



УДК 504.06, 622.7, 628.31

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>

Научная статья

Research article



Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов углеродным сорбентом с электромагнитной обработкой (на примере шахтных вод)

А. С. Смоляниченко , Е. В. ЯковлеваДонской государственный технический университет
Россия, 344003, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1 arpis-2006@mail.ru

Аннотация. Загрязненная шахтная вода с большим количеством солей делает непригодными для хозяйственно-питьевых нужд подземные и поверхностные источники воды. В связи с необходимостью огромных затрат на очистку высокоминерализованных вод и недостаточной разработанностью дешевых технологий обезвреживания крупных объемов попытки очистить сбрасываемые или стекающие шахтные воды до безопасного уровня оказываются практически безрезультатными. В данной работе предложено одно из решений этой проблемы – сорбция растворенных в воде веществ на углерод-содержащем сорбенте, полученном из отходов производств. В качестве сорбционного углеродного материала применен биоуголь из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы). Для наиболее эффективного действия сорбента выбран способ его подготовки электромагнитным методом в установке активации процессов, что позволило повысить содержание углерода в сорбенте с 43,3 до 78,5 % по сравнению с исходным биоуглем, снизить концентрации в нем примесей, а также измельчить его до 1–50 нм с образованием мезопор (средний диаметр по десорбции – 167 Å) и микропор (4,92 Å), тем самым улучшив однородность состава. Подтверждена эффективность полученного сорбента при обработке им сточных вод шахты им. Кирова (г. Новошахтинск, Ростовская обл.) в лабораторных условиях, в частности достигнуто снижение количества растворенных ионов тяжелых металлов – железа, цинка, марганца, на 89, 84 и 26 % соответственно. Рекомендована двухступенчатая сорбционная обработка шахтной воды: (1) сорбция в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой дозой 0,5 г/дм³; (2) последующая реагентная обработка полученной суспензии СКФ-180 дозой 1,0 мг/дм³, ввод перманганата калия с целью удаления содержащегося марганца, затем отстаивание в течение 30 мин в отстойных сооружениях и доочистка фильтрованием через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из рисовой соломы.

Ключевые слова: шахтные сточные воды, загрязнение водоемов, сорбция в статических условиях, сорбция в динамических условиях, отходы производств, плодовые оболочки зерен риса (рисовая солома), электромагнитная обработка, установка активации процессов

Благодарности: Исследования проведены за счет средств Фонда содействия инновациям (РФ). Выражаем благодарность руководству Фонда за финансовую поддержку научных изысканий и возможность публикации полученных результатов.

Для цитирования: Смоляниченко А.С., Яковлева Е.В. Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов углеродным сорбентом с электромагнитной обработкой (на примере шахтных вод). *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):35–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>

Removal of heavy metal ions from industrial (mining) wastewater using electromagnetically activated carbonaceous sorbent

A. S. Smolyanichenko , E. V. Yakovleva

Don State Technical University

1 Gagarin Sqr., Rostov Region, Rostov-on-Don 344003, Russia

 arpis-2006@mail.ru

Abstract. Mining wastewater, characterized by elevated salt levels, necessitates effective treatment to prevent contamination of underground and surface water. Traditional methods for treating large volumes of mining wastewater with high total dissolved solids are expensive, and cost-effective alternatives are limited. In this study, we propose a solution to this challenge: the sorption of dissolved substances using a carbonaceous sorbent derived from waste, specifically rice husk biochar. To enhance the sorbent's efficiency, we subjected it to electromagnetic activation, resulting in increased carbon content (from 43.3 to 78.5 % compared to the initial biochar), reduced impurities, and particle size reduction to the nanoscale (1–50 nm) with the formation of mesopores (mean diameter from the adsorption isotherm is 167 Å) and micropores (4.92 Å). This process contributes to improved compositional homogeneity. The effectiveness of the proposed sorbent was validated through the treatment of wastewater from Kirov Mine (Novoshakhtinsk, Rostov Region) under laboratory conditions. The removal rates for dissolved heavy metal ions (iron, zinc, manganese) were found to be 89, 84 and 26 %, respectively. A recommended two-stage sorption treatment involves: (1) static sorption using electromagnetically treated rice husk biochar at a concentration of 0.5 g/dm³; (2) subsequent reagent treatment of the suspension (SKiF-180 reagent, 1.0 mg/dm³), addition of potassium permanganate for manganese removal, settling for 30 min, and non-pressure filtration with a rice husk biochar filter.

Keywords: mining wastewater, water pollution, static sorption, dynamic sorption, industrial waste, rice husk, electromagnetic treatment, activator

Acknowledgements: This study was supported by the Innovation Promotion Fund (Russia). We express our gratitude to the Fund management for their financial support of the research and publication endeavors.

For citation: Smolyanichenko A.S., Yakovleva E.V. Removal of heavy metal ions from industrial (mining) wastewater using electromagnetically activated carbonaceous sorbent. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):35–44.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>

Введение

Как известно, сброс концентрированных шахтных вод представляет собой существенную угрозу объектам окружающей природной среды ввиду значительного содержания ионов тяжелых металлов (железа, марганца, цинка, никеля и др.), а также высокой степени минерализации (5,0–15,0 г/дм³) [1; 2].

