



Научная статья

## Литификация доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО

М.А.Пашкевич, Ю.А.Куликова✉

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

**Как цитировать эту статью:** Пашкевич М.А., Куликова Ю.А. Литификация доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 477-487. EDN CSHCSM

**Аннотация.** В статье представлен альтернативный способ утилизации доменного шлака совместно с фильтратом полигонов твердых коммунальных отходов, образование которого происходит при прохождении атмосферных осадков сквозь толщу депонированных отходов. Способ основан на переводе фильтрата из жидкой фазы в твердое агрегатное состояние методом литификации с применением в качестве вяжущего материала доменного шлака. Проведена оценка гидравлической активности шлака, которая зависит от количества содержащихся в нем оксидов. Исследуемый шлак относится к 3-му сорту, что подтверждает возможность его использования в качестве вяжущего материала. Проведен анализ фильтрата на содержание различных элементов, по каждому из которых наблюдались превышения предельно допустимых концентраций. Определены показатели химического и биологического потреблений кислорода и отмечены критически высокие значения (17200 мгО<sub>2</sub>/л и 4750 мгO<sub>2</sub>/л, соответственно). Процесс литификации разделялся на два этапа, первый этап заключался в снижении в фильтрате органической составляющей с использованием коагулянта – сульфата алюминия, второй этап – гидратация шлака. Установлено оптимальное соотношение компонентов литификата по скорости отвердевания смеси – 1:0,03:1,25 (фильтрат : коагулянт : доменный шлак). Полученный материал проанализирован на растворимость и содержание различных форм металлов. Установлено, что при инфильтрации атмосферных осадков через литификат будет вымываться всего 3 % материала, концентрации валовых и подвижных форм тяжелых металлов не превышают предельно допустимых, за исключением валового содержания мышьяка, подвижных и водорастворимых форм которого обнаружено не было. Значения химического (687 мгO<sub>2</sub>/л) и биологического (173 мгO<sub>2</sub>/л) потреблений кислорода в водной вытяжке из литификата снизились более чем в 25 раз по сравнению с показателями исходного фильтрата. По результатам токсикологических исследований литификату присвоен IV класс опасности отхода, что подтверждает возможность его использования в качестве пересыпного грунта на полигонах ТКО.

**Ключевые слова:** металлургические отходы; доменный шлак; твердые коммунальные отходы; фильтрат полигонов ТКО; утилизация техногенных отходов; литификат; пересыпной материал

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

Поступила: 22.04.2024      Принята: 13.06.2024      Онлайн: 04.07.2024      Опубликована: 04.07.2024

**Введение.** В настоящее время в Российской Федерации наблюдается неуклонный рост промышленного производства. По данным Росстата, по итогам 2023 г. промышленное производство выросло на 3,5 % по сравнению с предыдущим годом<sup>1</sup>. При этом базовой отраслью жизнеобеспечения экономики была и остается металлургическая промышленность, которая ежегодно становится лидером положительной динамики темпов освоения, где прирост в 2023 г. составил 9,5 % по отношению к 2022 г. [1, 2]. Объем выплавки чугуна в России в декабре 2023 г. составил 4,4 млн т, что на 3 % превышает показатели декабря 2022 г., за год вырос на 5,8 % и достиг 54,6 млн т [3]. Выпуск нелегированной стали в декабре 2023 г. вырос на 13 % до 4,9 млн т по сравнению с аналогичным периодом 2022 г., общий прирост за год – 7,9 % (60,2 млн т).

Негативным фактором развития промышленного производства является увеличение объемов образования отходов, что особенно характерно для предприятий минерально-сырьевого комплекса, где при добыче и переработке полезных ископаемых образуются и накапливаются многотоннажные

<sup>1</sup> Промышленное производство в России. М.: Росстат, 2023. 259 с.



Рис.1. Количество образующихся (1), утилизируемых и обезвреживаемых (2) отходов в процессе металлургического производства по годам

отходы – вскрышные породы, хвосты обогащения, а также отходы переработки [4]. Значимое положение в образовании и накоплении отходов производства занимает металлургический передел чугуна и стали [5]. По статистическим данным<sup>2</sup>, в настоящее время утилизируется менее половины образующихся отходов металлургического производства, что приводит к их накоплению в виде техногенных массивов на территориях промышленных предприятий (рис.1) [6].

Основными отходами черной металлургии являются шлаки доменного и сталеплавильного производств [7]. Выход доменного шлака может достигать 600 кг на 1 т чугуна, а сталеплавильного – 200 кг на 1 т стали [8].

Образующиеся при выплавке чугуна шлаки представляют собой продукты взаимодействия исходных компонентов – руды, топлива и флюса под воздействием высокотемпературного режима [9]. Топливо обеспечивает разогрев шихтовых материалов до температур 1400-1600 °С и является катализатором протекания химических реакций плавления руды. В качестве топлива используются коксующиеся сорта каменных углей – кокс [10, 11]. Пустую породу рудной части шихты и золу от сгорания кокса переводят в шлак посредством добавления флюса – материала, обеспечивающего снижение расхода тепла на плавление некоторых оксидов [12]. Температура плавления таких оксидов может составлять 1700 °С и выше, что невозможно реализовать в условиях эксплуатации доменной печи. При определенном соотношении оксидов, слагающих основную часть пустой породы руды ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ), посредством добавления флюса образуются соединения, температура плавления которых составляет 1300 °С, что позволяет отделить полезную часть от пустой в рудной шихте. В зависимости от состава рудной шихты применяется тот или иной флюс – основный, кислый или глиноземистый. В большинстве случаев добываемая руда содержит кислую породу, что подразумевает применение основного флюса, представленного известняком.

