времени наступления точки насыщения. При увеличении скорости потока в 2 раза точка прорыва наступает на 150 мин раньше (снижение составляет 37,5 %), а при увлечении в 3 раза – на 250 мин раньше (или 50 %).

Полученные кривые динамики адсорбции позволяют сделать вывод о том, что процесс извлечения ионов железа из водных растворов на сорбенте марки АС проходит в два этапа: 1 – транспортировка ионов к внешней поверхности сорбента (пленочная диффузия); 2 – внутренний транспорт через поры сорбционного материала, преодолевая барьер, в виде образованного поверхностного слоя. Снижение времени наступления точки прорыва при увеличении скорости потока позволяет сделать вывод о том, что в нашем случае преобладает второй этап массопереноса (внутренний транспорт), что при увеличении концентрации и скорости потока приводит к снижению времени динамики адсорбции

Зависимость высоты загрузки адсорбционной колонны на динамические характеристики процесса адсорбции представлена на рисунке 20. Диапазон

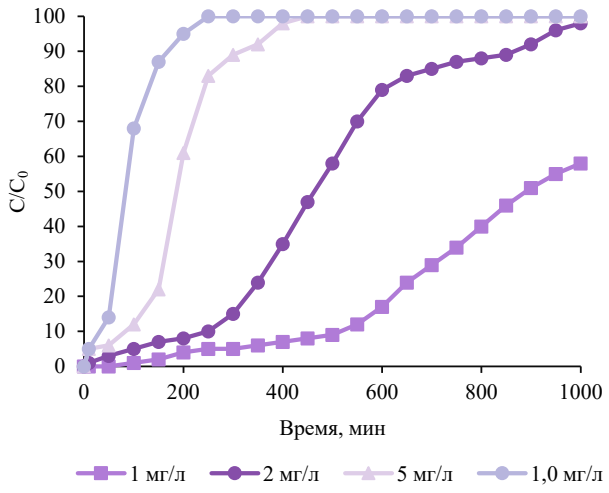


Рисунок 18. Выходные кривые динамики адсорбции железа от начальной концентрации

Figure 18. Iron adsorption dynamics vs. initial concentration

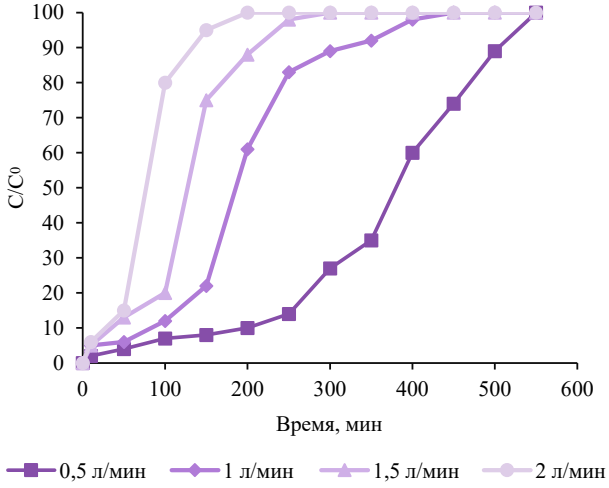


Рисунок 19. Выходные кривые динамики адсорбции железа от скорости потока

Figure 19. Iron adsorption dynamics vs. flow rate

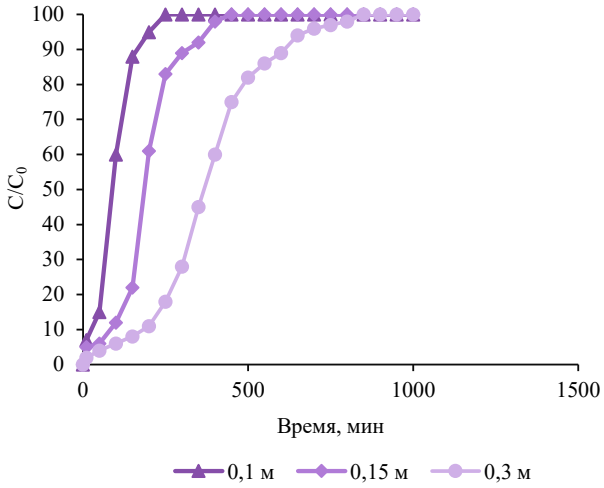


Рисунок 20. Зависимость времени проскока адсорбтива от высоты слоя загрузки

Figure 20. Effect of loading layer height on adsorbent breakthrough time

высоты загрузки варьировался от 0,1 до 0,3 м при начальной концентрации ионов железа в растворе 0,5 мг/л и скорость потока 1 л/мин.

