ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА

Journal of Mining Institute

Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геотехнология и инженерная геология*

Оценка эффективности нейтрализации и очистки кислых вод от металлов золой при использовании альтернативного топлива из коммунальных отходов

П.А.Харько✉, А.С.Данилов

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Харько П.А., Данилов А.С. Оценка эффективности нейтрализации и очистки кислых вод от металлов золой при использовании альтернативного топлива из коммунальных отходов // Записки Горного института. 2025. Т. 274. № 16463. С. 167-176. EDN CGGRHJ

Аннотация

Проблема загрязнения природных водных объектов тяжелыми металлами крайне актуальна для районов расположения объектов промышленных предприятий. Несанкционированный сброс загрязненных сточных вод, неэффективная работа очистных сооружений, а также утечки дренажных вод техногенных массивов приводят к изменениям гидрологической системы, влияющей на живые объекты. В статье исследован состав золы от сжигания альтернативного топлива из коммунальных отходов, а также рассмотрена возможность ее использования для нейтрализации сернокислых дренажных вод и извлечения из них ионов металлов (Cu, Cd, Fe, Mn, Zn). Установлено, что эффективность очистки воды от металлов зависит от величины pH, достигаемой в процессе очистки. Величина pH регулируется дозой вносимой золы, временем контакта и зависит от исходной концентрации ионов металлов и сульфатов в растворе. Исследования по нейтрализации и очистке модельного раствора сернокислых дренажных вод хвостового хозяйства известного состава показали, что для достижения pH 8-9, оптимального для осаждения гидроксидов металлов Cu, Cd, Fe, Mn, Zn и Al, вымываемых из золы, и очистки воды с эффективностью от 96,60 до 99,99 % необходимо вносить 15 г/л золы и непрерывно перемешивать суспензию в течение 35 мин. Выявлено, что воздействие на золу сернокислыми водами приводит к переходу водорастворимых форм металлов в нерастворимые и их «цементации» с сульфатом кальция. Количество вымываемых из золы ионов Zn и Fe снижается на 82 и 77 %, Al, Cd, Cu, Mn – на 25 %. Тем самым происходит снижение токсичности золы, что доказано уменьшением величины токсичной кратности разбавления водной вытяжки в 14 раз.

Ключевые слова

кислые дренажные воды; очистка воды; тяжелые металлы; отходы; зола

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRW-2024-0005).

Поступила: 25.04.2024 ***Принята: 13.06.2024*** ***Онлайн: 11.07.2024*** ***Опубликована: 25.08.2025***

Введение

Загрязнение природных водных объектов тяжелыми металлами до сегодняшнего дня остается актуальной проблемой окружающей среды. По данным Минприроды РФ[1] доля загрязнения тяжелыми металлами поверхностных пресных вод в 2022 г. выросла на 8 % по сравнению с 2021 г., что составило 54 % от общего числа случаев высокого и экстремально высокого загрязнения. Половина аварий на поверхностных пресноводных объектах связана с несанкционированным сбросом загрязненных сточных вод или неэффективной работой очистных сооружений.

Производственный процесс горнопромышленных предприятий, начиная со стадии буровзрывных работ и заканчивая размещением отходов переработки и вскрышной породы, неизбежно сопровождается негативными воздействиями на компоненты природной среды и человека [1, 2]. Одним из основных источников масштабного поступления тяжелых металлов в природные воды являются насыпные и намывные техногенные массивы предприятий, занимающихся добычей и

[1] О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году. Государственный доклад. М.: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2023. 686 с.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

переработкой минерального сырья [3, 4]. В процессе взаимодействия отходов переработки сульфидных руд с атмосферными осадками, поверхностными и подземными потоками образуются кислые высокоминерализованные многокомпонентные воды с концентрациями металлов, превышающими фоновые и предельно допустимые значения на несколько порядков [5]. Дренажные воды поступают в поверхностные воды через водосборные территории, а также в результате утечек водоотводящих систем [6]. Тяжелые металлы в природных водах могут менять свою форму нахождения, тем самым приводя к изменениям гидрологической системы, влияющей на экосистему водных объектов [7]. Донные отложения, накапливая в себе тяжелые металлы, становятся техногенными наносами – источником вторичного загрязнения водных объектов [8, 9].

В настоящее время отмечается высокий интерес к экологическим вопросам Арктической зоны РФ (АЗРФ). В силу своего геополитического положения, огромного ресурсного потенциала АЗРФ является регионом стратегических интересов не только для России, но и для многих стран мира. Согласно Государственному докладу, АЗРФ признается наиболее чувствительным к загрязнению окружающей среды регионом России ввиду «высокой уязвимости геосистем и низкой способности к восстановлению характерных для региона ландшафтов». С XXI в. в АЗРФ добывается огромное количество полезных ископаемых на Ni-Cu-MPG, Pb-Zn-Ag и медно-порфировых месторождениях, месторождениях апатитов, титана и др. Более 60 месторождений полезных ископаемых были открыты только на Кольском п-ове. Проблемные места, связанные с загрязнением водных ресурсов, находятся в районах расположения объектов добычи и переработки руд.

Суммарное загрязнение поверхностных вод АЗРФ за период 2014-2022 гг. увеличилось на 35 %. Основными загрязнителями являются соединения железа, меди, марганца, цинка, алюминия, никеля, молибдена и ртути.

На состояние р. Северная Двина в Архангельской обл. влияют целлюлозно-бумажные предприятия [10, 11]. Среднее содержание металлов (Fe, Cu, Zn, Al, Mn) в воде реки превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в 1,5-4,7 раза [11].