В подземных водах ионы тяжелых металлов, таких как железо и марганец, находятся в растворимых соединениях Fe²⁺ и Mn(II). Стандартами и санитарными нормами Российской Федерации установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в питьевой воде железа – 0,3 мг/дм³, марганца – 0,1 мг/дм³ [3; 4].

Следует представлять, что очистка шахтных вод – это комплекс технологических мероприятий, на первой стадии которых применяются механические методы, такие как процеживание, осветление, фильтрование, выделение твердой фазы под действием центробежных сил. На следующей стадии используются химические (коагулирование, флокулирование, сорбция, нейтрализация, обезвреживание, обеззараживание), физические (ультразвуковое и магнитное воз-

действия, а также облучение ультрафиолетом) и биологические методы очистки воды [5; 6]. Обязательной стадией очистки шахтных и карьерных вод является их обеззараживание перед сбросом в водные объекты различными химическими (озонирование) и физическими (УФ-обработка) способами [7–9].

В связи с вышеизложенным в статье предложен сорбционный метод удаления растворенных в воде ионов тяжелых металлов на углеродсодержащем сорбенте, полученном из отходов производств агропромышленного комплекса, с электромагнитной обработкой для последующего включения в состав технологической схемы очистки шахтных вод.

Материалы и методы исследования

В качестве сорбционного углеродного материала был выбран биоуголь, полученный из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы). Его получали путем карбонизации исходных оболочек зерен риса в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 30 мин с предварительной промывкой и подвергали обработке в установке активации процессов (УАП)

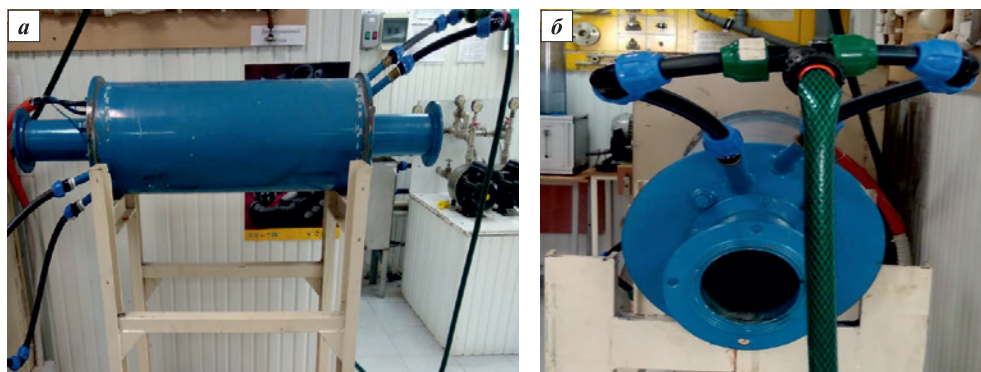


Рис. 1. Установка активации процессов

a – общий вид, *б* – рабочий корпус

Fig. 1. The activator

a – general view, *б* – body

(рис. 1). Навеску биоугля размешивали в дистиллированной воде, помещали в немагнитный цилиндр с ферромагнитными частицами массой $m = 200$ г и подвергали воздействию вращающегося электромагнитного поля в течение 30 с в УАП, после чего просушивали в сушильном шкафу 4 ч при $t = 105$ °С (рис. 2).

Вращающиеся в электромагнитном поле ферромагнитные частицы создают магнитострикционный

эффект, приводящий к восстановлению оксидов на поверхности частиц обрабатываемого материала. Такой способ позволил повысить содержание углерода в сорбенте с 43,3 до 78,5 % по сравнению с исходным биоуглем, а также снизить в нем содержание примесей, в том числе кремния (с 8,2 до 2,1 %), (табл. 1).

Очевидно, что изменение химического состава биоугля такого рода происходит под воздействием

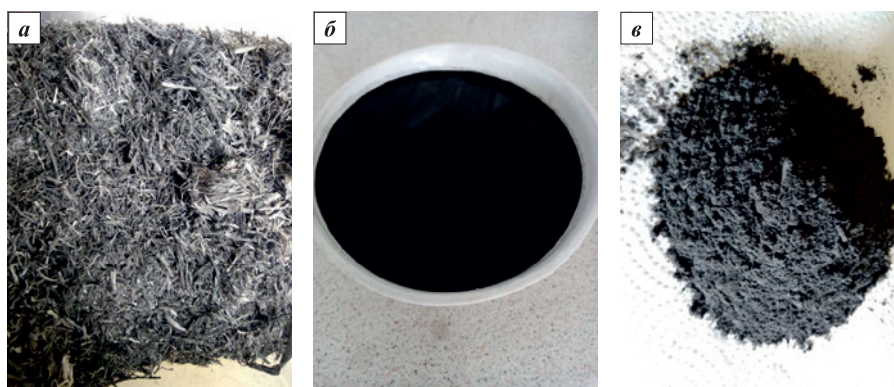


Рис. 2. Внешний вид сорбента на разных стадиях подготовки

a – после карбонизации исходных плодовых оболочек зерен риса в муфельной печи при $t = 600$ °С;*б* – после обработки в УАП; *в* – после просушивания в сушильном шкафу при $t = 105$ °С