Таким образом, состав и свойства полученного шлака зависят от химического и минерального состава железной руды, золы кокса, добавляемого флюса, а также эксплуатационного состояния самой печи [13-15]. Химический состав шлаков доменного производства в основном представлен такими элементами, как кремний, кальций, алюминий и магний, в меньшей степени – железом, марганцем и серой. Массовая доля компонентов доменного шлака составляет, %:  $SiO_2$  – 33,0-44,0;  $CaO$  – 30,0-49,0;  $Al_2O_3$  – 4,5-20,0;  $MgO$  – 1,5-15,0;  $FeO$  – 0,5-3,0;  $Fe_2O_3$  – 0,3-0,8;  $MnO$  – 0,3-3,0;  $SO_3$  – 0,4-2,5.

Одной из особенностей шлака является схожесть по компонентному составу с цементом по содержанию в нем извести, кремнезема и глинозема. Именно поэтому к основным методам обращения с представленными отходами можно отнести использование в качестве вяжущего материала или заполнителя при производстве цементов и бетона, а также в дорожном строительстве [16-18]. Реже шлак используется при производстве шлаковаты в качестве теплоизоляционного материала и минерального удобрения [19, 20]. При этом количество образующегося шлака значительно пре-восходит объемы утилизации, что приводит к его накоплению и, как следствие, образованию техногенных массивов. Это обуславливает актуальность поиска новых путей утилизации рассматриваемых отходов.

<sup>2</sup> Образование, утилизация, обезвреживание и размещение отходов производства и потребления в Российской Федерации. М.: Росстат, 2023. 209 с.



В статье рассматривается альтернативная возможность утилизации доменного шлака совместно с жидким отходом полигонов твердых коммунальных отходов (ТКО) – фильтратом, который образуется в процессе эксплуатации полигонов в результате биологических и физико-химических преобразований в теле массива под влиянием инфильтрующихся атмосферных осадков (рис.2) [21]. Состав данного фильтрата, отличающийся разнообразием и непостоянством, включает обширный список поллютантов – соединения различных тяжелых металлов, а также ряд токсичных трудно окисляемых органических веществ. Миграция фильтрата полигонов ТКО за пределы полигона наносит непоправимый ущерб всем компонентам окружающей среды. Происходит загрязнение поверхностных и подземных водных объектов поступающими вместе с фильтратом солями тяжелых металлов и органическими соединениями, загрязнение почв и, как следствие, изменение их состава и сокращение растительных сообществ [22, 23].

Для очистки фильтрата полигонов ТКО возможно применение различных методов очистки сточных вод – механических, физико-химических, биологических и комбинированных, что недостаточно эффективно и экономически нецелесообразно [24]. Поэтому зачастую фильтрат собирается и используется при орошении тела полигона для ускорения процесса разложения накапливаемых отходов, что ведет к его повторному аккумулированию.

Одним из возможных вариантов утилизации фильтрата является перевод из жидкого состояния в твердую прочную фазу. Данный метод стабилизации получил название литификации фильтрата полигонов ТКО. До настоящего времени рассматривались различные способы литификации фильтрата, в частности, способ смешивания фильтрата со сланцевой золой и золой от сжигания ТКО в качестве вяжущего материала [25-27]. Развитие данного направления затруднено в связи с отсутствием в достаточных количествах вяжущего материала техногенного происхождения (сланцевой золы). Основным недостатком применения золы от сжигания ТКО остается сложность непрерывного регулирования состава поступающих на мусоросжигательные заводы коммунальных отходов с целью контроля в золе концентраций тяжелых металлов. В Санкт-Петербургском горном университете была разработана рецептура получения техногрунта из фильтрата полигона ТКО с применением вяжущего материала на основе сталеплавильного шлака [28]. Однако объемы образующегося сталеплавильного шлака в два раза ниже объемов образования доменного шлака. При этом доменный шлак обладает лучшей гидравлической активностью благодаря повышенному содержанию CaO, что должно привести к увеличению прочностных характеристик получаемого литификата. Поэтому перспективным представляется использование доменного шлака в качестве вяжущего материала.

**Методы.** Объектом исследования является доменный шлак металлургического комбината в Липецкой обл. Раскаленные жидкие шлаковые массы сливаются в траншее и остывают естественным путем [29]. Отбор проб осуществлялся на участке слива шлака после его остывания по равномерной сети согласно ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения». Участок характеризуется как однородный по составу, крупности и влажности материала (рис.3). Отобранные 22 точечные пробы (отмечены на рис.3 красным цветом) объединены в одну и доставлены для дальнейшего анализа в лабораторию Санкт-Петербургского горного университета.

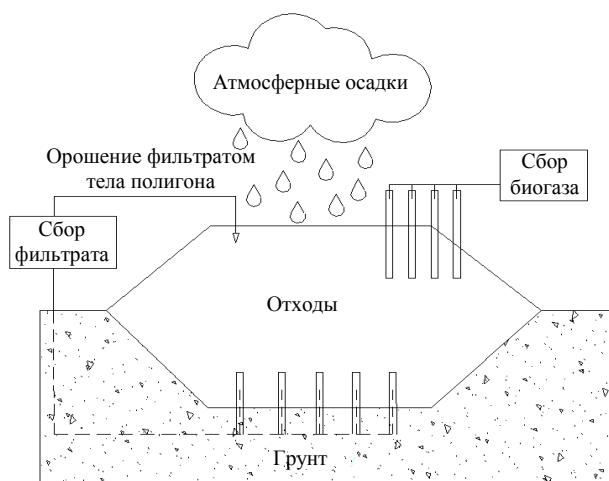


Рис.2. Схема образования фильтрата полигонов ТКО



Рис.3. Схема отбора проб доменного шлака на участке первичной переработки



Доменный шлак в качестве добавок при производстве цемента должен удовлетворять требованиям ГОСТ 3476-2019 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов». Оценка гидравлической активности шлака проводится по коэффициенту качества, который зависит от содержания некоторых оксидов. При содержании оксида магния MgO более 10 % коэффициент определяется по формуле