В Красноярском крае основным источником загрязнения природных водных объектов являются сточные и дренажные воды предприятий медно-никелевого производства, они содержат ионы Cu, Zn, Ni и Cd. Максимальное загрязнение ионами меди приходится на р. Нижняя Тунгуска и Богучанское водохранилище (максимальное превышение ПДК в 83 и 55 раз соответственно), ионами цинка – на р. Нижняя Тунгуска (14,3 ПДК) [12].

Наибольшее число случаев высокого и экстремально высокого загрязнения приходится на водные объекты Мурманской обл. Здесь основными источниками поступления тяжелых металлов являются сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности (Кировский филиал АО «Апатит», ООО «Ловозерский ГОК», АО «Ковдорский ГОК»), железорудного производства (АО «Олкон») и металлургической промышленности (АО «Кольская ГМК», ОАО «Североникель»). В районе расположения предприятий водные объекты характеризуются высоким солесодержанием (до 3300 мг/л), бывают как щелочными (pH до 10), так и кислыми (pH до 3,7). Превышение ПДК в водных объектах Кольского п-ова достигает значений: 2350 (Cu), 342 (Ni), 94,7 (Mn), 50 (Al), 39,7 (Fe), 7,7 (Sr), 5,3 (Co) и 1,5 (Pb) [13]. В результате загрязнения поверхностных вод области наблюдается увеличение содержания Ni (1,2 ПДК) и Cu (12,1 ПДК) и др. и ухудшение качества воды оз. Имандра, являющегося источником питьевого водоснабжения [14].

Очистка промышленных сточных вод, а также кислых шахтных и дренажных вод от металлов производится с помощью различных физических, химических и биологических процессов [15-17]. Основными методами являются реагентный (осаждение), сорбционный, ионообменный и электрохимический [16, 17]. Последние два дорогостоящие метода используются для доочистки воды с низким солесодержанием. При использовании природных и искусственных сорбентов также встает вопрос стоимости очистки высококонцентрированных стоков [18, 19]. Первым и возможно единственным экономически оправданным методом очистки сточных и дренажных вод горнопромышленных предприятий от высокого содержания металлов является метод с применением реагентов.

Сущность реагентного метода заключается в осаждении металлов в виде различных соединений (гидроксиды, карбонаты, сульфаты) посредством изменения pH кислых вод в щелочную сторону и протекания окислительно-восстановительных реакций. В промышленности в качестве реагентов выступают гидроксиды натрия, калия, кальция (в виде известкового молока) и карбонаты кальция, магния [20]. Для ускорения осаждения гидроксидов металлов более чем в 20 раз в процессе

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 167-176
© П.А.Харько, А.С.Данилов, 2024

реагентной очистки добавляют коагулянты (например, $Al_2(SO_4)_3$ и $NaAlO_2$) и флокулянты (например, полиакриламид) [20].

В настоящее время интенсивно развивается область исследований, посвященная изучению состава и свойств отходов различных производств и возможности их вовлечения в круговорот материальных ресурсов в качестве сырья для различных целей. Большое количество исследований направлено на изучение эффективности использования шлаков и зол производств для очистки воды от различных загрязнителей, особенно металлов. Высокая дисперсность позволяет использовать их без измельчения, а низкая стоимость по сравнению, например, с известью, обуславливает экономическую целесообразность использования [21].

В статье [22] предложена многоступенчатая очистка сернокислых подотвальных вод с применением термообработанного магнезиально-силикатного реагента в виде гранул на основе вскрышной породы месторождения магнезита. В работе [23] изучался механизм извлечения ионов молибдена (VI) из модельных растворов железосодержащими отходами металлообработки. В результате экспериментов было определено, что эффективность очистки сточных вод от исследуемых ионов обеспечивает снижение их содержания до нормативных значений. В исследовании [24] в качестве реагента для удаления металлов из сточных вод оценивался железо-магниевый отход. Установлено, что на эффективность очистки влияет исходная концентрация ионов металлов в воде, количество вносимых отходов на единицу объема очищаемой воды, а также время контакта системы «отход – вода». Был исследован [25] продукт переработки органических отходов (биоуголь из куриного помета) в качестве сорбента для удаления тяжелых металлов из загрязненных вод. В работе [26] авторы исследовали летучую золу различных углей и оценивали ее способность к нейтрализации. Выявлено, что использование одного из образцов золы позволяет достичь 56,4-74,3 % эффективности удаления металлов из раствора. Существуют исследования по синтезированию мезопористого сита из золы угольного остатка, свойства которого позволяют удалять из водных растворов Pb, Cu и Cd с эффективностью до 99,4; 41,66 и 43,98 % соответственно [27].

Как в России, так и в мире остро стоит вопрос переработки твердых коммунальных отходов (ТКО). Ежегодно в нашей стране количество образующихся ТКО увеличивается на 3 %, из которых на полигонах утилизируются 93-95 %, а перерабатываются лишь 5-7 % [28]. Вопросы, связанные с обращением с ТКО и их влиянием на окружающую среду, входят в число основных экологических проблем Арктической зоны РФ и рассмотрены во многих научных работах [29-31].

Одним из направлений переработки ТКО является получение альтернативного топлива путем предварительной сортировки, сушки, измельчения, магнитной сепарации и гранулирования. Состав топлива зависит от места, района и условий происхождения [32]. Потребителями данного топлива являются цементные заводы и ТЭК.

