

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗОЛОЙ ОТ СЖИГАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Т. А. Василенко, И. В. Черныш

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия

Ключевые слова: адсорбция азота; ионный обмен; пористость; отход производства; зола от сжигания растительных и минеральных отходов; очистка воды от тяжелых металлов.

Аннотация: Рассмотрены результаты по использованию золы, образованной при совместном сжигании в производственных условиях трех видов отходов IV и V классов опасности: отбеливающей глины с растительными маслами, подсолнечной лузги и остатков после механической очистки семян подсолнечника для очистки водных растворов от тяжелых металлов – меди и цинка. Получены изотермы адсорбции и десорбции молекулярного азота для нативной золы, которая характеризует ее преимущественно как мезопористый материал. Исходная зола подвергнута модификации растворами соли, щелочью и кислотами с последующим установлением количества извлекаемых ионов. Установлена природа взаимодействия золы с ионами тяжелых металлов в растворах по двум направлениям: ионный обмен и реагентная очистка с образованием гидроксидов. Кислотная модификация HNO_3 и HCl (20%-ные растворы) приводит к увеличению количества извлекаемых ионов меди и цинка – от 1,21 до 1,36 раз; щелочная и солевая модификации NaOH и NaCl (20%-ные растворы) приводит к увеличению от 1,18 до 1,23 раза.

Введение

Наряду с традиционными реагентами и сорбентами применяются для извлечения из сточных вод различных загрязняющих веществ отходы, образуемые в различных отраслях промышленности [1 – 7]. Тяжелые метал-

Василенко Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент кафедры экобиотехнологии, e-mail: LAND-VNA78@List.ru; Черныш Ирина Вениаминовна – аспирант кафедры экобиотехнологии, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия.

лы (ТМ) являются одними из приоритетных загрязняющих веществ в окружающей среде, и в их отношении установлены жесткие нормативы в объектах окружающей среды. Несмотря на широкий выбор материалов для очистки, требуются новые технологии с применением вторичных материалов ресурсов.

В работах [8, 9] дано описание сорбента на основе шлама водоочистки (в составе преобладают карбонаты кальция и магния, оксид железа) для извлечения из водных растворов трех металлов – никеля, меди и железа. Эффективность очистки достигает до 40 – 100 %. Пыль металлургического производства на основе магнетита рекомендуется в качестве адсорбента для очистки сточных вод гальванического производства от ионов никеля, кадмия, меди, хрома, цинка [10].

Зола от сжигания органической биомассы в котле-утилизаторе предлагается в качестве адсорбента в отношении ионов меди. Очистка в динамических условиях показала, что значение полной обменной емкости (ОЕ) достигает до 285 мг/г. В составе золы преобладают оксиды кальция, кремния, магния [11].

Авторами работы [12] предложен сорбционный материал на основе вторичных материальных ресурсов – смеси опилок древесины и бентонитовой глины (минеральный компонент предварительно подвергался солевой активации – раствором NaHCO_3) для очистки от ионов меди и никеля. Значения сорбционной ОЕ достигают до 65 и 35 мг/г соответственно в отношении указанных ТМ.

В проведенном исследовании рекомендуются в качестве сорбционных материалов: осадок водоочистки минерального происхождения; отходы сельского хозяйства – обмолоты растений, а также их комбинации. Показано, что лучшие сорбционные свойства в отношении ионов свинца проявляет термообработанная смесь ($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$) на основе минерального осадка и шелухи подсолнечника (1 : 1). Эффективность очистки достигает до 99 % [13]. Для удаления ионов Cr^{6+} из технологической воды при производстве цемента использовалась чугунная стружка фракции $< 0,9$ мм. Очистка в динамических условиях в первые 11 ч показала, что эффективность составляет до 100 % с последующим снижением до 98,2 % [14]. Бой керамического кирпича фракции 1...2 мм (некондиционная продукция и т.п.) использовался для извлечения ионов железа из модельных растворов ($C_{\text{нач}} \text{Fe}^{3+} = 10$ мг/л). В статических условиях концентрация ионов Fe^{3+} снизилась вдвое от исходной в течение 80 мин очистки [15].