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)}.$$

Компонентный состав шлака определялся по ГОСТ 5382-2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» рентгенофлуоресцентным (РФА) методом с использованием последовательного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 фирмы Shimadzu [30]. Для анализа отобрана лабораторная пробы доменного шлака, произведено измельчение материала до частиц менее 30 мкм и его последующее прессование в таблетки.

Фильтрат был отобран на полигоне ТКО, расположением в Гатчинском районе Ленинградской обл. Фильтрат собирается посредством дренажной системы, проходя сквозь толщу складируемых отходов, и далее направляется в пруд накопитель, из которого идет на рециклинг – орошение тела массива для ускорения процесса разложения депонированных отходов. При этом происходит повторное накопление фильтрата и увеличение высоких концентраций загрязняющих веществ: тяжелых металлов, трудно окисляемой органики и т.д. Содержание металлов и металлоидов в фильтрате определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно методике М-02-2406-13<sup>3</sup> с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанный плазмой Shimadzu ICPE-9000 (Япония). Измерение массовых концентраций анионов проводилось методом ионной хроматографии в соответствии с методикой М-02-1805-09<sup>4</sup> с использованием ионного хроматографа Shimadzu (Япония) LC-20 Prominence.

Нормальному протеканию процесса гидратации шлака мешает наличие высокого содержания органических веществ в фильтрате. Для установления содержания в фильтрате органических веществ определены показатели химического и биологического потреблений кислорода (ХПК и БПК). ХПК определялось спектрофотометрическим методом согласно ФР.1.31.2013.16588<sup>5</sup>, БПК – манометрическим методом согласно ФР.1.31.2015.20690<sup>6</sup>.

Процесс литификации подразделяется на два этапа и заключается в смешивании фильтрата и доменного шлака с добавлением коагулянта для активации процесса затвердевания смеси посредством выпадения в осадок взвешенных частиц и некоторых органических соединений.

На первом этапе экспериментальных исследований проводился подбор коагулянта по наибольшей скорости отвердевания смеси. Для этого в четыре образца фильтрата добавляли различные коагулянты в соотношении 1:0,05 – 200 мл фильтрата и 10 г коагулянта. Полученный раствор перемешивался до прекращения реакции газообразования. В качестве коагулянтов использовались наиболее широко применяемые реагенты для очистки сточных вод: гашеная известь, сульфат алюминия, хлорид железа (III) и сульфат железа (III). По окончанию процесса коагуляции к полученной смеси добавлялась одна часть шлака (200 г), после чего смесь перемешивалась до образования однородной массы. По времени отверждения смеси определялся наилучший коагулянт. Для определения эффективности применения коагулянта дополнительно был приготовлен литификат сравнения без добавления коагулянта в соотношении 1:1 (200 мл фильтрата и 200 г шлака).

Второй этап исследований заключался в подборе оптимального соотношения компонентов – коагулянта и доменного шлака. Для этого в пять образцов фильтрата добавляли подобранный

<sup>3</sup> М-02-2406-13. Методика количественного химического анализа. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. СПб: Аналит, 2013. 25 с.

<sup>4</sup> М-02-1805-09. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит, нитрат, хлорид, фторид, бромид, сульфат, фосфат ионов в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии. СПб: Аналит, 2009. 20 с.

<sup>5</sup> ФР.1.31.2013.16588. Методика выполнения измерений бихроматной окисляемости воды (ХПК) в питьевой, поверхностной природной, сточной, морской воде, в воде бассейнов и технологической воде спектрофотометрическим методом. М.: Экоинструмент, 2013. 15 с.

<sup>6</sup> ФР.1.31.2015.20690. Методика измерений биохимического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод по изменению давления газовой фазы (манометрический метод). М.: Экоинструмент, 2015. 30 с.



в первом этапе коагулянт в соотношении 1:0,05 и различное количество частей шлака – 1, 1,25, 1,5, 1,75 и 2 (200, 250, 300, 350 и 400 г).

После определения оптимального количества внесенного шлака по скорости отвердевания смеси проводилось определение минимально необходимого количества подобранного коагулянта. Для этого в пять образцов фильтрата добавляли коагулянт в количестве от 0,01 до 0,05 частей (2, 4, 6, 8 и 10 г) и подобранное ранее оптимальное количество вносимого шлака.

Полученный литификат проанализирован на растворимость гравиметрическим методом по ГОСТ 33135-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения растворимости». Для этого была приготовлена водная вытяжка из литификата по ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки». Расчет растворимости производился по формуле

$$P = \frac{100(m_2 - m_1)}{m_{np}},$$

где  $m_1$  – масса бюкса с фильтром высушенные, г;  $m_2$  – масса бюкса с фильтром высушенные с осадком, г;  $m_{np}$  – масса пробы литификата, взятой на анализ, г.

