

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-3-2598>
<https://elibrary.ru/JNBFZC>

Оригинальная article
Available online at <https://fptt.ru/en>

Деконтаминация ионов марганца из сточных вод и природных источников



Е. Н. Неверов^{ORCID}, И. В. Тимошук*^{ORCID},
А. К. Горелкина^{ORCID}, Л. А. Иванова^{ORCID}, Е. С. Михайлова^{ORCID},
Т. А. Утробина^{ORCID}, А. Л. Майтаков^{ORCID}

Кемеровский государственный университет^{ORCID}, Кемерово, Россия

Поступила в редакцию: 15.06.2025
Принята после рецензирования: 21.07.2025
Принята к публикации: 05.08.2025

*И. В. Тимошук: irina_190978@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>

Е. Н. Неверов: <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>
А. К. Горелкина: <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>
Л. А. Иванова: <https://orcid.org/0000-0002-4103-8780>
Е. С. Михайлова: <https://orcid.org/0000-0002-0673-0747>
Т. А. Утробина: <https://orcid.org/0009-0001-4883-0340>
А. Л. Майтаков: <https://orcid.org/0000-0002-0714-204X>

© Е. Н. Неверов, И. В. Тимошук, А. К. Горелкина, Л. А. Иванова,
Е. С. Михайлова, Т. А. Утробина, А. Л. Майтаков, 2025



Аннотация.

Техногенная нагрузка агропромышленного комплекса и предприятий различных отраслей промышленности приводит к существенному истощению основных биосферных функций. К перспективному направлению элиминации тяжелых металлов относится сорбционный метод. Цель работы – установление закономерностей и механизма процесса адсорбции ионов марганца и выявление наиболее целесообразных рекомендаций для их деконтаминации из поверхностных, подземных и сточных вод.

Объектами исследования являлись традиционный активный уголь на основе углеродистого материала СКД-515, сорбент на основе скорлупы кокоса (кокосовый активный уголь) и сорбционный материал минерального происхождения МС. Для изучения структуры поверхности, рельефа и наличия пор сорбционных материалов использовали рентгеноструктурный анализ, методы электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Проведено комплексное исследование адсорбции марганца в равновесных, кинетических и динамических условиях.

При адсорбции ионов марганца наблюдалось незначительное изменение структурно-сорбционных параметров. Кокосовый активный уголь и СКД-515 относятся к микропористым материалам, а МС – к мезопористым. Адсорбция марганца в статических условиях позволила расположить сорбционные материалы по поглотительной способности в ряд: МС > кокосовый активный уголь > СКД-515. Посредством кинетических исследований установлено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции является внешнедиффузионный массоперенос в течение 20–45 мин. На этапе моделирования работы сорбционной колонны с неподвижным слоем материала в динамических условиях варьировали диаметр колонны, высоту слоя загрузки, скорость потока, исходную концентрацию ионов марганца. Степень очистки в динамических условиях для МС составила 87 %, кокосового активного угля – 45 %, СКД-515 – 37 %.

По результатам комплексного исследования процесса адсорбции марганца в статических, кинетических и динамических условиях для практического применения при очистке сточных вод и водоподготовке может быть рекомендован сорбционный материал МС в связи с низкой стоимостью и высокой эффективностью.

Ключевые слова. Техногенная трансформация, сточные воды, природные водоисточники, адсорбция, активный уголь, сорбционный материал, марганец

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 № 1144-р, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2022-1201 от 30.09.2022.

Для цитирования: Неверов Е. Н., Тимошук И. В., Горелкина А. К., Иванова Л. А., Михайлова Е. С. и др. Деконтаминация ионов марганца из сточных вод и природных источников. Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 3. С. 634–647. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-3-2598>

Removal of Manganese Ions from Natural and Wastewater



Evgeniy N. Neverov^{ID}, Irina V. Timoshchuk*^{ID},
Alena K. Gorelkina^{ID}, Ludmila A. Ivanova^{ID},
Ekaterina S. Mikhaylova^{ID}, Tamara A. Utrobina^{ID}, Anatoly L. Maytakov^{ID}

Kemerovo State University^{ROR}, Kemerovo, Russia

Received: 15.06.2025
Revised: 21.07.2025
Accepted: 05.08.2025

*Irina V. Timoshchuk: irina_190978@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>
Evgeniy N. Neverov: <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>
Alena K. Gorelkina: <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>
Ludmila A. Ivanova: <https://orcid.org/0000-0002-4103-8780>
Ekaterina S. Mikhaylova: <https://orcid.org/0000-0002-0673-0747>
Tamara A. Utrobina: <https://orcid.org/0009-0001-4883-0340>
Anatoly L. Maytakov: <https://orcid.org/0000-0002-0714-204X>

© E.N. Neverov, I.V. Timoshchuk, A.K. Gorelkina, L.A. Ivanova, E.S. Mikhaylova,
T.A. Utrobina, A.L. Maytakov, 2025



Abstract.

The man-induced impact caused by agriculture and industry depletes the biosphere and its resources. Sorption is an effective means of removing heavy metals from water. This research featured manganese adsorption patterns in surface, underground, and wastewater sources.

The study involved conventional activated carbon SKD-515, a coconut carbon sorbent, and a mineral sorbent of MS brand. The surface structure was studied using the methods of X-ray structural analysis, electrothermal atomic absorption spectrometry, and scanning electron microscopy. Other experiments tested the results of manganese adsorption under different equilibrium, kinetic, and dynamic conditions.

The tests revealed an insignificant change in the structural and sorption parameters. The samples of coconut carbon and SKD-515 were microporous while the MS sample proved to be mesoporous. The static test made it possible to range the sorbents by their absorption capacity as follows: MS > coconut carbon > SKD-515. According to the kinetic test, the limiting stage of the adsorption process started at the external diffusion mass transfer (20–45 min). The modeling stage involved a sorption column with a fixed material bed and different column diameters, loading layer heights, flow rates, and initial concentrations of manganese ions. Under dynamic conditions, the highest purification degree (87%) belonged to the MS samples followed by the coconut carbon samples (45%) and the conventional SKD-515 material (37%).

The MS mineral sorbent proved to be the most effective manganese sorbent under static, kinetic, and dynamic conditions, demonstrating good prospects as a cheap industrial wastewater and natural water filter.

Keywords. Anthropogenic transformation, wastewater, natural water sources, adsorption, activated carbon, sorption material, manganese

Funding. The research was part of the comprehensive R&D innovative cycle “New technologies in coal mining and processing: Industrial safety and bioremediation, new products of deep coal processing, and reducing the environmental burden and hazards to Populations” (Decree of the Government of the Russian Federation no. 1144-r, May 11, 2022), supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement no. 075-15-2022-1201, September 30, 2022).

For citation: Neverov EN, Timoshchuk IV, Gorelkina AK, Ivanova LA, Mikhaylova ES, *et al.* Removal of Manganese Ions from Natural and Wastewater. Food Processing: Techniques and Technology. 2025;55(3):634–647. (In Russ.) <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-3-2598>

Введение

В результате антропогенной деградации наблюдается ухудшение состояния водных объектов. Добыче и переработке угля сопутствует разрушение природных ландшафтов и их техногенная трансформация, разрушение литологического фундамента и дефляция отвалов, контаминация воздушной среды и водотоков

примесями различного характера [1–4]. Сточные воды, формируемые на территории предприятий угледобычи, поступая в поверхностные водотоки, подвергают их существенной контаминации и значительно снижают санитарную надежность. Угледобыча в регионах с повышенной антропогенной нагрузкой сопровождается контаминацией техносферы тяжелыми металлами,

в том числе ионами марганца [5–7]. Являясь эссенциальным микроэлементом, участвующим во многих биохимических процессах организма, данный загрязнитель в то же время обладает токсическим и канцерогенным воздействием на человека, способен вызывать нервные расстройства, марганцевый паркинсонизм, циррозы, сердечные патологии.