Fig. 2. The sorbent at each stage of preparation

a – after carbonization of the initial fruit shells of rice grains in a muffle furnace at $t = 600$ °С;*б* – after processing in the PAU; *в* – after drying in an oven at $t = 105$ °С

Таблица 1. Химический состав полученных образцов биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой и без нее

Table 1. Chemical composition of rice husk biochar samples with and without electromagnetic activation

Образец сорбента	Содержание, мас. %									
	C	O	Si	K	Ca	Mg	Na	Cl	Fe	Al
Исходный	43,3	42,5	8,2	1,0	1,1	0,9	0,4	0,1	–	2,7
После электромагнитной обработки	78,5	18,5	2,1	0,5	0,1	0,1	0,1	–	0,1	–

комплекса процессов, протекающих при активации в УАП. Можно предположить, что изменение количественного состава углерода связано с разрывом межмолекулярных связей при обработке в УАП [10]. Кроме того, SiO_2 при взаимодействии с ферромагнитными частицами образует химические соединения с их поверхностным слоем, в результате чего происходит снижение содержания кремния [11]. Также активация позволяет измельчить сорбент до наноразмеров (1–50 нм) с образованием мезопор (средний диаметр по десорбции – 167 Å) и микропор (4,92 Å), тем самым повысив однородность состава. Таким образом была осуществлена подготовка углеродного сорбента, эффективность которого была проверена при обработке шахтных сточных вод в лабораторных условиях.

Показатели качества исходного образца биоугля из плодовых оболочек зерен риса и после электромагнитной обработки приведены в табл. 1.

Проведен термогравиметрический анализ (ТГА) приготовленного сорбента. Результаты приведены ниже:

Зольность, %	35,8
Содержание влаги, %	Не обнаружено
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	7,45
Относительный объем пор диаметром до 900 Å, $\text{см}^3/\text{г}$	0,034
Средний диаметр мезопор по десорбции, Å	196
Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0026
Средний диаметр микропор, Å	4,08
Адсорбционная активность по йоду, %	24
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, %	Отсутствует

Образец сорбента после обработки на УАП был предварительно прокален при $t = 450^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. При этом он сменил цвет с черного на коричневый и несколько уменьшился в объеме. Потеря 0,7 % к моменту нагрева до 450°C может свидетельствовать о небольшом количестве влаги, набранной за время подготовки пробы к анализу. Поскольку для термического анализа необходимо очень маленькое количество пробы (менее 20 мг), даже незначительный набор влаги из воздуха при ее подготовке мог оказать некоторое воздействие на результат. Далее при нагревании до 500°C прокаленный образец практически не потерял массу. В интервале $t = 500\div 688^\circ\text{C}$ убыль массы составила около 3,3 %, что сопровождалось сигналом эндотермического эффекта на кривой ДСК (рис. 3).

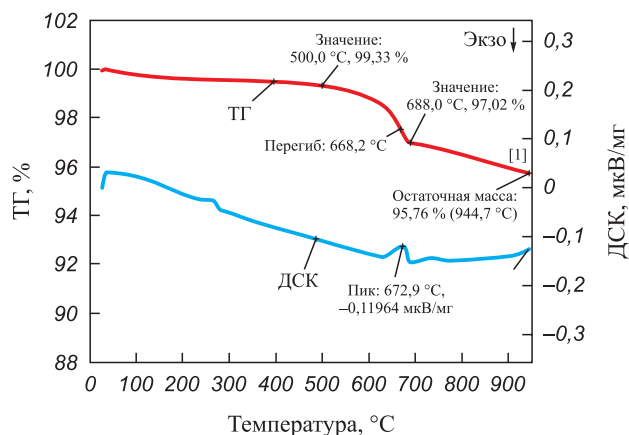


Рис. 3. Дериватограмма термогравиметрического анализа образца 1 приготовленного сорбента

Fig. 3. TGA derivatogram of the sorbent sample 1

Вероятно, природа процесса схожа с превращениями, протекающими при $t = 620\div 685^\circ\text{C}$: высвобождение химически связанной влаги, а также некоторого количества органических летучих веществ. При дальнейшем нагреве до 950°C образец продолжал терять массу с более низкой скоростью, и остаточное ее значение при 950°C составило 95,76 %. При этом сигнал ТГ также не вышел на стационарный уровень, что свидетельствует о продолжении процесса разложения образца.

Нижеприведенные исследования осуществлялись на сточных водах шахты им. Кирова (г. Новошахтинск, Ростовская обл.). Всего из шахты откачивается около 40 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ и подается на очистку от взвешенных веществ на первичный отстойник. Вода после отстаивания не удовлетворяет требованиям к сбросу в водоемы, в связи с чем за превышение ПДК вводятся экологические санкции.

В табл. 2 приведен пример состава шахтных вод после водоочистки на имеющихся очистных сооружениях, не удовлетворяющего нормативным документам [12; 13].

Исследования по снижению концентрации растворенных ионов тяжелых металлов (железа, марганца, меди и цинка) проводились в лабораторных условиях в статическом и динамическом режимах. Статические условия подразумевают, что частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, т.е. движется вместе с ней. В динамических же условиях она перемещается относительно сорбента, т.е. поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой фазе, которая фильтруется через слой сорбента.