Проведены токсикологические исследования литификата для установления его класса опасности методом биотестирования на тест-культуре водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris*). Для этого определялась кратность разведения водной вытяжки из полученного отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует. Исследование осуществлялось по методике ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04<sup>7</sup> и заключалось в регистрации разницы оптической плотности между тест-культурой водоросли хлорелла, выращенной в среде, не содержащей вредных веществ (контроль) и в тестовом образце водной вытяжки, который может содержать вредные вещества. Была приготовлена водная вытяжка из литификата и проводились разбавления в 10, 100, 1000 и 10000 раз по методике для отходов производства и потребления. Критерием токсичности считается снижение величины оптической плотности по сравнению с контрольным вариантом (дистиллированной водой) на 20 % и более, а также при стимуляции роста водорослей на 30 % и более.

При подавлении прироста более чем на 20 % величина токсичной кратности разбавления рассчитывается по формуле

$$TKP = 10 \frac{(\lg P_6 - \lg P_m)(I_m - 0,2)}{I_m - I_6} + \lg P_m,$$

где  $P_6$  – кратность разбавления (наибольшая), при которой процент отклонения был ниже критерия токсичности (20 %);  $P_m$  – кратность разбавления (меньшая), при которой процент отклонения был выше критерия токсичности;  $I_6$  и  $I_m$  – отклонения от контроля, соответствующие этим разбавлениям, доли.

Для установления степени вымываемости из литификата органической составляющей были определены ХПК и БПК в водной вытяжке по тем же методикам, что и для фильтрата.

Определение валовых концентраций металлов и металлоидов, а также их подвижных и водорастворимых форм в литификате проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Для определения валовых форм элементов проводили микроволновое разложение предварительно измельченного литификата в смеси концентрированных кислот – азотной, соляной и фтористоводородной. Для определения водорастворимых форм готовили водную вытяжку по ГОСТ 26423-11 «Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки». Для определения подвижных форм готовилась вытяжка из литификата с ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 по РД 52.18.289<sup>8</sup>.

**Обсуждение результатов.** Представленный способ утилизации доменного шлака совместно с фильтратом полигонов ТКО основан на переходе фильтрата из жидкого агрегатного состояния в твердую устойчивую форму посредством использования в качестве связующего материала измельченного доменного шлака с крупностью частиц до 5 мм вместо цемента (рис.4).

<sup>7</sup> ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04. 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., 2014. 36 с.

<sup>8</sup> РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М.: Государственный комитет по гидрометеорологии, 1990. 36 с.

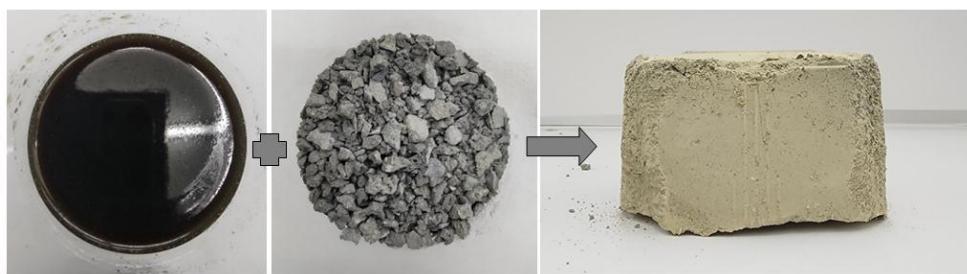


Рис.4. Фильтрат полигонов ТКО, доменный шлак, полученный продукт литификации

Доменный шлак хорошо изучен как материал, применяемый в качестве минеральной добавки к цементу и бетонам. Он может использоваться как вяжущая составляющая, так и быть заполнителем вместо щебня [31, 32]. При его использовании в качестве добавки решаются две основные экологические задачи – сокращение выбросов диоксида углерода в атмосферу при производстве цементов, а также частичная утилизация отхода и его вторичное использование.

Состав исследуемого шлака, а также рассчитанный на его основе коэффициент качества представлены в табл.1. По полученным данным, исследуемый шлак относится к 3-му сорту, что говорит о его малой активности и непригодности к использованию в качестве вяжущего материала при изготовлении цементов и бетонов высокой прочности [33, 34]. Таким образом, есть необходимость поиска альтернативного способа утилизации данного доменного шлака. Предлагается его использование в качестве гидравлического вяжущего при стабилизации жидкого отхода полигонов ТКО.

Таблица 1

## Химический состав доменного шлака

Образец	Массовая доля компонентов, %									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	K
Норма для 3-го сорта	н/п*	н/п	н/п	Не более 15,0	н/п	Не более 4,0	н/п	Не более 4,0	Не более 0,1	Не менее 1,20
Доменный шлак	40,5	38,1	5,8	10,5	0,47	0,33	2,4	0,39	Менее 0,0001	1,30

\* Не регламентируется.

Состав фильтрата полигонов ТКО во многом зависит от состава складируемых отходов и условий их складирования, климатических условий и времени функционирования полигона [35]. Состав фильтрата, используемого в настоящем исследовании, представлен в табл.2.

Таблица 2

## Показатели фильтрата полигона ТКО

Показатель	Значение	ПДК <sup>9</sup>
pH	7,8	6,0-9,0
Электропроводность, мкСм/см	46000	н/н*
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	4750	2
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	17200	15
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	13405	1500
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	6075	350
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	252	500
Гидрокарбонаты, мг/дм <sup>3</sup>	12501	н/н

\* Не нормируется.

<sup>9</sup> СанПиН 1.2.3685-21. Санитарные правила и нормативы. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М.: Минздравсоцразвития России, 2021. С. 419-510.