Обеспечение защиты водных объектов от контаминации является одной из приоритетных задач. В ресурсоориентированных регионах наблюдается значительный уровень такого воздействия на водные системы, которые по степени загрязненности в большинстве относятся к 3 (умеренно загрязненные), 4 (загрязненные) и 5 (грязные) классам качества воды. Несмотря на огромный природно-ресурсный потенциал интенсивная деятельность предприятий в Российской Федерации приводит к истощению основных биосферных функций крупнейшего экологического донора планеты [8, 9]. Согласно данным Росгидромета и ежегодным докладом Минприроды [10], в России, особенно в ресурсоориентированных регионах, наблюдаются экстремально высокие уровни загрязнения поверхностных вод по гидрохимическим показателям (рис. 1).

Кроме того, результаты гидрохимических исследований состояния подземных вод свидетельствуют о значительном превышении нормативов, рекомендованных для водных объектов рыбохозяйственного значения. Эти данные обуславливаются активным техногенным воздействием при разработках рудных, угольных месторождений и карьеров. По содержанию тяжелых металлов, например, отмечено присутствие ионов марганца в концентрациях до 20 ПДК и более. При контакте с водой данный химический элемент способен вымываться из почв и горных пород и легко мигрировать с потоками грунтовых вод. Одним из наиболее универсальных, перспективных, надежных, простых в применении и экономически обоснованных способов доочистки от ионов марганца природных

поверхностных, подземных вод и стоков является адсорбция [11–17]. Адсорбция как метод очистки сточных вод начала применяться с 30 годов прошлого столетия. В настоящее время метод активно развивается и совершенствуется. Создаются сорбционные материалы нового поколения, применяется модифицирование сорбентов. Эффективность процесса очистки в значительной степени зависит от правильного выбора сорбционного материала [18–21].

Цель работы – установить закономерности и механизм процесса адсорбции ионов марганца, исследовать различные сорбционные материалы и выявить наиболее целесообразные рекомендации для деконтаминации марганца из поверхностных, подземных и сточных вод.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбрано несколько вариантов сорбентов: традиционный активный уголь на основе углеродистого материала (СКД-515), который находит широкое применение при очистке сточных вод в различных отраслях промышленности и в практике водоподготовки; сорбент на основе скорлупы кокоса – кокосовый активный уголь (КАУ) – относится к возобновляемым ресурсам, характеризуется отсутствием токсичных веществ и экологически безопасной технологией производства; сорбционный материал минерального происхождения МС, который получен на основе силикатов щелочноземельных и щелочных металлов и является перспективным сорбентом нового поколения.

Проведено комплексное исследование адсорбции марганца на сорбционных материалах в равновесных, кинетических и динамических условиях. Характеристики сорбционных материалов приведены в таблицах 1 и 2. Общее количество титруемых КФГ (СОЕ, ммоль/г) для гранулированных КАУ и СКД-515 близко, количество групп основного типа (СОЕ (H⁺)) в 1,7–2,3 раза больше, чем групп кислотного типа (СОЕ (OH⁻)).

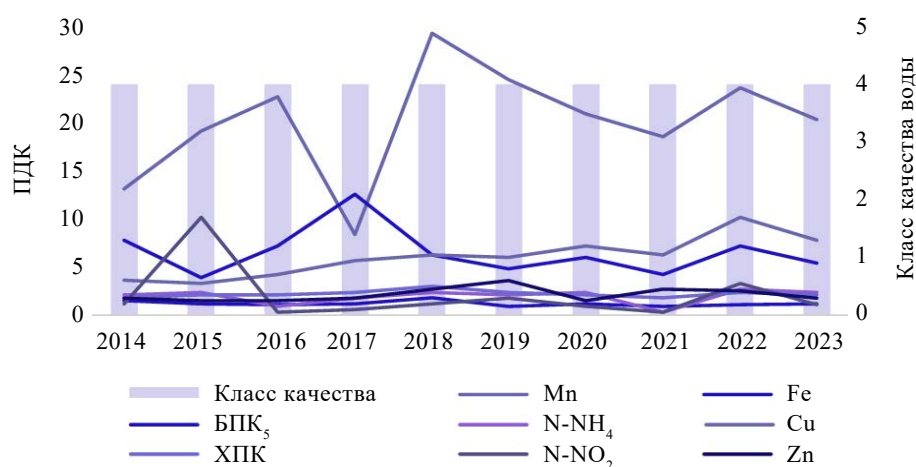


Рисунок 1. Динамика качества поверхностных водотоков Российской Федерации [10]

Figure 1. Quality of surface water sources in the Russian Federation [10]

Таблица 1. Характеристики сорбционных материалов

Table 1. Properties of sorption materials

Марка активного угля		МС	СКД-515	КАУ
Производитель		ООО «АЛСИС» (Екатеринбург)	ОАО «Сорбент» (Пермь)	ООО «Карбон» (Владимирская область)
Сырье		алюмосиликат	смесь каменных углей марок К и Д, коксо-химическая смола	скорлупа кокосовых орехов
Форма		неправильная (гранулы)	цилиндрическая (гранулы)	неправильная (дробленый)
Карбонизация и активация		–	двустадийная, парогазовая	двустадийная, парогазовая
Влагоемкость, %		–	96	93
Размер частиц, мм		0,65–1,50	0,55–1,55	0,45–1,75
Насыпная плотность, г/см ³		1,30–1,95	0,53	0,48
Прочность, %		99,9	76,0	97,0
Объем пор, см ³ /г:				
суммарный		–	0,625	0,955
макро-		–	0,070	0,218
мезо-		–	0,210	0,111
микро-		–	0,370	0,623
рН водной вытяжки		5,9	7,7	7,9
Содержание активного кислорода, ммоль-экв/г	кислотного типа общее (СОЕ OH ⁻)	0,520	0,338	0,344
	фенольный (-ОН)	0,520	0,181	0,194
	карбоксильный (-COOH)	–	–	0,090
	лактонный (-COOH)	–	0,157	0,060
	основного типа (СОЕ H ⁺)	–	0,571	0,778

Для СКД-515 и КАУ количество фенольных групп приблизительно одинаково, слабокислотных (лактонных, -COO⁻) в 2,5 раза больше на поверхности СКД-515. Содержание сильнокислотных (карбоксильных, -COOH) групп на поверхности СКД-515 не обнаружено. Каталитический алюмосиликатный сорбент МС, который включает кислородсодержащие функциональные ионообменные группы (силанольные, -SiOH; спиртовые и фенольные гидроксилы, -ОН), можно отнести к группе слабокислотных катионитов [22, 23].

Рентгеноструктурный анализ (табл. 2), позволивший установить химический состав сорбционных материалов, выполнен методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре МГА-1000.

Сорбционные материалы предварительно отмыли от фракций пыли дистиллированной водой, прогрели в течение 1,5 ч при 103 ± 1 °С для удаления влаги и охладили до температуры 22 ± 1 °С в эксикаторе.

Для выявления особенностей адсорбционного процесса исследовали адсорбционное равновесие на сорбционных материалах из растворов, содержащих Mn²⁺ в диапазоне концентраций 5–110 мг/дм³. Согласно приказу Минсельхоза РФ от 13.12.2016 № 552, ПДК Mn²⁺ для водоемов рыбохозяйственного значения составляет 0,01 мг/дм³; для централизованных систем водо-

снабжения – 0,1 мг/дм³; для скважин, родников и иных открытых источников – не более 0,5 мг/дм³, согласно СанПиН 1.2.3685-21. Используя метод молекулярно-адсорбционной спектроскопии по реакции с формальдоксимом, определяли содержание марганца. Для приготовления модельных растворов применяли MnCl₂ × 4H₂O (квалификации «ч.д.а.»).

Величина адсорбции рассчитана по разности содержания ионов Mn²⁺ до и после контакта с сорбентом в водном растворе:

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

где m – масса исследуемого сорбционного материала, г; V – объем раствора, контактирующего с сорбентом, см³; C_0 – исходная концентрация ионов марганца, ммоль/дм³; C_p – равновесная концентрация ионов марганца, ммоль/дм³.

Пористую структуру материалов исследовали методом адсорбционной порометрии на приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США) [24].