Режим 1. Сорбция в статических условиях:

– внесение в исходные шахтные сточные воды биоугля из плодовых оболочек зерен риса после электромагнитной обработки, варьируя его количество (0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и $1,0 \text{ г/дм}^3$), перемешива-

Таблица 2. Состав шахтных вод до и после существующей водоочистки

Table 2. Composition of mine wastewater before and after treatment at the existing water treatment plant

Шахтная вода	Концентрации загрязняющих веществ, мг/дм ³									pH	Жесткость общая, мг-экв/л
	Взвешенные вещества	Растворенный кислород	Хлорид-ионы	Сульфат-ионы	Железо общее	Ионы Ca ²⁺	Ионы Mg(II)	БПК ₅	Нефтепродукты		
Исходная	52	11,58	443	2805	3,5	386	320	17,5	0,06	7,7	40,1
После очистки	28	10,63	252	2641	0,95	362	309	2,5	0,04	7,9	40,1
Требования нормативных документов*	0,75	4,0	350	500	0,3	3,5	20	20	0,3	6,5–8,5	–

* Нормируемые значения для рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест [12; 13].

ние на флокуляторе с частотой вращения 45 об/мин в течение 30 мин;

– обработка полученной суспензии реагентом СКФ-180 (смесь коагулянта полиоксихлорида алюминия и катионного флокулянта полидиаллилдиметиламмония хлорида (полиДАДМАХ)) в количестве 1,0 мг/дм³ в режиме перемешивания 2 мин с частотой вращения 200 об/мин и 10 мин при 45 об/мин;

– отстаивание обрабатываемой воды в течение 30 мин для осуществления процесса коагуляции;

– фильтрование через напорный фильтр с кварцевой загрузкой.

Режим 2. Сорбция в динамических условиях (фильтрование):

– обработка исходной воды реагентом СКФ-180 (1,0 мг/дм³) в режиме перемешивания 2 мин с частотой вращения 200 об/мин и 10 мин при 45 об/мин;

– отстаивание обрабатываемой воды в течение 30 мин для осуществления процесса коагуляции;

– фильтрование через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из плодовых оболочек зерен риса фракцией 1–3 мм.

Полученные результаты и их обсуждение

Для всех отобранных в ходе испытаний проб шахтных вод был проведен химический анализ аккредитованной лабораторией на следующие показатели согласно природоохранным нормативным документам на методику испытаний: железо общее (ПНД Ф 14.1:2:4.50-96), марганец (ПНД Ф 14.1:2.61-96), медь (ПНД Ф 14.1:2:4.48-96), цинк (ПНД Ф 14.1:2:4.60-96). В качестве средства измерения был применен спектрофотометр UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США).

Концентрации указанных химических элементов в обрабатываемых шахтных водах при сорбции в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса (режим 1) приведены в табл. 3. Снижение концентрации ионов железа на 44–89 % наблюдается в обработанных водах по сравнению с исходными сточными водами с достижением максимальной эффективности при дозе сорбента 0,5 г/дм³. При этом также зафиксировано наибольшее снижение содержания ионов цинка (на 84 %) до 0,059 мг/дм³. Незначительное (на 4–26 %) падение концентрации ионов марганца произошло при введении 0,3, 0,7 и 1,0 г/дм³ сорбента, однако в остальных случаях зафиксировано их увеличение. В связи с этим рекомендуется произвести окисление марганца перманганатом калия. Для удаления 1,0 мг Mn(II) потребуется 1,88 мг KMnO₄. Концентрация ионов меди в исходной воде находилась ниже нормативной, поэтому оценка эффективности их удаления из воды неинформативна.

Для визуальной оценки зависимости концентрации контролируемых химических элементов (железа, марганца, цинка и меди) от количества применяемого сорбента (биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой) построены графики, приведенные на рис. 4.

В ходе проведения эксперимента контролировались показания:

– окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), являющегося мерой способности химического вещества присоединять электроны (восстанавливаться);

– общей минерализации (количества растворенных в воде солей) – анализатора качества воды TDS 3 WATER TEST и pH среды.

Полученные результаты измерений сведены в табл. 4 и отражены на рис. 5.

Таблица 3. Результаты испытаний обработки шахтных сточных вод в режиме 1

Table 3. Results of mining wastewater treatment under Condition 1

Показатель	Исходная шахтная вода	Шахтная вода после обработки сорбентом, г/дм ³ (Эффективность обработки, %)					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Железо общее, мг/дм ³	36,47 ± 3,65	22,82 ± 2,28 (37 %)	20,34 ± 2,03 (44 %)	18,88 ± 1,89 (48 %)	3,99 ± 0,60 (98 %)	17,92 ± 1,79 (51 %)	11,46 ± 1,715 (69 %)
Марганец, мг/дм ³	5,619 ± 1,124	5,288 ± 1,058 (6 %)	7,356 ± 1,471 (–)	4,150 ± 0,83 (26 %)	6,047 ± 1,209 (–)	4,321 ± 0,864 (23 %)	5,386 ± 1,077 (4 %)
Медь, мг/дм ³	0,012 ± 0,002	0,007 ± 0,002 (42 %)	0,008 ± 0,002 (33 %)	0,023 ± 0,005 (–)	0,016 ± 0,003 (–)	0,011 ± 0,002 (8 %)	0,012 ± 0,002 (–)
Цинк, мг/дм ³	0,376 ± 0,128	0,177 ± 0,060 (53 %)	0,064 ± 0,022 (83 %)	0,185 ± 0,063 (51 %)	0,059 ± 0,02 (84 %)	0,147 ± 0,05 (61 %)	0,153 ± 0,052 (59 %)