## Окончание табл.2

Показатель	Значение	ПДК
Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	51,9	45,0
Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	13,8	3,0
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	1894	1,5
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	1266	н/н
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	2384	200
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	365	180
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	168	50
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	9,8	0,3
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	1,0
Кадмий, мг/дм <sup>3</sup>	0,267	0,001
Ртуть, мг/дм <sup>3</sup>	<0,005	0,0005
Кобальт, мг/дм <sup>3</sup>	<0,05	0,1
Хром, мг/дм <sup>3</sup>	2,31	0,05
Свинец, мг/дм <sup>3</sup>	<0,1	0,01
Мышьяк, мг/дм <sup>3</sup>	<0,01	0,01
Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	6,5	5,0
Никель, мг/дм <sup>3</sup>	0,40	0,02
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	0,1
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	5,1	0,2

Таким образом, превышения ПДК, установленных для воды подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования, наблюдаются почти по каждому из приведенных показателей. Так, содержание ионов аммония превысило ПДК более чем в 1000 раз.

Высокое содержание органических веществ в фильтрате (ХПК – 17200 мгО<sub>2</sub>/л) замедляет процесс гидратации доменного шлака. По ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» окисляемость воды, используемой для приготовления бетонных смесей, должна быть не более 15 мг/л. Поэтому процесс литификации был разделен на два этапа. Первый этап представлен процессом коагулирования частиц [36, 37]. Высокая интенсивность образования осадка при выбранном соотношении компонентов (10 г коагулянта на 200 мл фильтрата) визуально наблюдается при использовании сульфатов алюминия и железа (III), что говорит об их высокой коагулирующей способности (рис.5). Для дальнейших исследований был выбран сульфат алюминия ввиду его меньшей токсичности по сравнению с сульфатом железа (III).

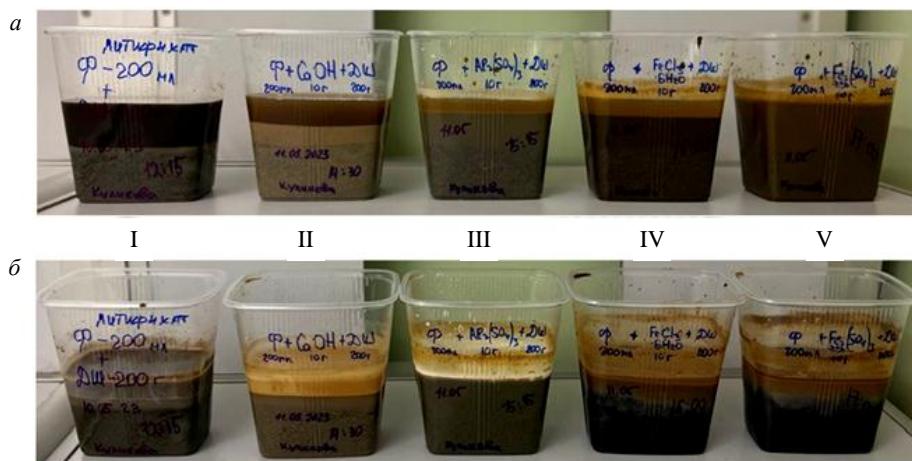


Рис.5. Подбор оптимального коагулянта по скорости отверждения смеси:

а – в день приготовления смеси; б – на 10-й день твердения;

I – без коагулянта; II – Ca(OH)<sub>2</sub>; III – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; IV – FeCl<sub>3</sub>; V – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

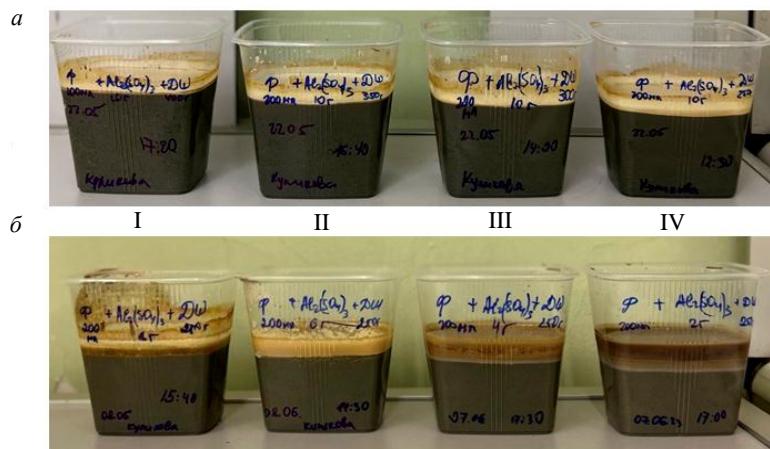


Рис.6. Подбор рецептуры литификата:

а – оптимального количества вносимого шлака: I – 400 г; II – 350 г; III – 300 г; IV – 250 г;

б – оптимального количества вносимого коагулянта: I – 8 г; II – 6 г; III – 4 г; IV – 2 г

Предварительная коагуляция запускает второй этап литификации – непосредственное затвердевание смеси с помощью связующего вещества – доменного шлака. По результатам проведенных лабораторных исследований была подобрана оптимальная по времени отвердевания рецептура литификата – 200 мл фильтрата, 6 г сульфата алюминия и 250 г доменного шлака (рис.6). Соотношение компонентов – фильтрат : коагулянт : доменный шлак = 1:0,03:1,25 – было выбрано потому, что при внесении большего количества шлака скорость отвердевания не изменяется, а при меньшей дозировке  $Al_2(SO_4)_3$  не запускается процесс коагуляции. Полное затвердевание литификата произошло спустя 14 дней с начала эксперимента. Наибольшая скорость набора прочности смеси была отмечена для фракции шлака менее 1 мм.