С одной стороны, создание из ТКО альтернативного топлива несет положительные перспективы: получение дешевой энергии, сокращение объемов ТКО, и, как следствие, площадей для их размещения. В развитии данного направления заинтересованы инвесторы, промышленники и государство. С другой стороны, сжигание топлива неизбежно сопровождается образованием золошлаков и летучей золы (10-30 % от исходной массы), которые содержат токсичные неорганические и органические соединения. В частности, тяжелые металлы, содержащиеся в ТКО, не разлагаются в процессе сжигания, а переходят в отходы сжигания и летучую золу [32, 33]. Необработанная зола при полигонном захоронении без предварительной обработки представляет большую угрозу для окружающей среды и здоровья человека из-за потенциального вымывания тяжелых металлов [33, 34]. Таким образом, встает вопрос безопасного использования золы, а также разработки способов обработки золы с целью снижения ее токсичности для последующего полигонного размещения.

В настоящее время развивается направление применения золы для получения нового продукта. Существуют исследования, посвященные изучению возможности утилизации золы путем ее остекловывания с отходами стекла и дальнейшего использования полученного материала [35, 36]. В работе [37] изучался процесс затвердевания и стабилизации хвостов заброшенного свинцово-цинкового рудника при использовании золы от сжигания ТКО в качестве связующего вещества, в результате чего получается строительный материал в виде необожженного кирпича. Такая технология позволяет обездвижить тяжелые металлы, входящие в состав хвостов и золы.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Как и летучая зола различных углей, зола от сжигания ТКО имеет щелочную реакцию (pH 11-13), что говорит о возможности рассмотрения ее в качестве реагента для нейтрализации кислых вод. Ранее данное направление использования золы не рассматривалось, что подтверждает актуальность проводимых в работе исследований и предопределяет новизну полученных результатов.

Методы

В рамках исследования поставлены эксперименты, направленные на изучение нейтрализации сернокислого модельного раствора и удаления из него тяжелых металлов (Cu, Cd, Fe, Mn, Zn) материалом, представляющим собой золу, оставшуюся после сжигания альтернативного топлива из коммунальных отходов (далее – зола). Для модельного раствора был выбран следующий состав дренажных вод хвостового хозяйства сульфидных отходов при pH модельного раствора 3,4-3,6 [38]: Cu^{2+} – 17,5; Cd^{2+} – 0,2; $Fe_{общ}$ – 31,1; Mn^{2+} – 35,5; Zn^{2+} – 121,0 мг/дм^3.

Исследование состава образцов золы. Пробы золы, образованной в результате сжигания топлива из твердых коммунальных отходов, состоящего из бумаги (около 40 %), полимеров (около 40 %), тетра-пака (около 5 %), текстиля (около 10 %), дерева (около 5 %) при температуре 1110 °C в котлах-газификаторах, соединены и усреднены путем квартования.

Все исследования и анализы проб выполнялись в лаборатории моделирования экологической обстановки на базе научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем» Санкт-Петербургского горного университета. Элементный состав усредненной пробы золы определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии по фундаментальным параметрам без нормализации с предварительной пробоподготовкой согласно ГОСТ 55879-2013.

Массовая доля элементов определялась с использованием метода атомно-абсорбционной спектрометрии на ААС-7000 (Shimadzu) согласно МВИ-80-2008 с предварительной пробоподготовкой (кислотное разложение с применением микроволновой системы).

Определение водорастворимых форм металлов, содержащихся в золе, проводилось с использованием метода атомно-абсорбционной спектрометрии на ААС-7000 (Shimadzu), согласно М-02-1109-08. Пробоподготовка осуществлялась путем приготовления водной вытяжки: навеска золы (1 г) в течение 3 мин перемешивалась с дистиллированной водой (100 мл). После перемешивания вытяжка подвергалась фильтрованию для дальнейшего анализа.

Определение токсичности водной вытяжки из золы проводилось согласно методике[2] с использованием многокюветного культиватора КВМ-05 и измерителя оптической суспензии водоросли ИПС-03. Величина токсичной кратности разбавления рассчитывалась по формуле

$$\text{ТКР} = \frac{(\lg P_б - \lg P_м)(I_м - 0,2)}{I_м - I_б} + \lg P_м, \quad (1)$$

где $P_б$ – наибольшая величина разбавления, при которой индекс отклонения был ниже критерия токсичности; $P_м$ – наименьшая величина разбавления, при которой индекс отклонения был выше критерия токсичности; $I_б$ и $I_м$ – величины соответствующих этим разбавлениям индексов I, доли.

Определение активного оксида кальция в золе проводилось сахаратным методом согласно ГОСТ 22688-2018:

$$\text{А} = \frac{VT_{CaO} \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где V – объем соляной кислоты (1 Н), расходованной на титрование, мл; T_{CaO} – титр соляной кислоты, г CaO; m – масса навески золы, г.

Эксперименты по определению количества золы и времени для достижения равновесного значения pH; оценка эффективности очистки модельного раствора от металлов. Равновесное значение pH для многокомпонентного модельного раствора дренажных вод определено ранее эмпирическим путем. В ходе эксперимента [38] установлен оптимальный диапазон pH (8-9), при

[2] ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 / Т 16.1:2:2.3:3.7-04. Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2014. 36 с.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 167-176
© П.А.Харько, А.С.Данилов, 2024

котором происходит образование и осаждение гидроксидов металлов (Cu, Cd, Fe, Mn, Zn) из многокомпонентных кислых дренажных вод. Для установления минимального количества золы, необходимого для очистки 100 мл модельного раствора дренажных вод хвостового хозяйства, навески золы (1,0-1,6 г с шагом 0,1 г) перемешивались с модельным раствором сернокислых вод (100 мл для каждой из навесок) до стабилизации pH. Контроль pH осуществлялся с помощью лабораторного pH-метра WTW inoLab pH 740 с комбинированным электродом. По результатам эксперимента строились зависимости pH от времени и массы навески.

