

8. Кручинина Н.В. Развитие системы управления природоохранной деятельностью в европейских странах в условиях устойчивого развития // Современные исследования социальных проблем (электронный научный журнал). 2012. № 9. С. 12.
9. Майборода В.А. Правовой институт лесопарковой зеленой полосы // Градостроительное право. 2017. № 2. С. 31-34.
10. Майорова Е.И. Городские леса в свете принятия "закона о зеленом щите" // Аграрное и земельное право. 2016. № 7 (139). С. 98-103.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

*А.Л. Новикова аспирант, О.Б. Назаренко д.т.н., проф,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 30,
E-mail: furia.08@mail.ru*

Аннотация: В данной статье проведен анализ результатов очистки вод от различных загрязнений природными и модифицированными цеолитами. Исследования показали, что природные цеолиты могут быть использованы с высокой эффективностью для очистки вод от гуминовых кислот, от аммиака при значении pH, близком к природным водам. Эффективность сорбции мышьяка на Fe-обменном цеолите достигает до 100 мг/кг. С увеличением площади удельной поверхности минерала увеличивается и степень сорбции мышьяка. Природные и модифицированные цеолиты используются для очистки сточных вод от ионов аммония и имеют высокую степень сорбции до 97 %.

Abstract: In this article water purification from various pollution by natural and modified zeolites is investigated. Studies have shown that natural zeolites have practical benefits: for the purification of water from humic acids, ammonia at pH closed to natural waters. Arsenic sorption on Fe-exchange zeolite reaches up to 100 mg/kg, as with an increase in the specific surface area increases and the degree of arsenic sorption. Natural and modified zeolites are used for wastewater treatment from ammonium and have a high degree of sorption up to 97%.

Загрязнение водной среды – это одна из важнейших проблем в области защиты окружающей среды. На сегодняшний день существует большое количество различных методов обработки воды, многие из них могут быть экологически небезопасными, малоэффективными, сложными в эксплуатации и экономически невыгодными. Для удаления поллютантов, находящихся в сточных водах, используются следующие методы: физический, химический, электрохимический и физико-химический методы, ионный обмен, адсорбционный, электролиз, фильтрация, электрокоагуляционно-флотационный, реагентный, а так же метод очистки микробными биомассами [1].

Одним из наиболее простых и дешевых способов очистки воды является фильтрование воды через природные сорбенты. Среди природных сорбентов наиболее перспективным считается использование природных цеолитов для очистки сточных вод. Природные цеолиты являются экологически безопасными и экономически выгодными сорбентами, обладающими ионообменными и сорбционными свойствами.

В данной работе представлены результаты анализа литературных данных по очистке сточных вод от поллютантов с использованием в качестве фильтра природных и модифицированных цеолитов.

Очистка вод от гуминовых кислот, аммиака, Fe и Mn.

Природные цеолиты могут использоваться для одновременного удаления аммиака и гуминовых кислот. Аммиак и гуминовые кислоты – это загрязняющие вещества, наиболее часто встречающиеся в поверхностных водах. Эффективность их удаления зависит от значения pH, начальной концентрации гуминовой кислоты и аммиака, температуры и времени контакта загрязнителя с цеолитом. Полученные результаты показали, что цеолит имеет лучшую производительность для одновременного удаления аммиака и гуминовой кислоты при значении pH, близком к природным водам.

Исследована возможность использования природных и модифицированных цеолитов для одновременного удаления ионов железа (Fe) и марганца (Mn) из подземных вод и сточных вод [1]. В частности, установлено, что эффективность удаления ионов Fe и Mn с помощью природного цеолита-клиноптилолита достигает 22–90 % и 61–100 %, соответственно.

Очистка воды цеолитами от ионов Cu, Mn, Zn.