По результатам экспериментальных исследований растворимости литификата было установлено, что лишь 3 % от полученного материала будет вымываться при инфильтрации через него атмосферных осадков.

Результаты исследований полученного литификата на содержание валовых, подвижных и водорастворимых форм металлов и металлоидов представлены в табл.3, pH солевой вытяжки литификата составил свыше 12. Установленные концентрации сравнивались с ПДК для суглинистых и глинистых почв с pH солевой вытяжки более 5,5.

Таблица 3

Содержание элементов в литификате

Элемент	Валовые концентрации, мг/кг	Концентрации подвижных форм, мг/кг	Концентрации водорастворимых форм, мг/кг	ПДК веществ в почве, мг/кг	ПДК <sup>10</sup> подвижных форм веществ в почве, мг/кг
Железо общее	2531	146	0,9	н/н	н/н
Цинк	3	0,3	0,1	220	23
Алюминий	4967	198	17	н/н	н/н
Хром	126	1,6	0,1	н/н	6,0
Никель	55	1,6	0,4	80	4,0
Кадмий	Менее 0,01	Менее 0,05	Менее 0,05	2,0	н/н
Медь	2,2	Менее 0,5	0,5	132	3,0
Марганец	1471	410	1,9	1500	100
Свинец	Менее 0,05	Менее 0,5	Менее 0,5	130	6,0
Кобальт	Менее 0,01	Менее 0,5	Менее 0,5	н/н	5,0

<sup>10</sup> СанПиН 1.2.3685-21. С. 541-545.



Окончание табл.3

Элемент	Валовые концентрации, мг/кг	Концентрации подвижных форм, мг/кг	Концентрации водорастворимых форм, мг/кг	ПДК веществ в почве, мг/кг	ПДК подвижных форм веществ в почве, мг/кг
Кальций	223963	75728	3528	н/н	н/н
Барий	798	156	2,1	н/н	н/н
Магний	31374	7200	48	н/н	н/н
Натрий	7036	2500	1687	н/н	н/н
Калий	8132	2091	967	н/н	н/н
Стронций	525	318	16,2	н/н	н/н
Ванадий	28	1,6	Менее 5,0	150	н/н
Ртуть	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,005	2,1	н/н
Мышьяк	31	Менее 0,05	Менее 0,05	10,0	н/н
Титан	3048	Менее 5,0	Менее 5,0	н/н	н/н

Из полученных данных следует, что концентрации валового содержания тяжелых металлов и их подвижных форм в литификате не превышают ПДК в почвах населенных пунктов, за исключением валового содержания мышьяка. Согласно проведенным исследованиям подвижных и водорастворимых форм мышьяка в вытяжках из литификата обнаружено не было. В случае воздействия атмосферных осадков на литификат миграция мышьяка в природную среду не происходит [38].

Полученные значения показателей ХПК (687 мгО<sub>2</sub>/л) и БПК (173 мгО<sub>2</sub>/л) для водной вытяжки из литификата снизились более чем в 25 раз по сравнению с теми же показателями в фильтрате.

По результатам токсикологических исследований была установлена токсичная кратность разбавления водной вытяжки из полученного отхода, при которой происходит подавление прироста по сравнению с дистиллированной водой на 20 % – 48,5 (табл.4). Согласно приказу Минприроды России<sup>11</sup> при кратности разведения водной вытяжки от 1 до 100 отход можно отнести к IV классу опасности.

Таблица 4

#### Биотестирование на культуре водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris*)

Кратность разбавления	Оптическая плотность после 22 ч культивирования*	Оптическая плотность после 22 ч культивирования средняя	Отклонение от контроля, %	Оценка качества
Контроль	0,048	0,048	–	–
1	0,016	0,015	76,1	Оказывает
10	0,036	0,036	25,0	Оказывает
100	0,040	0,040	17,7	Не оказывает
1000	0,042	0,042	13,6	Не оказывает
10000	0,044	0,044	9,4	Не оказывает

\* За вычетом оптической плотности после добавления хлореллы до начала культивирования.

На основании результатов исследований состава и свойств литификата предлагается его использование в качестве техногрунта (рис.7) для создания изолирующего промежуточного слоя при складировании отходов в соответствии с инструкцией по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых коммунальных отходов<sup>12</sup>. В качестве изолирующего материала на полигонах хранения ТКО используются отходы известняка, шлаки ТЭЦ, гипсодержащие отходы и т.д. Допустимо использование других промышленных отходов IV класса опасности. Изоляция материалом осуществляется ежедневно толщиной слоя от 0,15 до 0,25 м. Таким образом, применение полученного

<sup>11</sup> Приказ Минприроды РФ от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду».

<sup>12</sup> Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых коммунальных отходов. М.: Министерство строительства Российской Федерации, 1996. 39 с.



Рис.7. Пересыпной материал на основе фильтрата полигонов ТКО и доменного шлака

в исследованиях литефиката в качестве альтернативного изолирующего материала является актуальным для деятельности полигонов ТКО [39-41].

**Заключение.** В результате проведенных исследований разработан способ утилизации доменного шлака совместно с фильтратом полигонов ТКО. Способ основан на отвердевании фильтрата посредством добавления в качестве вяжущего материала доменного шлака.

Перед внесением измельченного шлака в жидкий отход добавляется коагулянт для снижения в нем высоких концентраций органических соединений. В качестве коагулянта был выбран сульфат алюминия – реагент, обладающий наибольшей коагулирующей способностью в сравнении с другими испытываемыми соединениями.