Полученные суспензии «зола – модельный раствор» фильтровались через фильтр «синяя лента» для дальнейшего анализа методом атомно-абсорбционной спектрометрии на содержание остаточного содержания металлов в фильтрате.

Оценка эффективности удаления металлов из модельного раствора определялась по формуле

$$\eta = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\ \%, \qquad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация иона металла в растворе, мг/дм^3; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация иона металла в растворе после контакта с золой, мг/дм^3.

Определение влияния исходной концентрации ионов металлов на нейтрализацию и эффективность очистки. Приготовление модельных растворов заданных концентраций металлов осуществлялось с использованием ГСО и реактивов, pH раствора в диапазоне 3,4-3,6 достигался путем добавления разбавленного раствора серной кислоты. Концентрация ионов металлов в исходном растворе составляла 1000 мг/л по каждому из ионов. Далее исходный раствор разбавлялся в 2, 4, 10, 20, 40 и 100 раз. Отобранные навески золы перемешивались с исходным и разбавленными растворами воды в течение оптимального времени контакта золы с модельным раствором, после чего система «зола – модельный раствор» фильтровалась для дальнейшего анализа методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Оценка эффективности очистки определялась по формуле (3).

Оценка степени вымываемости металлов из осадка после очистки модельного раствора дренажных вод и определение токсичности вытяжки. Осадок после очистки многокомпонентного модельного раствора дренажных вод от металлов высушивался в сушильном шкафу при температуре 105±1 °C до постоянной массы и измельчался в фарфоровой ступке. Затем определялись водорастворимые формы металлов в водной вытяжке, подготовленной аналогично водной вытяжке из исходной золы. Величина токсичной кратности разбавления водной вытяжки из осадка определялась аналогично вытяжке из исходной золы.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных исследований показали, что основными компонентами золы являются кальций и кремний (в пересчете на оксиды – 39,7 и 29,9 % соответственно). Отмечено высокое содержание алюминия и железа (в пересчете на оксиды – 9,2 и 4,1 % соответственно). Согласно результатам анализа валового содержания элементов в составе золы содержатся значительные концентрации исследуемых в дренажных водах металлов (табл.1): Cd, Cu, Fe, Mn, Zn. В золе также обнаружены металлы, относящиеся к различным классам опасности: As, Be, Se, Pb (высокая степень опасности); Co, Cr, Mo, Ni, Sb (средняя степень опасности); V, Ba, Sr (низкая степень опасности).

Таблица 1

Состав золы

Показатель	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg
Валовое содержание, мг/кг	70566	5	3575	76952	1275	3873	328855	22054
Водорастворимая форма, % от валового содержания	2,00	2,56	0,03	0,01	0,05	0,02	2,09	0,21

Ввиду того, что исходной целью проводимого исследования являлась очистка сточных вод от ионов Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, в золе определялись водорастворимые формы только перечисленных ионов и Al из-за его высокого валового содержания в золе. При воздействии 1 м^3 воды на 1 кг золы в раствор переходит, мг: Cd – 0,14; Cu – 1,00; Fe – 10,6; Mn – 0,65; Zn – 0,79, а также около 1,4 г Al.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© П.А.Харько, А.С.Данилов, 2024

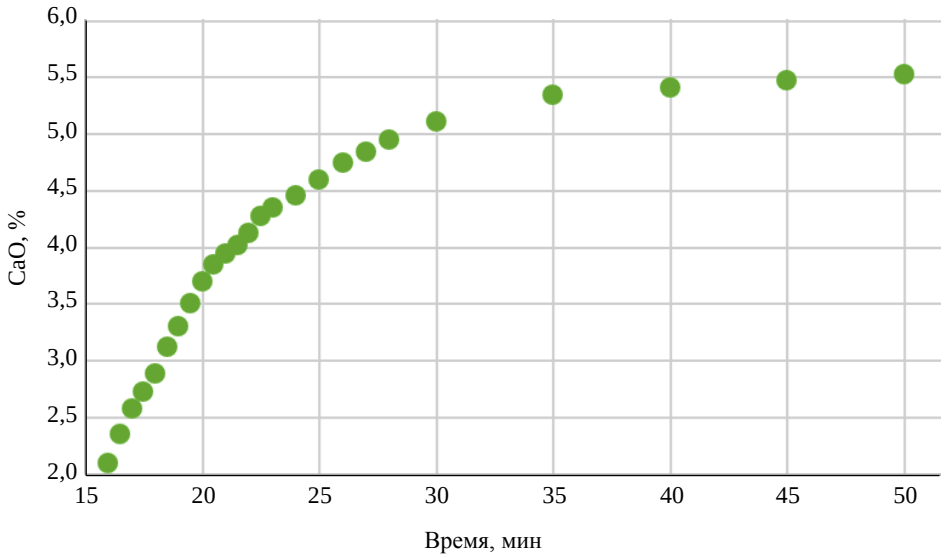


Рис.1. Содержание активного оксида кальция

Величина токсичной кратности разбавления водной вытяжки, необходимой для снижения токсического действия, вызывающего патологические изменения или гибель организмов, составила 645, что соотносится с III классом опасности. Таким образом, подтверждается необходимость предварительной обработки золы перед хранением на полигонах.