Для удаления загрязняющих веществ из питьевой воды используется несколько традиционных методов, таких как флотация с последующей фильтрацией, мембранной очисткой и ионным обменом. Ме-

тоды адсорбций могут быть эффективны, экономически выгодны, легки для использования и экологически безопасны. Проведены эксперименты по изучению эффективности природного цеолита клиноптилолита и модифицированной системы Fe-клиноптилолит для удаления ионов Cu, Mn, Zn, которые находятся одновременно в пробах воды [2]. Уникальным свойством природных цеолитов является их селективность по отношению к катионам. Получены превосходные результаты экспериментов по адсорбции, полученные с применением специально обработанных аморфными соединениями оксидов железа форм цеолита. Показано, что система Fe-клиноптилолит способна адсорбировать значительно более высокие концентрации тяжелых металлов, чем необработанный клиноптилолит с одновременным заметным уменьшением жесткости воды. Обработанные образцы воды подходят для потребления человеком или для использования в сельском хозяйстве. Система Fe-клиноптилолит недорога, легко синтезируется и регенерируется, безвредна для людей и для окружающей среды, и может рассматриваться как перспективный селективный адсорбент для удаления ионов тяжелых ионов согласно данным [2].

В работе [5] изучены процессы удаления ионов меди из питьевой воды при использовании модифицированных адсорбентов на основе природного цеолита. Система Fe-клиноптилолит была получена путем добавления натурального клиноптилолита в раствор нитрата железа в сильно щелочных условиях. Площадь удельной поверхности модифицированного клиноптилолита увеличилась в 5 раз (с 30 до 151 м²/г). Максимальное количество адсорбированных ионов Cu составило 13,6 мг/г для природного клиноптилолита и 37,5 мг/г для модифицированного клиноптилолита [5]. Основными факторами, которые способствовали увеличению адсорбционной способности цеолита после модифицирования, являются новые виды поверхности и отрицательный заряд системы Fe-клиноптилолит. Кроме того, было исследовано высвобождение обменных ионов (то есть Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺), а также растворение каркаса Si и Al. Было обнаружено, что для большинства образцов система Fe-клиноптилолит высвобождает более низкие концентрации Ca, Mg и Na и более высокие концентрации K, чем природный цеолит, тогда как растворение Si/Al было ограничено. В исследованиях изменялся состав образцов воды, а также их значения pH и проводимость.

Очистка воды цеолитами от мышьяка.

Повышенное содержание мышьяка (As) в подземных водах создает огромную угрозу для людей во всем мире. Таким образом, разработка новых и экономически эффективных методов удаления As из подземных вод и питьевой воды становится приоритетной задачей [3, 4]. Использование гидроксида железа и гидроксида алюминия для удаления из воды является проверенной технологией. Однако для удаления As-содержащих мелких частиц из обработанной воды альтернативным методом было использование крупнозернистых сорбентов для увеличения скорости потока и пропускной способности. В работе [3] проведены исследования по модифицированию природного цеолита (клиноптилолит) ионами железа (III) для улучшения удаления мышьяка из воды. Результаты испытаний показали сорбционную способность цеолита по отношению к Fe(III) 144 ммоль/кг. Сорбция мышьяка на Fe-обменном цеолите может достигать 100 мг/кг. В исследованиях проводилась обработка шахтной воды и грунтовых вод, содержащих природное органическое вещество и высокое содержание As(III). При начальной концентрации мышьяка 147 мкг/л в шахтной воде после обработки достигалось полное его удаление. Однако Fe-обменный цеолит неэффективен для удаления As из грунтовых вод из-за его высокой начальной концентрации (511 мкг/л), большого количества природного органического вещества, а также его низкого окислительно-восстановительного потенциала.

Удаление аммония и ионов фтора.

Высокая концентрация ионов фтора в подземных водах – более чем 30 мг/л, является распространенной проблемой в различных частях света, в частности в Соединенных Штатах Америки, России, Африке и Азии. Более 260 миллионов человек во всем мире потребляют питьевую воду с содержанием фтора > 1,0 мг/л.