Проведенные эксперименты позволили установить оптимальную дозировку внесения в фильтрат коагулянта и доменного шлака в соотношении 1:0,03:1,25 (фильтрат, сульфат алюминия, доменный шлак). Рецептура может быть применена и для других объектов исследования. Однако колебания состава фильтрата и доменного шлака могут незначительно влиять на получение литефиката, что требует некоторой корректировки доз вносимых компонентов.

Найдено применение полученного материала для формирования изолирующего слоя при пересыпке отходов производства и потребления [42]. Установлен IV класс опасности полученного литефиката, а также отсутствие в нем подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов, что подтверждает возможность его использования. В результате будет снижено негативное воздействие на окружающую среду за счет утилизации сразу двух видов накапливаемых отходов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.Т., Желтенков А.В., Балдин К.В. Проблемы и потенциал развития экономики, промышленного производства и инноваций в современной России // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Экономика. 2023. № 2. С. 48-58. DOI: 10.18384/2310-6646-2023-2-48-58
2. Говорухин В.А., Кучина Е.В. Устойчивое развитие предприятий metallургической промышленности в контексте ESG-трансформации // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Экономика и менеджмент». 2023. Т. 17. № 2. С. 92-100. DOI: 10.14529/em230207
3. Бежанов И.В. Пути развития metallургической промышленности в России // Прогрессивная экономика. 2023. № 10. С. 111-124. DOI: 10.54861/27131211\_2023\_10\_111
4. Игнатьева М.Н., Юрак В.В., Стровский В.Е. Техногенные минеральные образования: проблемы перехода к циркулярной экономике // Горные науки и технологии. 2021. Т. 6. № 2. С. 73-89. DOI: 10.17073/2500-0632-2021-2-73-89
5. Катунин В.В., Зиновьева Н.Г., Иванова И.М., Петракова Т.М. Основные показатели работы черной metallургии России в 2019 г. // Черная metallургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2020. Т. 76. № 4. С. 309-334. DOI: 10.32339/0135-5910-2020-4-309-334
6. Скобелев Д.О., Марьев В.А., Шубов Л.Я. и др. Отходы горно-металлургической отрасли: систематизация технологических решений экологических задач. Часть I // Экологические системы и приборы. 2018. № 12. С. 29-37. DOI: 10.25791/esip.12.2018.305
7. Riley A.L., MacDonald J.M., Burke I.T. et al. Legacy iron and steel wastes in the UK: Extent, resource potential, and management futures // Journal of Geochemical Exploration. 2020. Vol. 219. № 106630. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106630
8. Печенцов И.М. Переработка отходов metallургической промышленности для стабилизации и укрепления проблемных грунтов // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2023. Т. 20. № 4. С. 811-819. DOI: 10.20295/1815-588X-2023-4-811-819
9. Кочешкова І.М. Зарубіжний досвід утворення та використання доменних шлаків // Економічний вісник Донбасу. 2020. № 2 (60). С. 181-186. DOI: 10.12958/1817-3772-2020-2(60)-181-186
10. Харченко А.С., Сибагатуллина М.И., Харченко Е.О. и др. Снижение удельного расхода кокса в доменной печи воздействием на зону замедленного теплообмена // Известия высших учебных заведений. Черная metallургия. 2023. Т. 66. № 4. С. 394-402. DOI: 10.17073/0368-0797-2023-4-394-402
11. Рудко В.А., Габдулхаков Р.Р., Плягай И.Н. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России// Записки Горного института. 2023. Т. 263. С. 795-809.
12. Павлов А.В., Спирин Н.А., Бегинюк В.А. и др. Анализ шлакового режима доменной плавки с использованием модельных систем поддержки принятия решений // Известия высших учебных заведений. Черная metallургия. 2022. Т. 65. № 6. С. 413-420. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-6-413-420
13. Бажин В.Ю., Устинова Я.В., Федоров С.Н., Шалаби М.Э.Х. Повышение энергетической эффективности руднотермических печей при плавке алюмокремниевого сырья // Записки Горного института. 2023. Т. 261. С. 384-391.
14. 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
15. Хоботова Э.Б., Игнатенко М.И., Сторчак О.Г. и др. Минеральный состав отвальных доменных шлаков // Известия высших учебных заведений. Черная metallургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 774-781. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-774-781
16. Сахапова Т.С., Баранова К.О., Хуснутдинов М.И., Тихонов В.А. Методы обращения с отходами на предприятиях: внедрение системы управления по обращению отходами // Горная промышленность. 2021. № 5. С. 94-98. DOI: 10.30686/1609-9192-2021-5-94-98
17. Чукаева М.А., Матвеева В.А., Сверчков И.П. Комплексная переработка высокоуглеродистых золошлаковых отходов // Записки Горного института. 2022. Т. 253. С. 97-104. DOI: 10.31897/PMI.2022.5