Удельную поверхность определяли, исходя из величины площадки (ω), занимаемой одной молекулой адсорбата в заполненном монослое:

$$a_s = \omega \times n_m \times N_A \quad (2)$$

Таблица 2. Рентгеноструктурный анализ сорбционных материалов

Table 2. X-ray structural analysis of sorption materials

Состав \ Сорбент	СКД-515	КАУ	МС
MgO, %	0,1	0,1	6,2
Al ₂ O ₃ , %	0,5	0	0
SiO ₂ , %	8,6	5,9	16,9
P ₂ O ₅ , %	0,234	0,107	0,064
K ₂ O, %	0,12	0,48	0
CaO, %	2,16	0,59	0,34
TiO ₂ , %	0,29	0,21	0,02
Fe ₂ O ₃ , %	3,54	1,59	9,53
MnO, мг/кг	530	78	1749
V, мг/кг	0	170	0
Cr, мг/кг	26	55	1352
Co, мг/кг	67	54	100
Ni, мг/кг	49	58	1136
Cu, мг/кг	66	71	863
Zn, мг/кг	106	71	69
As, мг/кг	5	2	0
Sr, мг/кг	851	122	24
Pb, мг/кг	40	45	27
Rb, мг/кг	0	0	4
Zr, мг/кг	20	0	0
Ba, мг/кг	849	457	0

где N_A – число Авогадро; n_m – емкость монослоя (количество адсорбата в монослое). При 77 К для адсорбции азота величину ω принимают равной 0,162 нм² [24].

Метод БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) использовали для оценки удельной поверхности. Согласно теории БЭТ, изотерма адсорбции в области давлений, предшествующих началу капиллярной конденсации в мезопорах, описывается следующим аналитическим выражением:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C_{БЭТ}} + \frac{C_{БЭТ} - 1}{n_m C_{БЭТ}} \times P/P_0 \quad (3)$$

где P/P_0 – относительное давление адсорбата; $C_{БЭТ}$ – энергетическая константа уравнения БЭТ. $C_{БЭТ}$ находили графически из анализа экспериментальной зависимости в следующих координатах (от P/P_0):

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)}$$

Для изучения структуры поверхности, рельефа и наличия пор сорбционных материалов получали изображение методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе растровом JSM_6460LV (Jeol, Япония).

Мольную свободную энергию Гиббса адсорбции ($-\Delta G^0$) определяли по формуле:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_a \quad (4)$$

где K_a – константа адсорбционного равновесия, рассчитанная по модели Ирвинга Ленгмюра.

Энтальпию (ΔH^0) рассчитали, используя мольную свободную энергию Гиббса адсорбции и правило Вант-Гоффа:

$$RT \ln K_a = \Delta H^0 + T \Delta S^0 \quad (5)$$

где ΔS^0 – энтропия адсорбции.

С использованием метода, который разработал Р. М. Марутовский [25, 26], проведена адсорбция в условиях кинетики для определения контролирующей стадии массопереноса.

Метод позволяет получить теоретические уравнения кинетики в виде зависимости относительного приближения адсорбции к равновесию (γ) ($a/a_p = \gamma$) от безразмерной величины T , пропорциональной времени протекания процесса. Изменение адсорбированного количества вещества от времени (t) рассчитывалось по уравнению:

$$T = -\ln(1 - \gamma) = (V_3/V_p + C_p/a_p) \beta_n t \quad (6)$$

где β_n – коэффициент внешннедиффузионного массопереноса; V_3 – суммарный объем массы адсорбента, см³; V_p – объем раствора, контактирующего с адсорбентом. Коэффициент внешннедиффузионного массопереноса (β_n) для случая линейной изотермы адсорбции рассчитывался с использованием уравнения:

$$\beta_n = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{T} \quad (7)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона линейного участка графика зависимости коэффициента T от времени (t).

Степень деконтаминации стоков, содержащих ионы марганца (100 ПДК), исследована в динамических условиях на лабораторной установке, колонка которой заполнена фильтрующим слоем сорбента: высота слоя загрузки 0,10–0,25 м; диаметр – 0,06 м; скорость 0,5–1,5 дм³/мин.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные изотермы, представляющие в условиях равновесия зависимость сорбционной емкости материалов от концентрации адсорбата, относятся к ключевым критериям оценки адсорбционных свойств сорбционных материалов. Анализ форм изотерм, классифицированных немецким физиком Ханс-Кристианом Гильсом, американским химиком Стивеном Брунауэром и др., позволяет установить механизм и особенности сорбционного процесса.

По результатам экспериментальных исследований построены изотермы адсорбции ионов марганца из водных растворов в широком диапазоне концентраций (рис. 2). Анализ форм изотерм адсорбции Mn^{2+} из водных растворов на сорбционных материалах (кокосовом активном угле, СКД-515 и МС) показал, что

они имеют классический вид и относятся по классификации швейцарского физика Чарльза Гильса к изотермам типа S (тип II). То есть на начальном участке относительно оси равновесной концентрации ионов марганца в растворе изотерма имеет вогнутую форму, предполагая физический характер адсорбции и слабое взаимодействие молекул исследуемых растворов с поверхностными группами сорбентов, следовательно наличие активных центров с малой энергией взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Исследование процесса адсорбции в статических условиях выявило зависимость снижения величины адсорбции ионов марганца из раствора на сорбционных материалах: МС > КАУ > СКД-515.

Изотермы адсорбции марганца в соответствующих координатах линеаризации для сорбционных материалов МС, СКД-515, КАУ представлены на рисунке 3. В таблице 3 приведены основные параметры сорбционного равновесия в системе марганец – сорбционный материал, рассчитанные по уравнениям немецкого физико-химика Герберта Макса Фрейндлиха и американского физико-химика Ирвинга Ленгмюра. Экспериментальные данные с высокой степенью достоверности описываются данными моделями ($R^2 > 0,91$ и 0,89 соответственно).

Расчет термодинамических параметров адсорбции выявил отрицательные значения энтальпии адсорбции

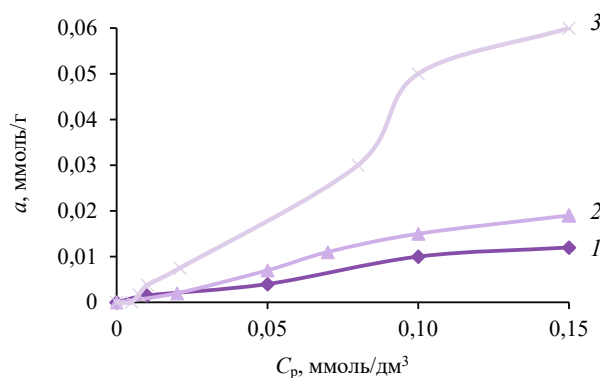


Рисунок 2. Изотермы адсорбции марганца из водных растворов на сорбционных материалах СКД-515 (1), кокосовый активный уголь (2), МС (3)

Figure 2. Manganese adsorption from water solutions: SKD-515 (1), coconut carbon (2), and MS (3): isotherms

и энергии Гиббса, свидетельствующие о том, что адсорбционный процесс на сорбционных материалах имеет экзотермический характер и протекает самопроизвольно. Между ионами марганца и углеродной поверхностью возникало сильное специфическое физическое взаимодействие. Вероятно, высокая степень извлечения ионов марганца наблюдалась за счет взаимодействия с активными центрами на поверхности в результате реакций ионного обмена, а также образования комплексов с поверхностными кислород- и азотсодержащими группами сорбентов.

