

УДК 544.723.21

Черкас Н.А., студент 22-ПБ-ТБ1

Короткова Т.Г., профессор

Данильченко А.С., доцент

Кубанский государственный технологический университет

Cherkas N.A., student 22-PB-TB1

Korotkova T.G., professor

Danilchenko A.S., associate professor

Kuban State Technological University

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФОРА

### USE OF ASH-AND-SLAG WASTE TO REMOVE PHOSPHORUS FROM WASTEWATER

Экспериментальные исследования на стеновых лабораторных установках и в реальных условиях показывают, что угольная зола обладает способностью удалять фосфор из бытовых сточных вод. Адсорбционная способность золы в отношении фосфора позволяет использовать её в качестве адсорбента для очистки сточных вод (СВ).

Фосфор является питательным веществом для биологических систем. В растворимой форме фосфат обладает хорошими поверхностно-активными свойствами и широко используется в чистящих и моющих средствах. Его использование ускоряет рост водорослей в водных системах. Цветение водорослей наблюдалось в реках и озерах, где сбрасывались СВ, содержащие растворимый фосфат. Однако чрезмерный рост вызывает эвтрофикацию, в результате которой популяция рыб умирает от недостатка кислорода. Растворимый фосфор также связан с цветением водорослей, которые продуцируют токсичные микробы. Это обычно называют красным приливом. Сток с удобренных полей, сброс из септиков или стоки из неочищенных промышленных сточных вод могут привести к попаданию избыточного фосфора в водные объекты или грунтовые воды. Проведенные исследования двух типов угольной золы лигнитовой и битумной (Канада) показали следующие результаты. Тип золы влияет на количество фосфора, которое может быть удалено. Золу размещали параллельно в грунтовых фильтрующих слоях, подаваемых из септической системы очистки СВ. Гидропроводность золофильтрационных пластов составляла 2,5-7,6 см/с, что характерно для илистых песков. СВ из фильтрующих слоев анализировались ежемесячно для получения данных о производительности. В ходе исследования пластины были облицованы полиэтиленом для

предотвращения проникновения СВ в грунт. Битумная зола за 2 года испытаний удалила из СВ 73 % растворимого фосфора, а лигнитовая зола 82 % растворимого фосфора. Было обнаружено, что сорбционные характеристики соответствуют изотермам Ленгмюра или Фрейндлиха. Помимо удаления фосфора, также были значительно снижены и другие параметры, такие как биологическая потребность в кислороде, аммиак, кишечная палочка (*E. coli*) и общее содержание взвешенных веществ [1].

Угольная зола с электростанции Huaneng Jinling в Нанкине (Китай) была обработана путем сушки при 105 °C в течение 24 ч до постоянного веса, механического измельчения и высокотемпературного прокаливания для увеличения площади контакта частиц порошка, повышения сорбционной емкости и удаления остаточного органического вещества, такого как несгоревший уголь, с целью повышения чистоты продукта для последующего синтеза. В результате синтеза получен химический состав продукта солидатного типа N-A-S-H (SOD), который аналогичен составу исходной золы, образовавшей алюмосиликат натрия с низким соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . По результатам БЭТ-анализа удельная площадь поверхности синтезированного продукта увеличивается от 1,58 м<sup>2</sup>/г исходной золы до 260,54 м<sup>2</sup>/г, что в 22 раз больше исходной. В SOD имеется большое количество наноразмерных микропор. Величина катионообменной емкости возросла с 7,5 ммоль/кг до 136,5 ммоль/кг, а катионообменная способность SOD намного больше, чем у исходной золы. В оптимальных условиях адсорбции степень удаления аммония составила 73,3 %, фосфата – 85,8 %. Данные о равновесии хорошо согласуются с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. По термодинамическим расчетам установлено, что адсорбция аммония и фосфора является теплопоглощающим и самопроизвольным процессом. Таким образом, синтезированный адсорбент обладает хорошими адсорбционными свойствами и имеет большой потенциал применения для очистки СВ от загрязняющих веществ [2].

Разработки китайских ученых по использованию синтетического цеолита из летучей золы для очистки высококонцентрированных фосфорных сточных вод направлены на её утилизацию, т.е. сокращению накопленных твердых отходов на золоотвалах. Синтетический цеолит получали из угольной золы уноса одностадийным гидротермальным синтезом и применяли для адсорбции фосфора из промышленных сточных вод (~8000 мг-Р/л), изучали его адсорбционные характеристики. Результаты показали, что продукт представляет собой хорошо кристаллизованный цеолит Na-P1 с типичной морфологией пластинчатых и стержневидных кристаллов. По сравнению с исходной летучей золой удельная площадь поверхности и средний объем пор синтетического цеолита были в девять и шесть раз больше, чем у летучей золы, достигая 43,817 м<sup>2</sup>/г и 0,122 см<sup>3</sup>/г. Результаты адсорбции фосфора на синтетическом цеолите показали, что синтетический цеолит обладает хорошими адсорбционными свойствами по

отношению к фосфору. Процесс адсорбции соответствовал кинетической модели псевдовторого порядка с коэффициентом детерминации 0,998. Статика сорбции фосфора на синтетическом цеолите соответствовала модели Ленгмюра с коэффициентом детерминации 0,989. Максимальная адсорбционная способность фосфора составляла 84,4 мг-Р/г цеолита [3].