18. *Oge M., Ozkan D., Celik M.B. et al.* An Overview of Utilization of Blast Furnace and Steelmaking Slag in Various Applications // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. Part 1. P. 516-525. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.01.023
19. *Ahmad J., Kontoleon K.J., Majdi A. et al.* A Comprehensive Review on the Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS) in Concrete Production // Sustainability. 2022. Vol. 14. Iss. 14. № 8783. DOI: 10.3390/su14148783
20. Еремеева А.М., Ильяшенко И.С., Коршунов Г.И. Возможность применения биодобавок к топливу на горнодобывающих предприятиях // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 10-1. С. 39-49. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_101\_0\_39
21. Шаповалов Д.А., Холин Р.Н., Скоробогатова У.Е. Моделирование и оценка загрязнения грунтовых и поверхностных вод фильтратом полигона твердых бытовых отходов // International Agricultural Journal. 2021. Т. 64. № 2. С. 8-19. DOI: 10.24411/2588-0209-2021-10305
22. Сарапулова Г.И. Геохимический подход в оценке воздействия техногенных объектов на почвы // Записки Горного института. 2020. Т. 243. С. 388-392. DOI: 10.31897/PMI.2020.3.388
23. Matveeva V.A., Alekseenko V.A., Karthe D., Puzanov A.V. Manganese Pollution in Mining-Influenced Rivers and Lakes: Current State and Forecast under Climate Change in the Russian Arctic // Water. 2022. Vol. 14. Iss. 7. № 1091. DOI: 10.3390/w14071091
24. Милютина Н.О., Политаева Н.А., Зеленковский П.С. и др. Анализ методов очистки фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов // Вестник Евразийской науки. 2020. Т. 12. № 3. 11 с. DOI: 10.15862/03NZVN320
25. Притужалова О.А., Жованик И.А. Анализ изученности свалочного фильтрата на российских полигонах твердых коммунальных отходов // Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле. 2024. Т. 33. № 4. С. 413-426. DOI: 10.35634/2412-9518-2023-33-4-413-426
26. Hao Zhang, Zehua Ji, Yuxin Zeng, Yuansheng Pei. Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate contaminants using solid alkali-activated geopolymers with a high liquid solid ratio and fixing rate // Chemosphere. 2022. Vol. 288. Part 2. № 132495. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132495
27. Язев А.В., Милютина Н.О., Аверьянова Н.А. и др. Литификация фильтрата полигонов ТКО как способ его утилизации // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 6. С. 36-41. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-6-36-41
28. Патент № 2807336 РФ. Способ получения инертного грунта / В.А.Матвеева, И.М.Валиулин, М.А.Чукаева, Ю.Д.Смирнов. Опубл. 14.11.2023. Бюл. № 32.
29. Пономаренко М.Р., Кутепов Ю.И. Использование типизации горнотехнических объектов для обоснования деформационного мониторинга открытых горных разработок // Известия Уральского государственного горного университета. 2020. Т. 4 (60). С. 115-122. DOI: 10.21440/2307-2091-2020-4-115-122
30. 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
31. Панова В.Ф., Панов С.А., Камбалина И.В. Заполнитель и цемент на основе вторичных минеральных ресурсов // Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема. 2016. № 1 (22). С. 72-77.
32. Talapaneni T., Chaturvedi V. Proposing a suitable slag composition by estimating the fusion behavior, viscosity and desulphurization ability for blast furnaces running with high alumina // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 67. Part 4. P. 558-565. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.07.452
33. Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И. и др. Оценка физико-химической эффективности минеральных добавок различного состава в цементных системах // Эксперт: теория и практика. 2021. № 5 (14). С. 41-47. DOI: 10.51608/26867818\_2021\_5\_41
34. Блинов П.А., Шанышеров А.В., Черемианцев Д.М. и др. Анализ и выбор тампонажной смеси, устойчивой к динамическим нагрузкам, с целью повышения качества герметичности крепи в затрубном пространстве // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 11. С. 115-123. DOI: 10.18799/24131830/2022/11/3726
35. Ашихмина Т.В., Каверина Н.В., Куприенко П.С. Анализ негативных экологических последствий эксплуатации полигона твердых коммунальных отходов г. Воронежа на разных этапах его жизненного цикла // Региональные геосистемы. 2020. Т. 44. № 3. С. 343-358. DOI: 10.18413/2712-7443-2020-44-3-343-358
36. Красавцева Е.А., Жилкин Б.О., Макаров Д.В. и др. Очистка сточных вод ООО «Ловозерский ГОК» от ионов фтора методом химической коагуляции // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 297-301. DOI: 10.31241/FNS.2020.17.056
37. Петрова Т.А., Рудзин Э. Рекультивация техногенно-нарушенных земель с применением осадков сточных вод в качестве мелиорантов // Записки Горного института. 2021. Т. 251. С. 767-776. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.16
38. Петров Д.С., Данилов А.С. Гидрохимическая характеристика и экологическое состояние водных экосистем в зоне влияния предприятия по производству минеральных удобрений // Горный журнал. 2023. № 9. С. 83-88. DOI: 10.17580/gzh.2023.09.12
39. Москояна Т.Д., Власенко В.П. Рекультивация земель, нарушенных бытовыми отходами / Современные проблемы и перспективы развития земельно-имущественных отношений. Сборник статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции, 20 апреля 2023, Краснодар, Россия. Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т.Трубилина, 2023. С. 316-322.
40. Шумилова Л.В., Хатькова А.Н., Размахнин К.К., Номоконова Т.Г. Применение наилучших доступных технологий для повышения экологической безопасности при утилизации золошлаковых отходов // Вестник Забайкальского государственного университета. 2022. Т. 28. № 8. С. 23-34. DOI: 10.21209/2227-9245-2022-28-8-23-34
41. Пашкевич М.А., Патокин Д.А. Направления использования нитроцеллюлозосодержащих отходов химической промышленности на объектах минерально-сырьевого комплекса // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 9-1. С. 215-230. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_91\_0\_215
42. Юрек В.В., Усманов А.И. Восстановление нарушенных земель в горных экосистемах // Устойчивое развитие горных территорий. 2023. Т. 15. № 4. С. 901-911. DOI: 10.21177/1998-4502-2023-15-4-901-911

**Авторы:** М.А.Пашкевич, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия), Ю.А.Куликова, аспирант, [s215075stud.spmi.ru](https://s215075stud.spmi.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6205-5328> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.