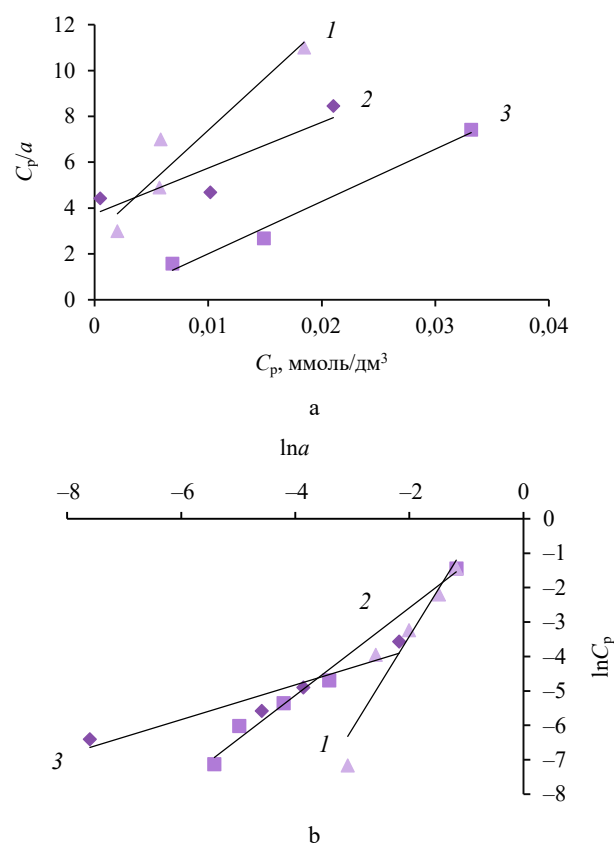


Рисунок 3. Изотермы Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) при адсорбции ионов марганца из растворов на сорбционных материалах СКД-515 (1), кокосовый активный уголь (2), МС (3)

Figure 3. Manganese adsorption from solutions with SKD-515 (1), coconut carbon (2), and MS (3): Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms

Таблица 3. Характеристики сорбционных материалов при адсорбции марганца из раствора

Table 3. Sorption materials during manganese adsorption from different solutions

Сорбент	Модель Герберта Макса Фрейндлиха			Модель Ирвинга Ленгмюра			
	k	$1/n$	R^2	$a_{\max}$, мг/г	$-H$, кДж/моль	$-G$, кДж/моль	R^2
МС	1,240	1,40	0,9163	0,400	21,35	17,18	0,9924
Кокосовый активный уголь	0,999	0,31	0,9689	0,032	20,88	21,92	0,8899
СКД-515	0,004	0,63	0,9812	0,028	20,38	30,50	0,9394

Анализ удельной поверхности и пористой структуры сорбционных материалов выполнили методом адсорбционной порометрии, основанной на физической адсорбции простых газов при температурах равных или близким температурам их кипения при атмосферном давлении (методом азотной порометрии). На рисунке 4 представлены изотермы адсорбции N_2 (77 K)

исходного сорбента и сорбента после адсорбции марганца. Изотермы адсорбции N_2 для образцов коксового активного угля и сорбционного материала СКД-515 имеют четкий тип I с практически отсутствующим гистерезисом типа H4 (классификация IUPAC). Следовательно, данные сорбционные материалы относятся к микропористым. Распределения пор по раз-

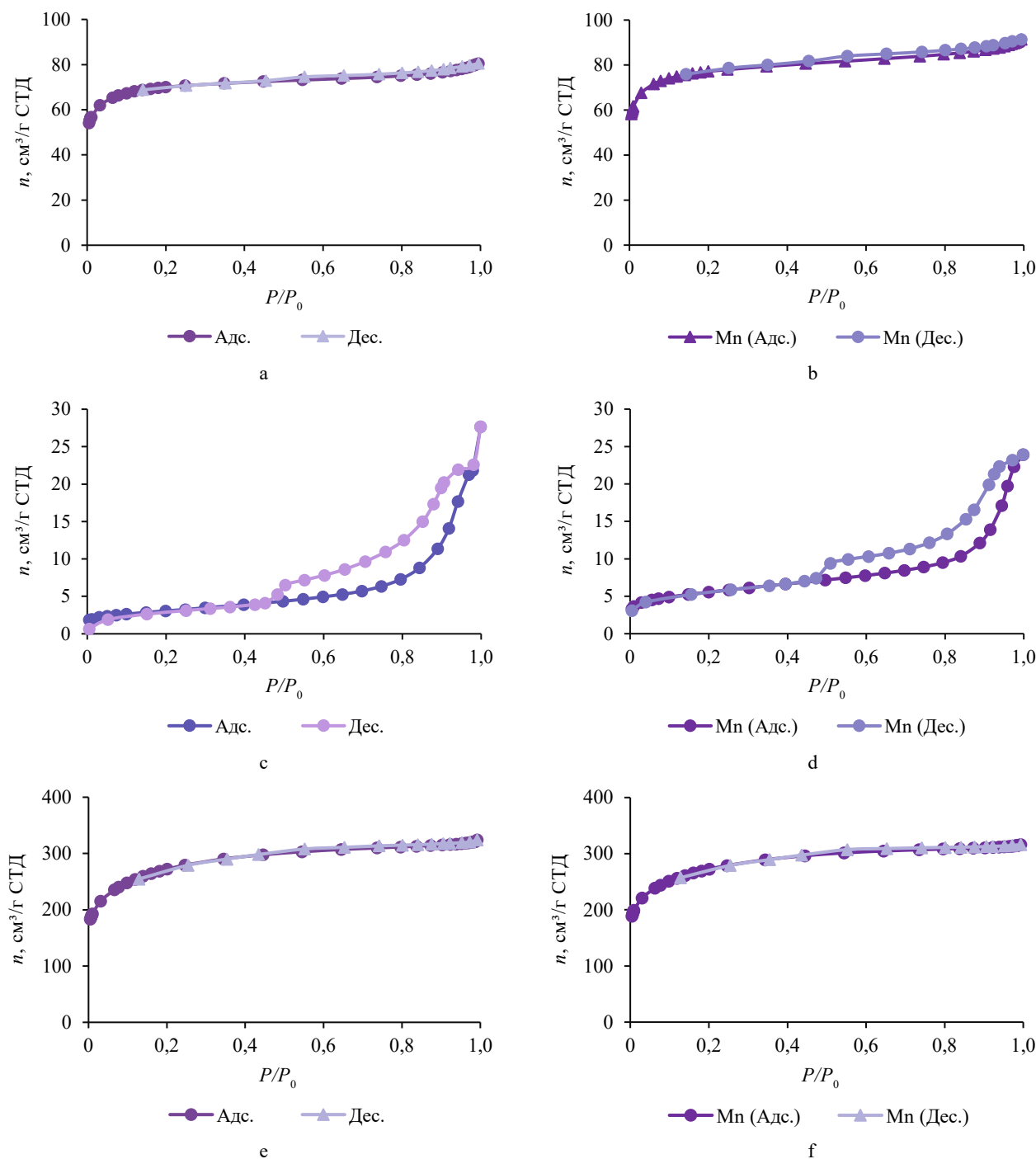


Рисунок 4. Изотермы адсорбции N_2 при 77 K на исходном и после адсорбции марганца коксовом активном угле (a, b); MC (c, d); СКД-515 (e, f)

Figure 4. Adsorption isotherms for N_2 at 77 K before and after manganese adsorption: coconut carbon (a, b); MS (c, d); and SKD-515 (e, f)

мерам, рассчитанные методом регуляризации на основе модели QSDFT для щелевидных пор в углях, показаны на рисунке 4.