Проведены исследования для удаления фосфора из водных растворов промышленными побочными продуктами: стальным шлаком, кремнеземом и биоматериалами (персиковая оболочка и мискантус). Исследовано влияние начальной концентрации фосфора, времени сорбции и значения pH на адсорбционную способность и эффективность очистки. Результаты показали, что адсорбция фосфора всех адсорбентов с концентрацией фосфора от 5 мг/л до 700 мг/л соответствует уравнению Ленгмюра. Стальной шлак проявляет более высокую Р-адсорбционную способность и эффективность адсорбции по сравнению с кремнеземом и биоматериалами с расчетной максимальной адсорбционной способностью стальным шлаком 20,4 мг/г. Кроме того, результаты Р-десорбции показали, что стальной шлак имеет очень низкую Р-десорбцию. Термообработку использовали для повышения адсорбционной способности мискантуса за счет изменения характеристик структуры пор, определяемых БЭТ. Кинетические данные адсорбции стального шлака соответствуют модели псевдовторого порядка. Р-адсорбция оболочки мицантуса и персика отвечает физической адсорбции, тогда как механизм адсорбции стального шлака можно объяснить выделением  $\text{Ca}^{2+}$ , который может реагировать с фосфором и образовывать стабильный Ca-P осадок. Сделано предположение, что сталеплавильные шлаки могут функционировать в качестве эффективного адсорбирующего заполнителя для производства бетона [4].

Проведенные нами исследования по удалению фосфатов из модельных и реальных водных растворов [5, 6] также подтверждают адсорбционную способность золошлаковых отходов ТЭС и ГРЭС. Установлено, что фазовое равновесие в системе фосфаты – прокаленный сорбент более качественно описывается изотермой Ленгмюра, а кинетика сорбции отвечает кинетическому уравнению псевдовторого порядка с коэффициентом детерминации 0,999. Эффективность очистки 97–98 % получена при содержании фосфатов в начальном растворе 10 и 20 мг/дм<sup>3</sup>.

### Список литературы

1. Kirk D.W., Jia C.Q., Alan J.Y., Torrenueva L. Wastewater remediation using coal ash // J Mater Cycles Waste Manag. 2003. Vol. 5. P. 5–8  
<https://www.researchgate.net/publication/226984559>
2. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal Synthesis of Sodalite-Type N-A-S-H from Fly Ash to Remove Ammonium and Phosphorus from Water // Materials. 2021. Vol. 14. No 11. P. 2741.  
<https://doi.org/10.3390/ma14112741>

3. Zhang K., Dyk L.V., He D., Deng J., Liu S., Zhao H. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater // Green Processing and Synthesis. 2021; 10: 349–360. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
4. Wu F., Yu Q.L., Gauvin F., Brouwers H. J. H., Liu C. Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 278, [123933]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123933>
5. Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Удаление фосфатов из водных растворов с помощью статической сорбции на золошлаковом сорбенте. Анализ коэффициентов распределения на основе изотерм адсорбции // Журнал физической химии. 2024. Т.98. № 10. С. 97–109. <https://doi.org/10.31857/S0044453724100153>
6. Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Кинетика сорбции фосфатов сорбентом из золошлаковых отходов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. № 3. С.423–432. <https://doi.org/10.21285/achb.989>

### References

1. Kirk D.W., Jia C.Q., Alan J.Y., Torrenueva L. Wastewater remediation using coal ash // J Mater Cycles Waste Manag. 2003. Vol. 5. P. 5–8 <https://www.researchgate.net/publication/226984559>
2. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal Synthesis of Sodalite-Type N-A-S-H from Fly Ash to Remove Ammonium and Phosphorus from Water // Materials. 2021. Vol. 14. No 11. P. 2741. <https://doi.org/10.3390/ma14112741>
3. Zhang K., Dyk L.V., He D., Deng J., Liu S., Zhao H. Synthesis of zeolite from fly ash and its adsorption of phosphorus in wastewater // Green Processing and Synthesis. 2021; 10: 349–360. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
4. Wu F., Yu Q.L., Gauvin F., Brouwers H. J. H., Liu C. Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 278, [123933]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123933>
5. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Removal of phosphates from aqueous solutions using static sorption on an ash and slag sorbent. Analysis of distribution coefficients based on adsorption isotherms // Russian Journal of Physical Chemistry. 2024. Vol. 98. No. 10. P. 97–109. <https://doi.org/10.31857/S0044453724100153>
6. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Sorption kinetics of phosphates by a calcined sorbent from ash and slag waste. Proceedings of Universities // Applied Chemistry and Biotechnology. 2025. Vol 15. No 3. P. 423-432. <https://doi.org/10.21285/achb.989>