Основная характеристика, необходимая для оценки потенциальной возможности использования золы в качестве реагента для нейтрализации, – содержание активного оксида кальция. По графику зависимости содержания активного оксида кальция от времени (рис.1) установлено, что его высвобождение происходит пролонгировано. Следует отметить, что максимальное высвобождение происходит до 35 мин, после чего содержание активного оксида кальция изменяется несущественно. Таким образом, содержание активного оксида кальция в изученной золе составляет в среднем 5,5 %.

Для сравнения следует отметить, что при очистке сернокислых вод в промышленности часто добавляют известковое молоко, где содержание активного оксида кальция составляет 5-10 %. Для того, чтобы реакция нейтрализации протекала полностью, требуется обеспечивать время контакта системы «зола – загрязненная вода» в течение 15 мин для слабозагрязненных металлами стоков и более 30 мин для сильнозагрязненных вод (СНиП 2.04.03-85).

Таким образом, можно предположить, что содержание в золе активного оксида кальция 5,5 % позволит использовать ее в исходном виде в качестве реагента для нейтрализации сернокислых вод, загрязненных ионами металлов, при обеспечении времени очистки около 35 мин.

Согласно проведенным ранее исследованиям [28], оптимальным диапазоном pH для образования гидроксидов металлов (Cu, Cd, Fe, Mn, Zn) и их параллельного осаждения в многокомпонентном растворе является pH 8-9. В данном диапазоне также отмечается образование гидроксидов Al, что позволит осадить его водорастворимую форму, вымываемую из золы в процессе очистки.

Для достижения требуемого диапазона pH необходимо определить оптимальную дозу золы на единицу объема модельного раствора кислых дренажных вод, а также время, необходимое для достижения pH 9 как верхней точки диапазона. Исходя из графика зависимости pH от времени контакта (рис.2), можно отметить, что навесок массой 1,0 и 1,1 г недостаточно для достижения pH 9. При использовании навески 1,6 г pH 9 достигается уже на 25-й минуте. При этом, согласно ранее установленному времени высвобождения активного оксида кальция (35 мин), использование золы в течение 25 мин нецелесообразно. Таким образом, оптимальная доза составила 1,3-1,5 г.

Для оценки эффективности очистки модельного раствора от металлов различными дозами золы (табл.2) проводился повторный эксперимент, который прекращался по истечении установленных 35 мин. В полученных фильтратах также оценивалось остаточное содержание Al относительно исходной концентрации в водной вытяжке.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 167-176
© П.А.Харько, А.С.Данилов, 2024

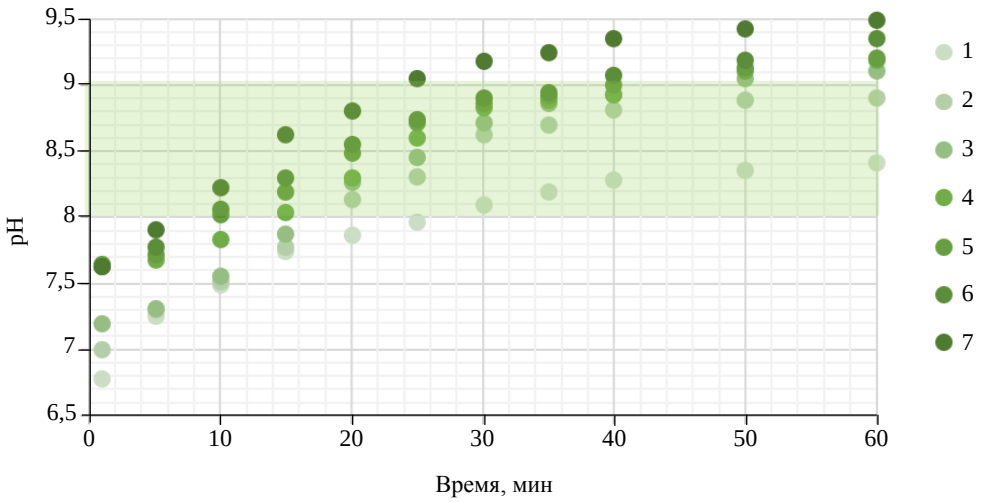


Рис.2. Зависимость pH от времени контакта при различных дозах золы
1 – 1,0; 2 – 1,1; 3 – 1,2; 4 – 1,3; 5 – 1,4; 6 – 1,5; 7 – 1,6 г

Таблица 2

Эффективность очистки модельного раствора от металлов

Навеска золы, г	Исходный pH раствора	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Конечный pH раствора
1,6	3,54	96,12	99,99	99,95	99,97	99,83	99,99	9,25
1,5	3,46	96,60	99,88	99,95	99,97	99,24	99,99	8,95
1,4	3,51	96,79	99,25	99,95	99,97	89,30	99,99	8,91
1,3	3,49	97,21	98,70	99,95	99,97	81,79	99,99	8,89
1,2	3,58	98,56	97,18	99,95	99,97	66,08	99,97	8,86
1,1	3,52	99,64	90,06	99,95	99,97	44,20	99,88	8,70
1,0	3,50	99,64	67,56	99,95	99,97	31,95	96,71	8,20

Для Cd, Mn, Zn просматривается снижение концентрации с увеличением pH системы, т.е. с увеличением дозы золы. Для Al наблюдается обратная ситуация – для достижения максимальной степени очистки (свыше 99 %) pH не должен превышать значения 8,7. Ионы Cu и Fe осаждаются с эффективностью свыше 99,9 % на всем диапазоне pH.