Известно, что при достижении некоторой критической величины водородного показателя (рН) очищаемой воды протекают реакции для 2- и 3-зарядных простых и гидролизированных катионов с образова-

нием соответствующих практически нерастворимых или малорастворимых гидроксидов металлов [14]. Однако, анализируя полученные результаты, можно сказать, что величина рН находится в пределах 6,15–6,39, что соответствует нейтральной среде. Минерализация также колеблется в небольших пределах 258–271 мг/дм³ (до 1000 мг/дм³, что отвечает классу низкоминерализованных вод питьевого качества [15]). Таким образом, выявлено, что данные параметры не зависят от количества введенного сорбента. На основании вышесказанного можно предположить, что для установления зависимости рН и минерализации от дозы сорбента с электромагнит-

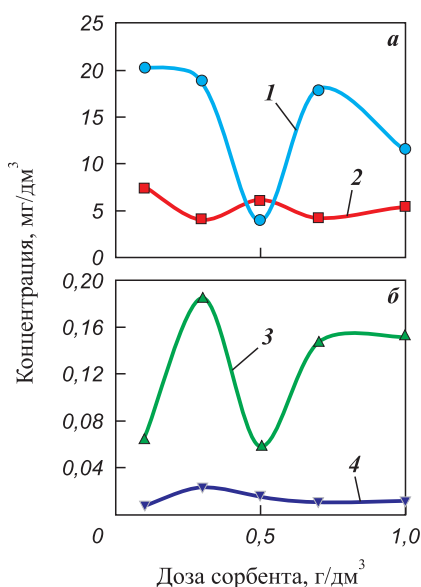


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов железа и марганца (а), цинка и меди (б) от количества введенного сорбента

1 – Fe, 2 – Mn, 3 – Cu, 4 – Zn

Fig. 4. Concentrations of iron and manganese (a), zinc and copper (b) ions vs. sorbent amount

1 – Fe, 2 – Mn, 3 – Cu, 4 – Zn

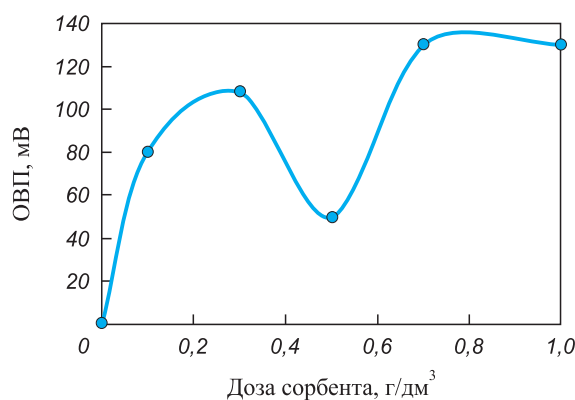


Рис. 5. Зависимость ОВП обрабатываемой воды от количества введенного сорбента

Fig. 5. Redox potential of water vs. sorbent amount

Таблица 4. Результаты контроля параметров среды после обработки в режиме 1

Table 4. Results of mining wastewater treatment under Condition 1

Показатель	Исходная шахтная вода	Шахтная вода после обработки сорбентом, г/дм ³					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
рН	6,76	6,35	6,39	6,30	6,35	6,15	6,20
Минерализация, мг/дм ³	267	278	258	262	271	266	262

ной обработкой требуется более широкий диапазон указанных параметров.

Показатель ОВП после введения коагулянта (используемый реагент СКФ-180 имеет $pH = 0,5 \div 3,0$) изменился с отрицательного на положительный, т.е. свойства воды поменялись с восстановительных на окислительные, а с увеличением добавки сорбента возросла и степень окислительных свойств воды. Однако при дозе биоугля $0,5 \text{ мг/дм}^3$ наблюдалось снижение ОВП с $+108$ до $+50 \text{ мВ}$, что объясняется уменьшением концентрации железа при таком количестве сорбента (рис. 5).

На примере железа были рассчитаны эффективность его удаления (Θ , %) и сорбционная емкость исследуемого сорбента (A , мг/г):

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C – соответственно начальная и равновесная концентрации адсорбата (железа), мг/дм^3 ; V – объем раствора адсорбата, дм^3 ; m – масса сорбента, г;

$$\Theta = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где C_0 и C – соответственно концентрации железа в исходной и обработанной воде, мг/дм^3 .

Результаты представлены в табл. 5.

На основе вышеприведенных вычислений построены зависимости сорбционной емкости и эффективности удаления железа от дозы применяемого сорбента (рис. 6).