Изотермы адсорбции сорбента МС можно отнести к типу II по классификации IUPAC, что характеризует материалы как мезопористые. Тип петли капиллярно-конденсационного гистерезиса соответ-

ствует H5. Обычно этот тип характерен для материалов с однородными слабо взаимосвязанными порами, имеющими перемычки (сужения-расширения). В данном случае наблюдается смыкание петель гистерезиса при $P/P_0 \sim 0,45$, что соответствует кавитационному испарению из пор размером менее 4,0 нм. На распределениях пор (рис. 5) можно наблюдать наличие

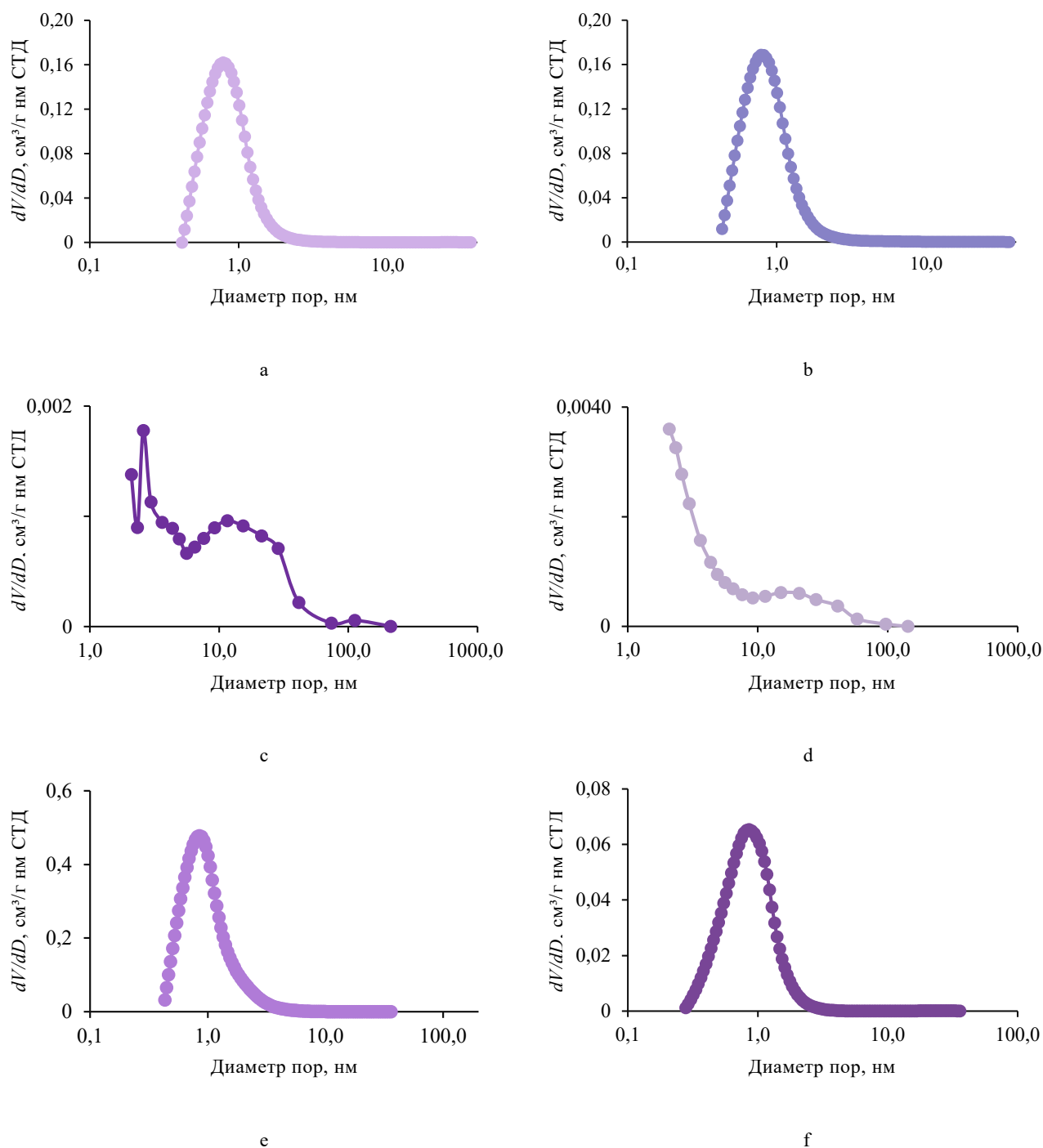


Рисунок 5. Диаметры пор по размерам на исходном и после адсорбции марганца кокосовом активном угле (a, b); МС (c, d); СКД-515 (e, f)

Figure 5. Pore diameters by size before and after manganese adsorption: coconut carbon (a, b); MS (c, d); and SKD-515 (e, f)

мезопор с характерным размером 15,0–20,0 нм. Предположительно, эти поры являются расширениями. Также в материалах присутствуют поры менее 6,0 нм, соответствующие

Все материалы характеризуются относительно широким распределением микропор в диапазоне 0,3–4,0 нм с максимумом около 0,7–0,9 нм. Текстульные характеристики образцов представлены в таблице 4.

Анализ пористой структуры сорбентов методами азотной порометрии (табл. 4) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 6–8) показал, что в результате адсорбции ионов марганца наблюдается незначительное изменение структурно-сорбционных параметров. По-видимому, в результате адсорбции

нарушается структура кремнекислородного каркаса сорбента МС, что приводит к изменению соотношения пор. Наблюдаемое незначительное увеличение удельной поверхности сорбента (на 6,4 %) и доли мезопор (на 10,7 %) возможно за счет формирования на поверхности сорбента рыхлой корки из оксидов металла.

Как исходные сорбционные материалы СКД-515 и КАУ, так и образцы после извлечения марганца относятся к микропористым. Отмечен рост величины удельной поверхности у КАУ на 6,5 %, у СКД-515 – на 1,5 % при элиминации ионов марганца, что, вероятно, обусловлено окислительными процессами в мезопорах. Снижение объема микропор у СКД-515 на 6,6 % позволяет предположить, что ионы, содержащиеся

Таблица 4. Текстульные характеристики по данным адсорбции N_2 и Ar

Table 4. Texture profile based on N_2 and Ar adsorption

Образец	a_s , m^2/g	$C_{БЭТ}$	$a_{мезо}$, m^2/g	$V_{микро}$, cm^3/g	$V_{сумм}$, cm^3/g
МС сорбент исходный	11,0	142,0	8,4	0,001	0,029
МС после адсорбции ионов марганца	11,7	247,0	9,3	0,005	0,028
СКД-515 сорбент исходный	983,0	307,0	62,0	0,435	0,496
СКД-515 после адсорбции ионов марганца	995,0	720,0	–	0,408	0,487
Кокосовый активный уголь исходный	275,0	482,0	14,0	0,105	0,121
Кокосовый активный уголь после адсорбции ионов марганца	295,0	496,5	23,0	0,113	0,138

Примечание: a_s – удельная поверхность, $C_{БЭТ}$ – энергетическая константа уравнения БЭТ.

Note: a_s – specific surface area, $C_{БЭТ}$ – energy constant in the Brunauer – Emmett – Teller equation.

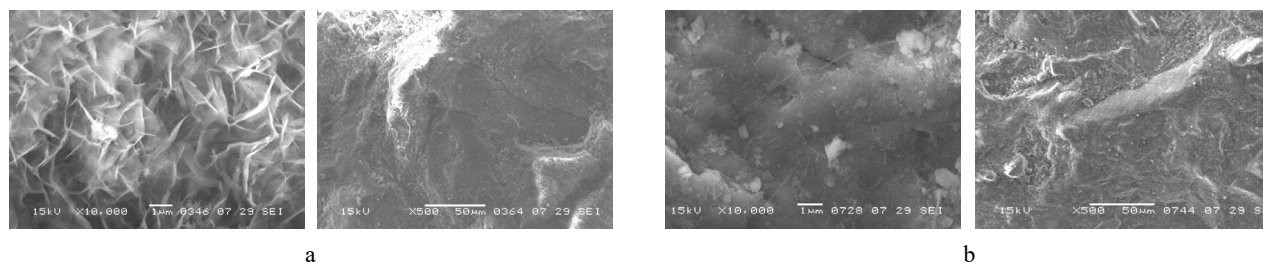


Рисунок 6. Изображения пористой структуры исходного (а) сорбционного материала МС и после извлечения марганца (б)

Figure 6. MS porous structure before (a) and after (b) manganese extraction

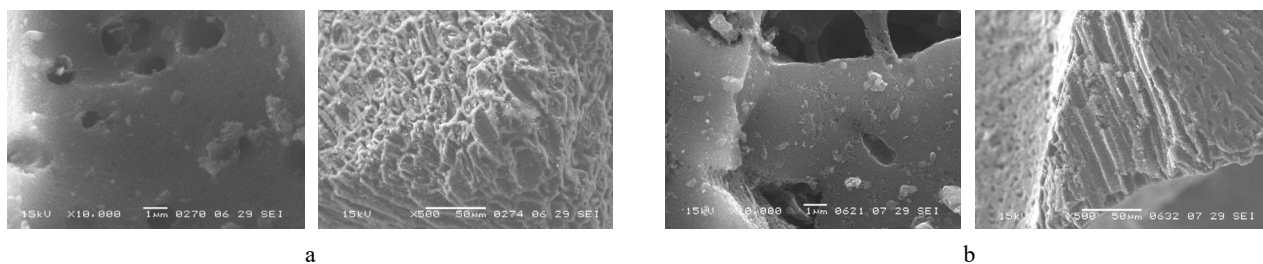


Рисунок 7. Изображения пористой структуры исходного (а) кокосового активного угля и после извлечения марганца (б)