Таким образом, для достижения эффективности очистки свыше 99 % для исследуемых ионов (Cu, Cd, Fe, Mn, Zn) необходимо внесение дозы золы в количестве 1,5 г на 100 мл модельного раствора дренажных вод, при этом эффективность очистки от иона Al составит 96,6 %.

При взаимодействии сернокислых вод с щелочным реагентом, в данном случае золой с активным оксидом кальция, происходит реакция нейтрализации серной кислоты с образованием малорастворимого сульфата кальция и воды. При изменении pH в щелочную сторону металлы образуют гидроксиды, выпадают в осадок и соосаждаются с сульфатом кальция. На нейтрализацию кислых вод, как было доказано экспериментальным путем, непосредственно влияет дозировка вносимого щелочного реагента, и, соответственно, исходная концентрация сульфатов и металлов в растворе.

По результатам исследования влияния начальной концентрации ионов металлов в растворе на эффективность очистки (табл.3) было установлено, что достижение оптимального pH (8,75) при добавлении навески золы 1,5 г происходит при начальной концентрации каждого из металлов в растворе 100 мг/л. При этом отмечается недостаточная эффективность осаждения ионов Cd и Mn (82,06 и 22,14 %). Далее при уменьшении концентрации каждого из металлов в два раза (50 мг/л) отмечается увеличение эффективности очистки от ионов Cd и Mn на 16 и 55 % соответственно. Это может говорить о том, что при очистке многокомпонентных растворов необходимо подбирать дозировку золы эмпирическим путем, исходя из концентраций каждого из ионов металлов. Также может предусматриваться поэтапная очистка вод от различных групп металлов в зависимости от pH осаждения гидроксидов металлов и исходных концентрация ионов в растворе.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 3

Эффективность очистки воды от металлов в зависимости от концентрации ионов металлов в растворе

Кратность разбавления	Исходный pH раствора	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Конечный pH раствора
1	3,52	4,38	71,35	41,39	2,29	4,24	5,5
2	3,48	7,88	97,91	78,89	3,21	11,19	6,25
4	3,56	20,00	99,86	99,91	1,98	38,31	7,3
10	3,51	82,06	99,98	99,99	22,14	99,53	8,75
20	3,57	98,81	99,95	99,87	77,10	99,76	9,45
40	3,49	99,94	99,98	99,89	99,79	99,97	10,5
100	3,50	99,97	99,95	99,89	99,92	99,92	10,8

Оценка степени вымываемости металлов из осадка после очистки показала, что количество ионов металлов, переходящих из золы в раствор, снизилось в 1,3-5,6 раз (табл.4). Это может быть связано с тем, что образованный сульфат кальция «цементирует» гидроксиды металлов в нерастворимый осадок, что способствует снижению перехода ионов металлов обратно в раствор при воздействии воды на осадок. Наиболее хорошо связываются ионы Zn и Fe, степень их вымываемости снижается на 82 и 77 % соответственно. Переход ионов Al, Cd, Cu и Mn в раствор снижается в среднем на 25 %.

Таблица 4

Снижение степени вымываемости ионов металлов из золы

Показатель	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
Количество металла, переходящее в 1 л раствора, мг						
Исходная зола	14,1	0,0014	0,01	0,106	0,0065	0,0079
Осадок после очистки	10,7	0,0011	0,0072	0,0244	0,0050	0,0014
Снижение степени вымываемости, %	24,11	21,43	28,00	76,98	23,08	82,53

Снижение водорастворимых форм металлов в золе после использования ее в качестве реагента для очистки модельного раствора влияет на токсичность водной вытяжки. Величина токсичной кратности разбавления водной вытяжки из осадка составила 46, что в 14 раз ниже величины токсичной кратности разбавления водной вытяжки из исходной воды. Осадок после очистки соотносится с IV классом опасности. Для точного определения класса опасности золы и осадка необходимо использовать не менее двух биоиндикаторов.

Заключение

Хранение отходов горнопромышленной деятельности в виде техногенных массивов и воздействие на них атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод приводят к образованию высокоминерализованных многокомпонентных кислых дренажных потоков, которые, попадая в природные водные объекты, загрязняют их металлами. Необходимость нейтрализации и очистки таких стоков остается актуальной проблемой во всем мире, особенно для Арктической зоны, ввиду ее особой уязвимости.

В качестве реагента для нейтрализации и очистки воды от металлов в исследовании была рассмотрена зола от сжигания альтернативного топлива из ТКО. Исследуемый усредненный образец золы содержит порядка 5,5 % активного оксида кальция. Процесс взаимодействия модельного раствора с золой показал, что зола эффективно нейтрализует и удаляет ионы металлов (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) из раствора. Эффективность очистки воды в первую очередь зависит от величины pH, достигаемой в процессе нейтрализации; pH системы регулируется дозой золы на объем воды, временем контакта и зависит от исходной концентрации ионов металлов и сульфатов в растворе. При исходной концентрации модельного раствора кислых дренажных вод для нейтрализации до pH 8-9 и очистки от ионов металлов с эффективностью от 96,60 до 99,99 % необходимо вносить 15 г/л золы, время контакта 35 мин.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

В результате взаимодействия золы, содержащей активный оксид кальция, и сернокислых вод происходит образование малорастворимого сульфата кальция, который «цементирует» образованные при нейтрализации гидроксиды металлов. Степень вымываемости ионов металлов из золы снижается в 1,3-5,6 раз, в результате чего токсичная кратность разбавления водной вытяжки из золы уменьшается в 14 раз. Это говорит о том, что воздействие сернокислых вод на золу способствует снижению токсичности золы.