В ходе проведения исследований по этапам режима 2 получены следующие результаты (табл. 6). Наиболее эффективно (98 %) происходит удаление 2-валентного железа до остаточной концентрации $0,6 \text{ мг/дм}^3$. Это несколько превышает норму сброса, в связи с чем рекомендуется проводить двухступенчатую сорбцию. Эффективность очистки исходной

Таблица 5. Определение сорбционной емкости и эффективности удаления железа в зависимости от количества введенного сорбента

Table 5. Sorption capacity and iron removal efficiency vs. sorbent amount

Показатель	Доза сорбента, г/дм^3				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Сорбционная емкость, мг/г	161,3	58,63	64,96	17,92	11,46
Эффективность удаления, %	44,23	48,23	89,06	50,87	68,58

шахтной воды от марганца (52,07 %) достаточна для обеспечения требуемой нормы $5,619 \text{ мг/дм}^3$ (в нашем случае $2,693 \text{ мг/дм}^3$). Концентрация меди в исходной воде находится ниже допустимой, поэтому оценка эффективности ее удаления нецелесообразна.

Анализируя полученные данные, можно сказать следующее. После проведения коагуляции исходной воды реагентом СКФ-180, имеющим кислую среду

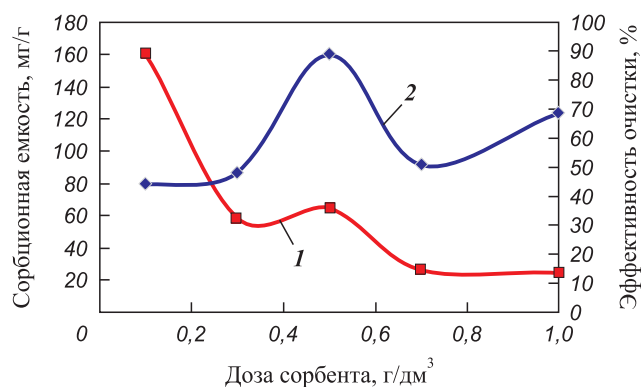


Рис. 6. Зависимости сорбционной емкости (1) и эффективности удаления (2) железа от количества введенного сорбента

Fig. 6. Sorption capacity (1) and iron removal efficiency (2) vs. sorbent amount

Таблица 6. Результаты испытаний обработки шахтных сточных вод в режиме 2

Table 6. Results of mining wastewater treatment under Condition 2

Показатель	Исходная шахтная вода	Нормируемые показатели сброса, мг/дм^3	Коагуляция, СКФ-180 $D = 1,0 \text{ мг/дм}^3$	Фильтрация через сорбционную загрузку	Эффективность очистки, %
Железо общее, мг/дм^3	$36,47 \pm 3,65$	0,3	$22,82 \pm 2,28$	$0,60 \pm 0,09$	98,35
Марганец, мг/дм^3	$5,619 \pm 1,124$	0,1	$5,288 \pm 1,058$	$2,693 \pm 0,539$	52,07
Медь, мг/дм^3	$0,012 \pm 0,002$	1,0	$0,007 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,004$	–
Цинк, мг/дм^3	$0,376 \pm 0,128$	5,0	$0,177 \pm 0,060$	$0,181 \pm 0,062$	50,68
ОВП	–0,07	–	+073	+215	–
pH	6,76	–	6,35	8,47	–
Общая минерализация, мг/дм^3	267	–	278	262	–

($pH = 0,5 \div 3,0$), ОВП раствора сменил знак «–» на «+», т.е. раствор приобрел окислительные свойства. Величина pH воды изменилась незначительно – с 6,76 до 6,35, что в пределах нормы. После фильтрования ОВП еще увеличился с +73 до +215, как и значение pH до 8,47, что соответствует уже слабощелочной среде.

Как было указано выше, оптимальной дозой сорбента при удалении железа и цинка из обрабатываемых вод является $0,5 \text{ мг/дм}^3$. При ее увеличении до $0,7 \text{ мг/дм}^3$ эффективность биоугля резко снижается при удалении железа с 89,06 до 50,86 % (рис. 4, а и рис. 6), а цинка с 84,31 до 60,9 % (рис. 4, б). Также наблюдается падение эффективности удаления цинка при увеличении дозы сорбента в диапазоне с 0,1 до $0,3 \text{ мг/дм}^3$. Это может быть связано с уменьшением эффективной удельной поверхности, доступной для ионов металлов, в результате перекрытия или агрегации центров адсорбции, которые увеличивают длину пути диффузии для этих ионов [16]. Такая агрегация становится все более значительной по мере увеличения массы адсорбента. Другое объяснение может быть

связано с тем, что повышенное количество сорбента обеспечивает более активные центры адсорбции, что приводит к тому, что они после адсорбции остаются ненасыщенными [17–19].

По формуле (2) была определена эффективность удаления химических элементов (железа, марганца, меди и цинка) при сорбции в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса в варьруемом количестве и последующей электромагнитной обработкой в режиме 1 и при фильтровании в режиме 2 (рис. 7).

Выводы

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы.

1. Предложенный способ активации биоугля из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы) электромагнитным способом [20] подтвердил свою эффективность при обработке шахтных сточных вод в лабораторных условиях.

2. В целом полученный сорбент имеет химический состав, близкий к активированному углю, – сорбенту, наиболее широко применяемому для очистки воды, что подтверждает технологическую эффективность его использования в этих целях.