Figure 7. Coconut carbon porous structure before (a) and after (b) manganese extraction

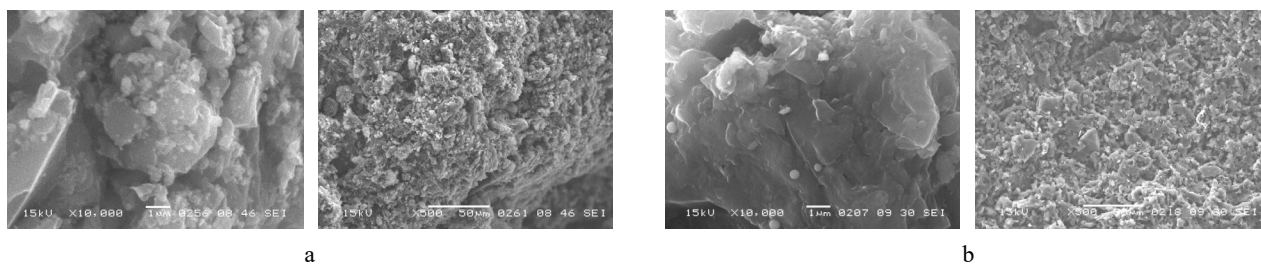


Рисунок 8. Изображения пористой структуры исходного (а) сорбционного материала СКД-515 и после извлечения марганца (b)

Figure 8. SKD-515 porous structure before (a) and after (b) manganese extraction

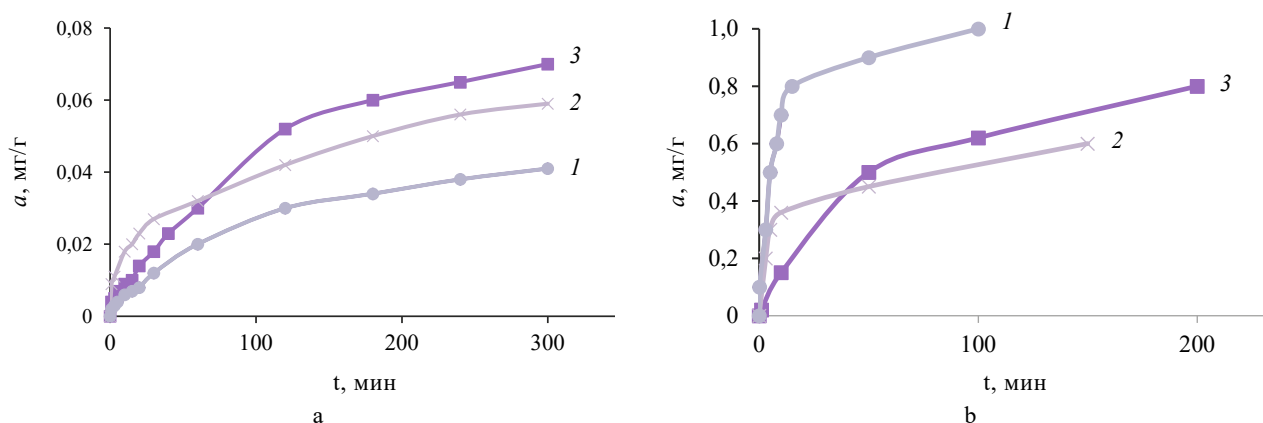


Рисунок 9. Кинетические кривые извлечения для сорбционных материалов СКД-515 (1), кокосовый активный уголь (2), МС (3): а) экспериментальные, б) теоретические

Figure 9. Kinetic extraction curves for SKD-515 (1), coconut carbon (2), and MS (3): a) experimental, b) theoretical

в водной среде, удерживаются в микропорах. Размер ионов соизмерим с размерами микропор, снижение амезо может быть связано с тем, что в мезопорах, в отличие от макропор, возможно протекание капиллярной конденсации.

Анализ изображений поверхности исследуемых сорбционных материалов с применением сканирующей электронной микроскопии показал крайнюю неравномерность структуры минерального сорбента МС и наличие дефектных участков в виде углублений. Можно предположить, что поры слабо взаимосвязаны, а также, что присутствуют пережки (сужения-расширения). Сорбенты СКД-515 и кокосовый активный уголь относят к микропористым.

Изображения поверхности исходных образцов сорбентов СКД-515 и КАУ с различным увеличением демонстрируют структуру с относительно широким распределением микропор. Удельная поверхность и объем микро- и мезопор после сорбции ионов марганца у сорбционного материала КАУ увеличивается. Возможно, это связано с каталитическим влиянием ионов марганца на развитие процесса окисления ароматических структур сорбционного материала в водной среде и открытием полостей пор.

Кинетические исследования выполнены для выявления лимитирующей стадии процесса извлечения марганца из водных растворов на исследуемых сорбционных материалах (рис. 9). Построены зависимости рассчитанных безразмерных кинетических параметров (T) от величины эмпирического времени протекания процесса (τ). Линейная графическая зависимость рассчитанной теоретически T от τ свидетельствует о процессе внешнего массопереноса до момента ее отклонения от прямой, то есть той точки, от которой наблюдается падение скорости внешнего массопереноса пропорционального градиенту.

Линейная зависимость установлена для сорбционного материала МС на протяжении 45 мин, для КАУ линейная зависимость составила 10 мин, для СКД-515 – до 20 мин. В данные промежутки времени кинетика извлечения лимитировалась внешнедиффузионным режимом кинетики сорбции, но со временем процесс извлечения в меньшей степени начинал подчиняться внешнему массопереносу и контроль над кинетикой процесса брал внутренний массоперенос.

По результатам кинетических исследований по тангенсу угла наклона линейной зависимости T от t рассчитаны коэффициенты внешнего массопереноса

системы сорбент – вода – марганец для МС – 0,093; СКД-515 – 1,120; кокосовый активный уголь – 0,087.

Полученные результаты позволяют ожидать высокую скорость и эффективность деконтаминации ионов марганца при фильтрации через неподвижный слой сорбента.

Для снижения начальной концентрации ионов меди в сточных, поверхностных и подземных водах до норм ПДК рыбхоз на этапе моделирования работы сорбционной колонны с неподвижным слоем материала в динамических условиях варьировали диаметр колонны, высоту слоя загрузки, скорость потока, исходную концентрацию ионов марганца. Цикл сорбция-десорбция повторяли 5 раз. Для адсорбции ионов марганца применяли лабораторную установку, представленную на рисунке 10.

Через экспериментальную установку пропускали модельный раствор, содержащий ионы марганца с концентрацией $0,2 \text{ мг/дм}^3$ (20 ПДК) со скоростью 1–5 м/ч, объем 100 л. Предварительно раствор поступал в сосуд Е1 и затем насосом перекачивался в колонну. Скорость подачи раствора контролировали кранами. Элюат, выходящий из колонны, анализировали на наличие ионов марганца.

Экспериментальные данные показали, что степень очистки в динамических условиях снижается. Для сорбционного материала МС на втором цикле снижение составило 17 %, а к концу 5 цикла упало до 40 % (рис. 11). Итоговая степень очистки для МС равна 87 %. Для кокосового активного угля наблюдалось снижение с 45 до 10 %. Для сорбента СКД-515 отмечено снижение с 34 до 16 % с 1 по 5 цикл.