Проведенные исследования подтверждают возможность использования золы от сжигания альтернативного топлива из ТКО в качестве реагента для нейтрализации и очистки от металлов кислых дренажных вод хвостовых хозяйств. Это позволит решить две актуальные проблемы: загрязнение природных вод ионами металлов в районе расположения техногенных массивов горнопромышленных предприятий и снижение токсичности золы перед ее полигонным размещением. В дальнейших исследованиях планируется рассмотрение очистки воды от большего количества металлов, в том числе с применением многоступенчатой очистки от групп металлов; определение содержания водорастворимых форм всех обнаруженных в золе ионов металлов и степени снижения вымываемости каждого из них; оценка токсичности золы по двум биоиндикаторам (до и после нейтрализации кислыми водами).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Strizhenok A.V., Bykova M.V., Korotaeva A.E.* Extractive Industries as a Source of Greenhouse Gas Emissions and the Possibility of its Natural Sequestration under the Climatic Conditions of Central and Northern Eurasia // Journal of Ecological Engineering. 2024. Vol. 25. Iss. 5. P. 43-69. DOI: 10.12911/22998993/185585

2. *Mysin A.V., Kovalevskiy V.N., Kirkin A.P.* Ensuring environmental safety of massive explosions in the combined development of coal deposits in Kuzbass // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 848. № 012139. DOI: 10.1088/1755-1315/848/1/012139

3. *Пашкевич М.А., Куликова Ю.А.* Мониторинг и оценка негативного воздействия техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 9-1. С. 231-247. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_91_0_231

4. *Матвеева В.А., Лукьянова А.В.* Оценка эффективности использования флюсового известняка Сокольско-Ситовского месторождения в качестве мелиоранта для нейтрализации кислых почв // Геология и геофизика Юга России. 2023. Т. 13. № 3. С. 153-166. DOI: 10.46698/VNC.2023.26.57.012

5. *Смоляков Б.С., Ермолаева Н.И., Романов Р.Е., Сагидуллин А.К.* Отклик планктонных сообществ на ремедиацию водоема, загрязненного тяжелыми металлами: Полевой эксперимент // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 2 (82). С. 104-113. DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.2.104-113

6. *Петрова Т.А., Епишина А.Д.* Антикоррозионная защита трубопроводного транспорта на горно-перерабатывающих предприятиях // Обогащение руд. 2023. № 6. С. 52-58. DOI: 10.17580/or.2023.06.09

7. *Haque A., Jewel A.S., Hasan J. et al.* Seasonal variation and ecological risk assessment of heavy metal contamination in surface waters of the Ganges river (Northwestern Bangladesh) // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2019. Vol. 23. № 2. P. 300-311. DOI: 10.17576/mjas-2019-2302-14

8. *Slukovskii Z.I., Guzeva A.V., Dauvalter V.A.* Rare earth elements in surface lake sediments of Russian arctic: Natural and potential anthropogenic impact to their accumulation // Applied Geochemistry. 2022. Vol. 142. № 105325. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105325

9. *Легостаева Я.Б., Гололобова А.Г.* Донные отложения как индикатор геоэкологического состояния природных водотоков // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 11. С. 66-71. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-11-66-71

10. *Колокольчикова Р.С.* Антропогенное воздействие целлюлозно-бумажных предприятий на окружающую природную среду как фактор формирования экологического кризиса на европейском севере России в позднесоветский период (на примере Котласского целлюлозно-бумажного комбината) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: История и политические науки. 2021. № 4. С. 123-133. DOI: 10.18384/2310-676X-2021-4-123-133

11. *Котова Е.И., Коробов В.Б., Шевченко В.П., Иглин С.М.* Экологическая ситуация в устьевой области реки Северной Двины (Белое море) // Успехи современного естествознания. 2020. № 5. С. 121-129. DOI: 10.17513/use.37402

12. *Алексеева П.В., Курилина Т.А., Журавлев А.С.* Оценка современного состояния поверхностных вод Красноярского края по содержанию в них ионов тяжелых металлов меди, цинка и никеля // Globus: Технические науки. 2021. Т. 7. № 2 (38). С. 52-57. DOI: 10.52013/2713-3079-38-2-8

13. *Яковлев Е.Ю., Дружинина А.С., Дружинин С.В., Иванченко Н.Л.* Оценка воздействия промышленных выбросов на качество поверхностных вод Кольского полуострова // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2022. № 6. С. 88-101. DOI: 10.17076/lim1617

14. *Moiseenko T.I., Morgunov B.A., Gashkina N.A. et al.* Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of the Murmansk region, northwest of the Kola Peninsula, Russia // Environmental Research Letters. 2018. Vol. 13. № 6. № 065005. DOI: 10.1088/1748-9326/aab5d2

15. *Sudarno J., Santoso R.* Physical and Chemical Treatability Study in Wastewater Treatment Plant Design (Case Study: Leather Tanning Industry) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2023. Vol. 1268. № 012025. DOI: 10.1088/1755-1315/1268/1/012025

16. *Филатова Е.Г.* Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2 (13). С. 97-109.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

17. *Куликова А.А., Сергеева Ю.А., Овчинникова Т.И., Хабарова Е.И.* Формирование шахтных вод и анализ способов их очистки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2020. № 7. С. 135-145. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145

18. *Татаринцева Е.А., Ольшанская Л.Н., Бухарова Е.А.* Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и технологии утилизации металлосодержащих гальваношламов // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2021. № 3 (43). С. 53-64. DOI: 10.15593/2409-5125/2021.03.05

19. *Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А.* Обзор современных методов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 4 (227). С. 83-85.