3. Исходя из полученных данных в ходе проведенных исследований с целью достижения максимальной эффективности очистки шахтных вод, можно рекомендовать совместить режимы 1 и 2 для получения двухступенчатой сорбционной обработки: сорбция в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой дозой $0,5 \text{ г/дм}^3$ (табл. 3) (1-я ступень); последующая реагентная обработка полученной суспензии (СКФ-180, $1,0 \text{ мг/дм}^3$), введение перманганата калия с целью удаления содержащегося марганца, отстаивание в течение 30 мин в отстойных сооружениях, доочистка фильтрованием через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из плодовых оболочек зерен риса (динамическая сорбция на 2-й ступени).

4. При внедрении разработанной схемы на очистные сооружения шахтных вод ожидается снижение концентраций растворенных ионов тяжелых металлов, в частности железа, цинка и марганца, до предельно допустимых концентраций для сброса в водоем.

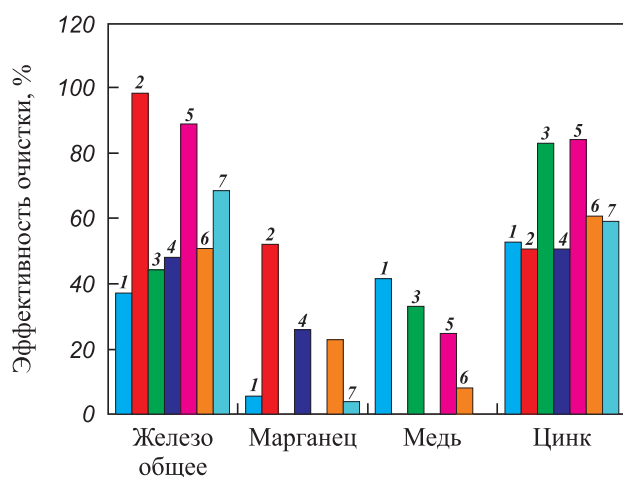


Рис. 7. Эффективность удаления химических элементов на разных этапах обработки шахтных вод в режимах очистки

1 – коагуляция СКФ $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (режим 2);

2 – динамическая сорбция (режим 2);

3 – статическая сорбция, $D = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ (режим 1);

4 – статическая сорбция, $D = 0,3 \text{ мг/дм}^3$ (режим 1);

5 – статическая сорбция, $D = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ (режим 1);

6 – статическая сорбция, $D = 0,7 \text{ мг/дм}^3$ (режим 1);

7 – статическая сорбция, $D = 1,0 \text{ мг/дм}^3$ (режим 1)

Fig. 7. Removal efficiency at different stages of mining wastewater treatment in two treatment conditions

1 – coagulation of SKiF 1.0 mg/dm^3 (condition 2);

2 – dynamic sorption (condition 2);

3 – static sorption, $D = 0.1 \text{ mg/dm}^3$ (condition 1);

4 – static sorption, $D = 0.3 \text{ mg/dm}^3$ (condition 1);

5 – static sorption, $D = 0.5 \text{ mg/dm}^3$ (condition 1);

6 – static sorption, $D = 0.7 \text{ mg/dm}^3$ (condition 1);

7 – static sorption, $D = 1.0 \text{ mg/dm}^3$ (condition 1)

Список литературы / References

1. Wright I.A., Pacuszkiewicz K., Belmer N. Increased water pollution after closure of Australia's longest operating underground coal mine: a 13-month study of mine drainage. *Water Chemistry and River Ecology Water. Air Soil*