Увеличение высоты слоя загрузки сорбента в адсорбционной колонне приводит к повышению доступных активных участков адсорбции ионов железа на поверхности сорбента, а также увеличивает время контакта сорбента с загрязнителем, что приводит к повышению времени до наступления точки насыщения. Для решения данной задачи провели изучение зависимости динамического поведения адсорбционной колонны.

Выводы

Изучение адсорбционных свойств исследованных сорбентов в статических условиях свидетельствует об их высокой адсорбционной ёмкости по отношению к железу и позволяет расположить их по эффективности извлечения в ряд АС > СКД-515 > ОДМ-2Ф, что связано с различной структурой исследуемых сорбентов. Исследования показали, что адсорбция железа протекает в микропорах для СКД-515 и мезопорах для сорбентов АС и ОДМ-2Ф. По результатам комплексного исследования адсорбции в статических, кинетических и динамических условиях для адсорбционного извлечения может быть рекомендован сорбент АС. На выбор этого сорбента для рекомендации в промышленное использование влияло более низкая удельная стоимость одного литра очищаемой воды.

Изучение процесса адсорбции в динамических условиях позволило выявить зависимости начальной концентрации ионов Fe^{3+}, скорости адсорбции и высоты слоя загрузки на время работы колонны до наступления точки насыщения. Сорбент марки АС удалил более 90 % начальной концентрации ионов железа в первые 50 мин непрерывного процесса адсорбции. Снижение скорости потока приводит к увеличению работы колонны за счет повышения времени контакта между адсорбентом и адсорбатом. Увеличение скорости загрузки в 2 раза повышает время непрерывной работы колонны на 30 % за счет предоставления больше активных центров для адсорбции. Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о том, что повышение начальной концентрации ионов железа в воде требует снижения скорости адсорбции и увеличения высоты слоя загрузки сорбента в колоне для достижения оптимального времени работы колонны. Масштабирование процесса адсорбции в динамических условиях до промышленного уровня не ограничивается этими параметрами, но не является целью данного исследования.

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в подготовке и написании статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All the authors bear equal responsibility for the content of the article.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Kaljukova EN, Pismenko VT, Ivanskaya NN. Adsorption of manganese and iron cations by natural sorbents. Sorption and Chromatography Processes. 2010;10(2):194–198. (In Russ.). [Калюкова Е. Н., Письменко В. Т., Иванская Н. Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 194–198.]. https://elibrary.ru/MUEQSJ

2. Bibanaeva SA, Skachkov VM. Sorption of heavy metals from aqueous solutions with synthetic zeolites. Physical and Chemical Aspects of the Study of Custers, Nanostructures and Nanomaterials. 2023;(15):924–929. (In Russ.). https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.924; https://elibrary.ru/SWCQJA

3. Poleshchuk IN, Pinigina IA, Sozykina ES. Extracting ions of iron (III) from aqueous solutions by natural sorbents modified. Modern High Technologies. 2019;(3–2):227–231. (In Russ.). [Полещук И. Н., Пинигина И. А., Созыкина Е. С. Извлечение ионов железа (III) из водных растворов модифицированными природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3–2. С. 227–231.]. https://elibrary.ru/ZEKOVN

4. Chakraborty R, Asthana A, Singh AK, Jain B, Susan ABH. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: A review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2020;102(2):342–379. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811

5. Kochkarev PV, Koshurnikova MA, Sergeyev AA, Shiryaev VV. Trace elements in the meat and internal organs of the mountain hare (*Lepus timidus* L., 1758) in the North of the Krasnoyarsk region. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):217–230. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2436

6. Kaledin AP, Stepanova MV. Bioaccumulation of trace elements in vegetables grown in various anthropogenic conditions. Foods and Raw Materials. 2023;11(1):10–16. https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-1-551

7. Islam MS, Mustafa RA. Assessment of trace elements in canned fish and health risk appraisal. Foods and Raw Materials. 2023;11(1):43–56. https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-1-554