20. *Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И.* Обоснование оптимальных условий реагентной очистки промывных вод от ионов тяжелых цветных металлов // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. 2019. Т. 10. № 2. С. 106-118. DOI: 10.15593/2224-9826/2019.1.09

21. *Borowski G., Ozga M.* Comparison of the processing conditions and the properties of granules made from fly ash of lignite and coal // Waste Management. 2020. Vol. 104. P. 192-197. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.01.024

22. *Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Гуревич Б.И. и др.* Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2021. Т. 24. № 1. С. 118-130. DOI: 10.21443/1560-9278-2021-24-1-118-130

23. *Чукаева М.А., Поваров В.Г., Сверчков И.П.* Железосодержащие отходы металлообработки как хемосорбент для очистки сточных вод от ионов молибдена // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2020. Т. 61. № 1. С. 43-51.

24. *Антонинова Н.Ю., Собенин А.В., Усманов А.И., Шепель К.В.* Оценка возможности использования отходов железомагниевого производства для очистки сточных вод от тяжелых металлов (Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 257-265. DOI: 10.31897/PMI.2023.34

25. *Cheremisina O., Litvinova T., Sergeev V. et al.* Application of the Organic Waste-Based Sorbent for the Purification of Aqueous Solutions // Water. 2021. Vol. 13. Iss. 21. № 3101. DOI: 10.3390/w13213101

26. *Шишелова Т.И., Самусева Т.И.* Применение золы-уноса ТЭЦ ОАО «Иркутскэнерго» для химической мелиорации кислых почв // Успехи современного естествознания. 2004. № 12. С. 85-86.

27. *Смирнов Ю.Д., Матвеева В.А., Яковлев Н.М., Сахабутдинова Э.Р.* Анализ и оценка современных технологий очистки сточных вод на гальваническом производстве // Горный журнал. 2023. № 9. С. 55-60. DOI: 10.17580/gzh.2023.09.08

28. *Smirnov Y.D., Penezeva D.V.* Experimental justification for converting paper, cardboard and plant waste into biomats // Environmental Geochemistry and Health. 2023. Vol. 45. Iss. 1. P. 215-225. DOI: 10.1007/s10653-022-01305-w

29. *Недосека Е.В., Козловский В.В.* Региональная специфика обращения с ТКО в Арктической зоне РФ // Арктика и Север. 2021. № 42. С. 223-241. DOI: 10.37482/issn2221-2698.2021.42.223

30. *Григорьева О.В., Марков А.В., Иванец М.О., Терентьева В.В.* Методика комплексной оценки экологической обстановки на объектах в Арктической зоне по данным аэрокосмической съемки // Арктика: экология и экономика. 2018. № 1 (29). С. 37-47. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-1-37-47

31. *Гребенец В.И., Толманов В.А., Хайрединова А.Г., Юров Ф.Д.* Проблема размещения отходов в Арктических регионах России // Проблемы региональной экологии. 2019. № 3. С. 63-67. DOI: 10.24411/1728-323X-2019-13063

32. *Sverchkov I.P., Gembitskaya I.M., Povarov V.G., Chukaeva M.A.* Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis // Talanta. 2023. Vol. 252. № 123820. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123820

33. *Wenchao Ma, Lingyu Tai, Zhi Qiao et al.* Contamination source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil around municipal solid waste incinerator: A case study in North China // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 631-632. P. 348-357. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.011

34. *Beikmohammadi M., Yaghmaeian K., Nabizadeh R., Mahvi A.H.* Analysis of heavy metal, rare, precious, and metallic element content in bottom ash from municipal solid waste incineration in Tehran based on particle size // Scientific Reports. 2023. Vol. 13. № 16044. DOI: 10.1038/s41598-023-43139-1

35. *Yuying Zhang, Lei Wang, Liang Chen et al.* Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 411. № 125132. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125132

36. *Kicheol Kim, Kidong Kim, Miae Kim.* Characterization of municipal solid-waste incinerator fly ash, vitrified using only end-waste glass // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 318. № 128557. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128557

37. *Ping Wang, Jiangshan Li, Yuanan Hu, Hefa Cheng.* Solidification and stabilization of Pb–Zn mine tailing with municipal solid waste incineration fly ash and ground granulated blast-furnace slag for unfired brick fabrication // Environmental Pollution. 2023. Vol. 321. № 121135. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.121135

38. *Пашкевич М.А., Харько П.А.* Применение композитной смеси для очистки кислых дренажных вод хвостового хозяйства от металлов // Обогащение руд. 2022. № 4. С. 40-47. DOI: 10.17580/or.2022.04.07

Авторы: **Полина Александровна Харько,** *канд. техн. наук, научный сотрудник, kharko_pa@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0002-4508-3933* (*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия*), **Александр Сергеевич Данилов,** *канд. техн. наук, доцент, https://orcid.org/0000-0003-2108-2781* (*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0