- Pollut.* 2018;229(55):1–20.
<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3718-0>
2. Phuong T.D., Vu C.D. Mine water treatment in Hongai coal mines. *E3S Web of Conf.* 2018;35(01007):1–5.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183501007>
 3. Arefieva O.D., Shapkin N.P., Gruschakova N.V., Prokuda N.A. Mine water: Chemical composition and treatment. *Water Practice and Technology.* 2016;11(3):540–546.
<https://doi.org/10.2166/wpt.2016.060>
 4. Куликова А.А., Сергеева Ю.А., Овчинникова Т.И., Хабарова Е.И. Формирование шахтных вод и анализ способов их очистки МИАВ. *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2020;(7):135–145.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>
Kulikova A.A., Sergeeva Yu.A., Ovchinnikova T.I., Habarova E.I. Formation of mine water composition and analysis of treatment methods. *MIAB. Mining informational and analytical bulletin.* 2020;7:135–145. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>
 5. Maksimovich N.G., Ryankov S.V., Khayrulina E.A. Environmental assessment of closed coal mine territory using GIS analysis. *Mine Water and Circular Economy Mine Water and Circular Economy.* 2017;212–217.
 6. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Оценка экологической безопасности подземного водного бассейна при закрытии шахт Приморского края (на примере шахты «Липовецкая»). *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2013;2:363–373.
Tarasenko I.A., Zin'kov A.V. Assessment of the environmental safety of the underground water basin during the closure of the mines of Primorsky Krai (on the example of the Lipovetskaya mine). *Mining informational and analytical bulletin.* 2013;2:362–373. (In Russ.).
 7. Будыкина Т.А. Очистка сточных вод обогащения железных руд. *Инженерно-строительный журнал.* 2018;6(82):163–169. <https://doi.org/10.18720/MCE.82.15>
Budykina T.A. Treatment of wastewater resulting from iron ore beneficiation. *Magazine of Civil Engineering.* 2018;6(82):163–169. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18720/MCE.82.15>
 8. Gubina N.A., Ylesin M.A., Karmanovskaya N.V. Ways to increase the productivity and quality of mine water treatment. *Journal of Environmental Management and Tourism.* 2018;9(3):423–427.
[https://doi.org/10.14505/jemt.v9.3\(27\).03](https://doi.org/10.14505/jemt.v9.3(27).03)
 9. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Петренко Т.П., Ковтун М.Ф., Картель Н.Т. Очистка производственных сточных вод с использованием модифицированных антрацитов и других углеродных сорбентов. *Химия твердого топлива.* 2003;2:56–62.
Stavitskaya S.S., Goba V.E., Petrenko T.P., Kovtun M.F., Kartel' N.T. Industrial wastewater treatment using modified anthracite and other carbon sorbents. *Khimiya tverdogo topliva.* 2003;2:56–62. (In Russ.).
 10. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. 136 с.
 11. Сержанов Г.М., Шевко В.М., Лавров Б.А., Аманов Д.Д. Термодинамическое моделирование восстановления кремния из оксида алюминием. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015;11(2):161–166. <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=7698> (дата обращения: 03.03.2024).
Serzhanov G.M., Shevko V.M., Lavrov B.A., Amanov D.D. Thermodynamic modeling of silicon reduction from aluminum oxide. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy.* 2015;11(2): 161–166. (In Russ.). <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=7698> (accessed: 03.03.2024).
 12. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий», 2021. URL: https://www.rosпотребнадзор.ru/files/news/SP2.1.3684-21_territorii.pdf (дата обращения: 01.02.2023).
 13. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/41/41363/index.htm> (дата обращения: 01.02.2023).
 14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Протасов А.С. Особенности сорбционной очистки водных растворов от катионов тяжелых металлов. Сообщение 1. Среды с негидролизующимся анионом. *Вестник ТГУ.* 2013;18(1):401–404.
Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Protasov A.S. Features of sorption purification of aqueous solutions from heavy metal cations. Message 1. Media with non-hydrolyzable anion. *Vestnik TGU.* 2013;(1):401–404. (In Russ.).
 15. СанПиН 2.1.4.1175-02 Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников, 2003. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845751.pdf> (дата обращения: 01.02.2023).
 16. Li Y., Xia B., Zhao Q., Liu F., Zhang P., Du Q., Wang D., Li D., Wang Z., Xia Y. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal Environmental Science.* 2011;23(3):404–411.
[https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(10\)60442-1](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(10)60442-1)
 17. Raji C., Anirudhan T.S. Kinetics of Pb (II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust. *Indian Journal of Chemical Technology.* 1997;4:157–162.
 18. Hayrapetyan S.S., Hayrapetyan M.S. A Method for evaluating the sorption capacity of the sorbents. *International Journal of modern engineering research (IJMER).* 2017;7(6):48–55.
 19. Naumenko K., Frolova N., Petrusha O., Chepel N. The method of determination of the sorption capacity of activated carbon by gas chromatography. *Eureka: Life Sciences.* 2017;(1):12–18.
<https://doi.org/10.21303/2504-5695.2017.00290>
 20. Smolyanichenko A.S. Physical and chemical properties of silver-containing nanosorbent obtained from rice straw biochar. *Agriculture.* 2023;13(7):1288.
<https://doi.org/10.3390/agriculture13071288>

Сведения об авторах



Алла Сергеевна Смоляниченко – к.т.н., доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Донской государственный технический университет

 **ORCID:** 0000-0002-1664-2986

 **E-mail:** arpis-2006@mail.ru

Елена Вячеславовна Яковлева – аспирант, ст. преподаватель кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Донской государственной технической университет

 **ORCID:** 0000-0002-5255-1598

 **E-mail:** ananas199021@yandex.ru

Information about the Authors

Alla S. Smolyanichenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Water Supply and Disposal Department, Don State Technical University

 **ORCID:** 0000-0002-1664-2986

 **E-mail:** arpis-2006@mail.ru

Elena V. Yakovleva – Postgraduate Student, Senior Lecturer, Water Supply and Disposal Department, Don State Technical University

 **ORCID:** 0000-0002-5255-1598

 **E-mail:** ananas199021@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. С. Смоляниченко – руководство исследованием, постановка основной концепции, целей и задач исследования, формулировка выводов.

Е. В. Яковлева – сбор данных для исследования, анализ полученных первичных данных, обработка результатов исследований.

Оба автора в равной степени участвовали в написании рукописи, и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата или других неэтических проблем.

A. S. Smolyanichenko – research guidance; main concept, goals, and objectives; conclusions.

E. V. Yakovleva – data acquisition, primary data analysis and processing.

Both authors contributed equally to the manuscript and are responsible for any plagiarism, self-plagiarism, or other unethical issues.

Статья поступила 23.03.2023 г.
Доработана 29.05.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Received 23.03.2023
Revised 29.05.2023
Accepted 05.06.2023