8. Tarasevich YuI, Goncharuk VV, Polyakov VE, Krysenko DA, Ivanova ZG, Aksenenko EV, *et al.* Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012;18(4):1438–1440. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.02.004

9. Gonchikov VCh, Gubaydulina TA, Kaminskaya OV, Apkar′yan AS. Filter material for purifying water from iron, manganese, and hydrogen sulfide. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2012;320(3):37–40. (In Russ.). [Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода / В. Ч. Гончиков [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 3. С. 37–40.]. https://elibrary.ru/oxjtbn

10. Krasnova TA, Belyaeva EE, Belyaeva OV, Gora NV, Ivanova LA. The use of carbon sorbents to remove manganese from aqueous media. Water Supply and Sanitary Technique. 2022;(7):18–24. (In Russ.). https://doi.org/10.35776/VST.2022.07.03; https://elibrary.ru/OPPBQZ

11. Diaz-Alarcón JA, Alfonso-Pérez MP, Vergara-Gómez I, Díaz-Lagos M, Martínez-Ovalle SA. Removal of iron and manganese in groundwater through magnetotactic bacteria. Journal of Environmental Management. 2019;249:109381. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109381

12. Du X, Yang W, Liu Y, Zhang W, Wang Z, Nie J, *et al.* Removal of manganese, ferrous and antibiotics from groundwater simultaneously using peroxymonosulfate-assisted *in-situ* oxidation/coagulation integrated with ceramic membrane process. Separation and Purification Technology. 2020;252:1174921. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117492

13. Du X, Liu G, Qu F, Li K, Shao S, Li G, *et al.* Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling. Desalination. 2017;403:97–106. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.002

14. Yakovleva AA, Nguyen TT. To the question of the barrier qualities of the sands of northern and central Vietnam. Sorption of iron (III) ions. Russian Journal of General Chemistry. 2020;64(2):80–84. (In Russ.). https://doi.org/10.6060/rcj.2020642.12; https://elibrary.ru/PFGXVX

15. Yakovleva AA, Nguyen TT, Nguyen TH. Some kinetic models of the sorption iron (III) ions on the surface of river sand from Vietnam. Modern Technologies and Scientific and Technological Progress. 2020;1(7):97–98. (In Russ.). https://doi.org/10.36629/2686-9896-2020-1-97-98; https://elibrary.ru/AJAQVY

16. Mikhnevich EI, Propolsky DE. Methods of deironing of water, analysis and condition of their use. Land Reclamation. 2017;(2):59–65. (In Russ.). [Михневич Э. И., Пропольский Д. Э. Анализ методов обезжелезивания воды и условия их применения // Мелиорация. 2017. № 2. С. 59–65.]. https://elibrary.ru/WIAHJY

17. Poleshchuk IN, Pinigina IA, Sazykina ES. Extracting ions of iron (III) from aqueous solutions by natural sorbents. Modern High Technologies. 2019;(3–1):65–69. (In Russ.). [Полещук И. Н., Пинигина И. А., Созыкина Е. С. Извлечение ионов железа (III) из водных растворов природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3–1. С. 65–69.]. https://elibrary.ru/ZDHTVR

18. Lysenko AV, Molokoedova TA, Sokolova YuV. Sotherms of the sorption of FE^{2+}, FE^{3+} ions by industrial waste from aqueous solutions. Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023;13(2):235–249. https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-235-249; https://elibrary.ru/BQFDOQ

19. Krasnova TA, Gora NV, Belyaeva OV, Gorelkina AK, Golubeva NS, Timoshchuk IV. The use of semi-coke for phenol removal from aqueous solutions. Carbon Letters. 2021;31:1023–1032. https://doi.org/10.1007/s42823-020-00216-z

20. Parfitt GD, Rochester CH. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. Academic Press; 1983. 416 p.

21. Fedotkin IM, Koganovskiy AM, Roda IG, Marutovskiy RM. Determining the coefficient of external mass transfer and adsorption from solutions. Physical Chemistry. 1994;48(2):473–475. (In Russ.). [Об определении коэффициента внешнего массообмена и адсорбции из растворов / И. М. Федоткин [и др.] // Физическая химия. 1994. Т. 48. № 2. С. 473–475.].