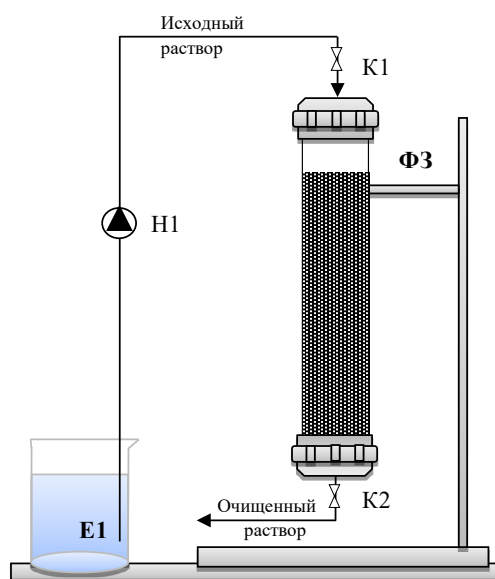


Рисунок 10. Принципиальная схема лабораторной установки сорбционной очистки

Figure 10. Laboratory sorption installation

Для рекомендации конструктивных характеристик и параметров деконтаминации предлагаемой сорбционной колонны ключевое значение имеет этап математического моделирования на основе теории адсорбционных процессов. В основе выбора адекватной математической модели лежит конвергентность сорбционных кривых, которые получены экспериментально и расчетным путем с применением фундаментальных уравнений внешнEDIффузионной динамики.

На рисунке 12 представлены экспериментальные и расчетные выходные кривые, полученные с применением фундаментальных уравнений внешнEDIффузионной динамики адсорбции для системы марганец – вода – сорбционный материал. Эти кривые отличаются

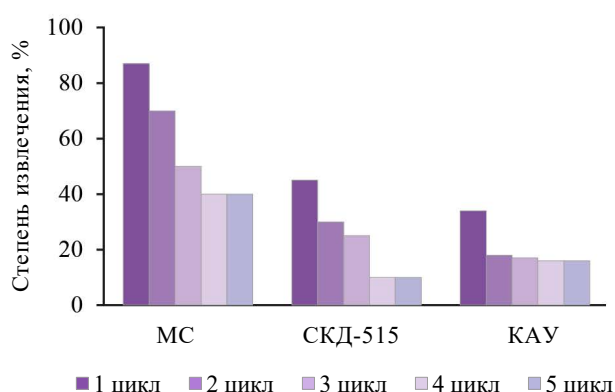


Рисунок 11. Степень извлечения марганца из раствора различными сорбционными материалами

Figure 11. Removal of manganese ions by different sorbents

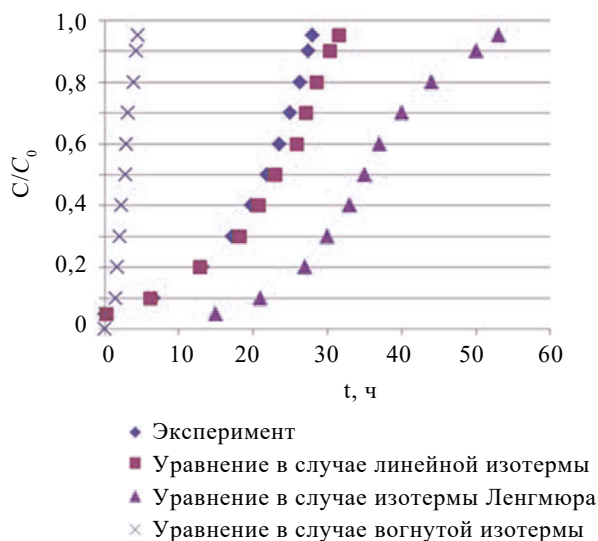


Рисунок 12. Выходные динамические кривые адсорбции системы марганец – вода – сорбционный материал МС при высоте слоя 0,1 м и скорости потока 3 м/ч

Figure 12. Output dynamic adsorption curves for manganese – water – MS: layer height = 0.1 m, flow rate = 3 m/h

Таблица 5. Динамические характеристики адсорбционной деконтаминации ионов марганца

Table 5. Manganese removal dynamics

Длина адсорбционного слоя, м	Скорость фильтрования, м/ч	Длина неиспользованного слоя, м	Коэффициент защитного действия	Продолжительность работы неподвижного слоя до проскока, сутки	Количество воды, очищенной до проскока, м ³
1	1	0,0498	1660,20	1497,813	3185,22
1	2	0,0588	1084,33	958,75	6370,55
1	3	0,0651	630,86	582,90	9555,25
2	1	0,0600	1660,20	3055,40	6368,33
2	2	0,0770	1084,33	2088,57	12736,66
2	3	0,0890	630,86	1208,66	19105,50
3	1	0,0661	1660,20	4599,64	9433,33
3	2	0,0835	1084,33	3120,40	18866,66
3	3	0,1121	630,86	1705,12	28300,60

Таблица 6. Удельная стоимость очистки сточных вод от ионов марганца сорбционными материалами

Table 6. Specific cost of manganese sorption wastewater treatment

Показатель \ Сорбент	МС	Кокосовый активный уголь	СКД-515
Количество очищенной воды (до уровня ПДК), м ³	6300	5950	5470
Удельная стоимость очистки стоков, руб./м ³	84	184	166
Стоимость загрузки (лабораторная установка), руб.	54	112	94

высокой степенью сходимости, что дает возможность оптимизировать параметры адсорбционной колонны, а также режима непрерывной очистки без трудоемких эмпирических исследований. В таблице 5 приведены рассчитанные динамические характеристики процесса адсорбционной деконтаминации ионов марганца при разных параметрах колонны и варьирующихся режимах работы.

Расчет экономической эффективности позволил установить, что для элиминации сточных, поверхностных и подземных вод от ионов марганца наиболее целесообразно использовать сорбционный материал МС, изготовленный на основе силикатов щелочных и щелочноземельных металлов. МС является наиболее перспективным материалом нового поколения, эффективным и экономически доступным. Удельная стоимость элиминации от ионов марганца 1 м³ сточных вод сорбционными материалами представлена в таблице 6.

Для предприятий расчет платы за сброс загрязняющего вещества (например, марганца) в составе сточных вод, превышающего установленные нормативы ($P_{\text{норм.сост.}}$, руб.), в Российской Федерации вычисляется по формуле:

$$P_{\text{норм.сост.}} = 2 \times T \times Q_{\text{пр1}} \quad (8)$$

где T – тариф на водоотведение, действующий для абонента, без учета налога на добавленную стоимость, учитываемого дополнительно, руб./м³; $Q_{\text{пр1}}$ – объем сточных вод, отведенных с объекта (предприятия), м³.

К примеру, для небольшого предприятия, объем сточных вод которого составил 200 000 м³, при среднем тарифе на водоотведение по Кемеровской области 19,61 руб./т (по состоянию на 2025 г.):

$$P_{\text{норм.сост.}} = 2 \times 19,61 \times 200\,000 = 7,844 \text{ млн руб.} \quad (9)$$

Расчитан экономический эффект от применения рекомендованного сорбционного материала МС в качестве загрузки при отсутствии превышений установленных нормативов. Он составит 7,844 млн руб., что является чистым экономическим эффектом (предотвращенным экологическим ущербом).

Выводы

Анализ пористой структуры сорбентов методами азотной порометрии и сканирующей электронной микроскопии показал, что исходный сорбент и его образцы после адсорбции марганца на основе СКД-515 и кокосового активного угля являются микропористыми без заметного вклада мезопор, МС относится к мезопористым материалам. В результате адсорбции ионов марганца наблюдается незначительное изменение структурно-сорбционных параметров: нарушается структура кремнекислородного каркаса сорбента МС, что приводит к изменению соотношения пор; удельная поверхность КАУ возрастает в связи с каталитическим влиянием ионов марганца на развитие окисления ароматических структур сорбента в водной среде.

Комплексное исследование процесса адсорбции ионов марганца в статических, кинетических и дина-

мических условиях показало высокую поглотительную способность сорбционных материалов по отношению к ионам марганца, а также позволило расположить их по степени извлечения тяжелого металла в ряд: МС > кокосовый активный уголь > СКД-515.