Для удаления F-анионов в питьевой воде используют мембранные методы, диализ, электродиализ и, наконец, адсорбционные методы. В работе [6] описан метод обработки клиноптилолита азотоводородной кислотой и загрузкой с Al³⁺, La³⁺ или ZrO²⁺. Модифицированные ионами алюминия цеолиты использовались как адсорбенты для фторидов. Результаты показали, что обработанные цео-

литы могли дефторировать воду с максимально допустимой концентрацией 1,5 мг/л, а максимальная адсорбция фтора была в диапазоне значений pH 4–8.

Высокие концентрации нитратов в источниках питьевой воды представляют потенциальную опасность для окружающей среды и здоровья населения. Эффективность удаления NO_3^- ионов может быть увеличена обработкой образцов клиноптилолита катионами гексадецилтриметиламмония (HDTM^+) или цетилпиридиния бромида [7].

Аммоний является одним из самых значительных бытовых загрязняющих элементов водной среды. Природные и модифицированные цеолиты используются для очистки от ионов аммония и они показывают высокую степень сорбции – до 97 % в процессах удаления ионов аммония в зависимости от времени контакта, нагрузки цеолита, начальной концентрации ионов аммония и значения pH.

Исследования возможности десорбции и регенерации показали, что десорбция аммония с цеолита достаточно высока.

Анализ литературных данных по исследованиям применения цеолитов для очистки воды от различных загрязнителей показал, что природные цеолиты имеют высокую эффективность в случае одновременного удаления аммиака и гуминовой кислоты при значении pH, близком к природным водам. Степень сорбции ионов Fe и Mn природным цеолитом – клиноптилолитом лежит в пределах 22–90 % и 61–100 %, соответственно. Сорбция мышьяка на Fe-обменном цеолите достигает 100 мг/кг. Степень сорбции мышьяка увеличивается с увеличением площади удельной поверхности сорбента. Модифицированные цеолиты дефторируют воду с максимально допустимой концентрацией 1,5 мг/л. Максимальная адсорбция фтора была в диапазоне pH 4 – 8. Природные и модифицированные цеолиты используются для очистки сточных вод от аммония и имеют высокую степень сорбции до 97 %.

Многочисленные результаты исследований за последние 10 лет показали, что природные цеолиты имеют практически пользу в процессах очистки питьевых и сточных вод, что подтверждается большим количеством публикаций и патентов. В основном в научных работах используются два формы природного минерала цеолита: клиноптилолит и модернит [8]. Работ, связанных с природными минералами цеолитами много, и это значит, что интерес исследователей к природным цеолитам активно поощряется коммерческим сектором, охват использования цеолитов в домашних хозяйствах или в промышленных / крупномасштабных процессах и процедурах так же увеличивается.

Список литературы:

1. Хенце М., Армозс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: Пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
2. Doula MK. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. // *Water Resource journal*. – 2013. – V. 43. – № 15. – P.3659–3672.
3. Li Z, Jean JS, Jiang WT, Chang PH, Chen CJ, Liao L. Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. // *Hazard Mater Journal*. – 2017. – V. 187. – № 2. – P.318–323.
4. Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Kuleš M, Velić N. Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. // *Desalination* – 2016. – V. 299. – № 1. – P. 1–9.
5. Doula MK, Dimirkou A. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples. // *Hazard Mater Journal*. – 2015. – V. 151. – № 2. – P.738–745.
6. Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. // *Journal Environ Manage*. – 2014. – V. 91. – № 1. – P.67–77.
7. Bhatnagar A, Sillanpaa M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 168. – № 4. – P. 493–504.
8. Widiastuti N, Wu H, Ming Ang H, Zhang D. Removal of ammonium from grey water using natural zeolite // *Desalination*. – 2014. – V. 277. – № 1. – P.15–23.
9. Widiastuti N, Wu H, Ming Ang H, Zhang D The potential application of natural zeolite for greywater treatment. // *Desalination*. – 2013. – V. 218. – № 1. – P.271–280.