Для сорбционного материала на основе силикатов щелочных и щелочноземельных металлов МС адсорбция марганца преимущественно протекает в микропорах, для сорбента кокосового активного угля (на основе скорлупы кокоса) и углеродистого сорбента СКД-515 – в мезопорах. По результатам комплексного исследования процесса адсорбции ионов марганца в статических, кинетических и динамических условиях для практического применения при очистке сточных вод и водоподготовке сорбционный материал МС может быть рекомендован в связи с низкой стоимостью и высокой эффективностью.

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в подготовке и написании статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии потенциальных конфликтов интересов в отношении исследования, авторства и / или публикации данной статьи.

Contribution

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

Conflict of interest

The authors declared no potential conflict of interest regarding the research, authorship, and / or publication of this article.

Список литературы / References

1. Шестова Г. В., Иванова Т. М., Ливанов Г. А., Сизова К. В. Токсические эффекты марганца как фактор риска для здоровья населения. Медицина экстремальных ситуаций. 2014. № 4. С. 59–65. [Shestova GV, Ivanova TM, Livanov GA, Sizova KV. Manganese toxic properties and manganese toxicity as a threat to public health. Medicine of extreme situations. 2014; (4):59–65. (In Russ.)] <https://elibrary.ru/TCUVMF>
2. Огрызкова О. С., Эйрих А. Н., Серых Т. Г., Дрюпина Е. Ю., Усков Т. Н. и др. Сезонные изменения содержания марганца в воде Новосибирского водохранилища. Известия Алтайского государственного университета. 2014. № 3–2. С. 176–180. [Ogryzkova OS, Eirikh AN, Serykh TG, Dryupina EYu, Uskov TN, et al. Manganese content seasonal dynamics in the water of Novosibirsk reservoir. Izvestiya of Altai State University Journal. 2014;(3–2):176–180. (In Russ.)] [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)3.2-31](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)3.2-31)
3. Ivanova S, Vesnina A, Fotina N, Prosekov A. An overview of carbon footprint of coal mining to curtail greenhouse gas emissions. Sustainability. 2022;14(22):15135. <https://doi.org/10.3390/su142215135>
4. Шакирова В. В., Садомцева О. С., Кошкин Е. М., Кожина А. Д. Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах. Естественные науки. 2016. № 4. С. 118–124. [Shakirova VV, Sadomtseva OS, Koshkin EM, Kozhina AD. Research of processes of sorption of some ions of heavy metals on natural materials. Natural Sciences. 2016;(4):118–124. (In Russ.)] <https://elibrary.ru/XVNHKZ>
5. Saranya A, Sasikala S, Muthuraman G. Removal of manganese from ground/ Drinking water at south madras using natural adsorbents. International Journal of Recent Scientific Research. 2017;8(6):17867–17876.
6. Suhendrayatna, Zaki M, Delima Habdani Harahap A, Verantika F. Adsorption of Manganese (II) ion in the water phase by citric acid activated carbon of rice husk. Proceedings of MICoMS. 2017;(1):547–554. <https://doi.org/10.1108/S2516-2853201801>
7. Осинцева М. А., Дюкова Е. А., Ульянова Е. Г., Осинцев А. М. Изучение способности аккумуляции тяжелых металлов растениями в процессе рекультивации отвала угольного разреза. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 4. С. 897–908. [Osintseva MA, Dyukova EA, Ulyanova EG, Osintsev AM. Heavy metals accumulation in plants during coal mine reclamation. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(4):897–908. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-4-2551>
8. Tran TN, Kim D-G, Ko S-O. Adsorption mechanisms of manganese (II) ions onto acid-treated activated carbon. KSCE Journal of Civil Engineering. 2018;22(10):3772–3782. <https://doi.org/10.1007/s12205-018-1334-6>
9. Yang X, Wan Y, Zheng Y, He F, Yu Z, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. Chemical Engineering Journal. 2019;366:608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
10. Dong L, Liu W, Jiang R, Wang Z. Study on the adsorption mechanism of activated carbon removing low concentrations of heavy metal. Desalination and Water Treatment. 2016;57(17):7812–7822. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1100140>
11. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году. Проект Государственного доклада. – М.: Минприроды России; ООО «Интеллектуальная аналитика»; ФГБУ «Дирекция НТП»; Фонд экологического мониторинга и международного технологического сотрудничества, 2024. – 707 с. [On the State and Environmental Protection in the Russian Federation in 2023. Draft National Report. – Moscow: Ministry of Natural Resources and Environment of Russia; LLC "Intellectual Analytics"; Federal State Budgetary Institution "Directorate for Innovative Technologies"; Environmental Monitoring and International Technological Cooperation Fund, 2024. – 707 p. (In Russ.)]

12. Бибанаева С. А., Скачков В. М. Сорбция тяжелых металлов из водных растворов синтетическими цеолитами. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. № 15. С. 924–929. [Bibanaeva SA, Skachkov VM. Sorption of heavy metals from aqueous solutions with synthetic zeolites. Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2023;(15):924–929. (In Russ.)] <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.924>
13. 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. [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.)] <https://elibrary.ru/ZEKOVN>
14. Иванова Л. А., Тимошук И. В., Горелкина А. К., Михайлова Е. С., Голубева Н. С. и др. Выбор сорбента для элиминации ионов железа из сточных и природных вод. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 2. С. 398–411. [Ivanova LA, Timoshchuk IV, Gorelkina AK, Mikhaylova ES, Golubeva NS, *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>
15. 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. 2022;102(2):342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
16. Rada AO, Kuznetsov AD. Digital inventory of agricultural land plots in the Kemerovo Region. Foods and Raw Materials. 2022;10(2):206–215. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2022-2-529>
17. Гончиков В. Ч., Губайдулина Т. А., Каминская О. В., Апкармян А. С. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода. Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 3. С. 37–40. [Gonchikov VCh, Gubaidulina TA, Kaminskaya OV, Apkarian AS. Sorption materials for iron, manganese, and hydrogen sulfide removal from water. Bulletin of Tomsk Polytechnic University. 2012;320(3):37–40. (In Russ.)] <https://elibrary.ru/OXJTBN>
18. 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>
19. Du X, Yang W, Liu Y, Zhang W, Wang Z, *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;252:117492. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117492>
20. Du X, Liu G, Qu F, Li K, Shao S, *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>
21. Просеков А. Ю., Тимошук И. В., Горелкина А. К., Михайлова Е. С., Голубева Н. С. и др. Сравнительная оценка содержания загрязняющих примесей в карьерных сточных водах угольных предприятий Кузбасса. Уголь. 2023. № 4. С. 69–73 [Prosekov AYU, Timoshchuk IV, Gorelkina AK, Mikhailova ES, Golubeva NS, *et al.* Comparative assessment of the content of pollutants in quarry wastewater of Kuzbass coal enterprises. Ugol'. 2023;(4):69–73. (In Russ.)] <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2023-4-69-73>
22. Timoshchuk IV. Technology of afterpurification of drinking water from organic contaminants in production of food-stuff. Foods and Raw Materials. 2016;4(1):61–69. <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-61-69>
23. Михайлова Е. С., Горелкина А. К., Тимошук И. В., Семенова С. А. Исследование динамики извлечения катионов металлов алюмосиликатами. Уголь. 2024. № S11. С. 53–57. [Mikhaylova ES, Gorelkina AK, Timoshchuk IV, Semenova SA. Investigation of aluminosilicate metal cations extraction dynamics. Ugol'. 2024;(S11):53–57. (In Russ.)] <http://doi.org/10.18796/0041-5790-2024-11S-53-57>
24. Parfitt G, Rochester C. Adsorption from solution at the solid-liquid interface. London, NY: Academic Press; 1983. 416 p.
25. Mel'gunov MS, Ayupov AB. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. Microporous and Mesoporous Materials. 2017;243:147–153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.019>
26. Федоткин И. М., Когановский А. М., Рода И. Г., Марутовский Р. М. Об определении коэффициента внешнего массообмена и адсорбции из растворов. Физическая химия. 1974. Т. 48. № 2. С. 473–475. [Fedotkin IM, Koganovsky AM, Roda IG, Marutovsky RM. Determining external mass transfer and adsorption coefficients in solutions. Physical chemistry. 1974;48(2):473–475. (In Russ.)]