Льняная костра после плазмообработки, жом сахарной свеклы, семена, стебли и оболочки растительных семян с ионами тяжелых металлов в водных растворах могут образовывать комплексы. Сорбция ТМ возможна благодаря образованию химических связей с белками, целлюлозой, минералами и другими факторами [16 – 19].

Шлам глиноземного производства после кислотной обработки применялся для извлечения ионов Cu^{2+} из водных растворов. Установлено, что емкость поглощения составляет до 200 мг/г по исследуемым ионам. Данный процесс обусловлен несколькими протекающими процессами (сорбция, ионный обмен и др.) [20]. Таким образом, для удаления катио-

нов ТМ применяются органические и неорганические сорбционные материалы, их комбинации, которые обладают различной сорбционной емкостью.

Материалы и методы

В качестве исходного материала для удаления катионов ТМ использовалась зола, которая ранее была исследована в качестве сорбционного материала для очистки от красителей [21]. Отход золы от сжигания отбеливающей глины с растительными маслами, подсолнечной лузги и остатков после механической очистки семян подсолнечника в своем составе содержит оксиды, %: кремния – 36,95; магния – 11,54; калия – 11,17; кальция – 9,51; алюминия – 9,24; фосфора – 8,8; натрия – 6,56; железа (III) – 3,85; серы – 1,63; титана – 0,581, а также иные примеси – до 0,17 %. Значение pH водной вытяжки составляет 10,48.

Зола образуется при работе котельного оборудования, использующего в качестве топлива вторичные материальные ресурсы, появляющиеся в технологии получения растительных масел. Минералогический состав золы характеризуется наличием на рентгенограмме отражений следующих соединений (рис. 1): трехкальциевого фосфата – $3CaO \cdot P_2O_5 d$ (Å) = 3,2725; 2,9402; 2,6442; тетрафосфата магния – $Mg_2P_4O_{12} d$ (Å) = 6,2151; 5,0964; 2,9601; 2,1438; калиево-кальциевого силиката – $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 d$ (Å) = 4,6345; 2,8444; 2,4044; анортита – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 d$ (Å) = 6,5107; 4,7450; 3,7697; 3,6259; 3,1977; 3,1210; 2,5218; натриево-кальциевого алюмината – $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3 d$ (Å) = 4,0767; 3,9086; 2,5815; магнезита $MgCO_3 d$ (Å) = 2,7425; 2,1034; 1,7157; кальцита $CaCO_3 d$ (Å) = 3,0128; 2,2953; 2,0060; 1,8572.

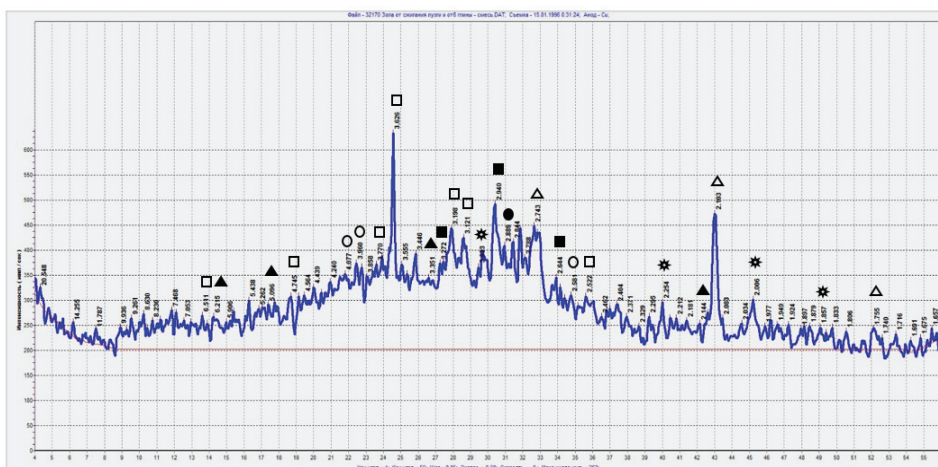


Рис. 1. Рентгенограмма золы:

- – калиево-кальциевый силикат $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$; ■ – трехкальциевый фосфат $3CaO \cdot P_2O_5$;
- ▲ – тетрафосфат магния $Mg_2P_4O_{12}$; □ – анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$;
- – натриево-кальциевый алюминат $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$; Δ – магнезит $MgCO_3$;
- – кальцит $CaCO_3$

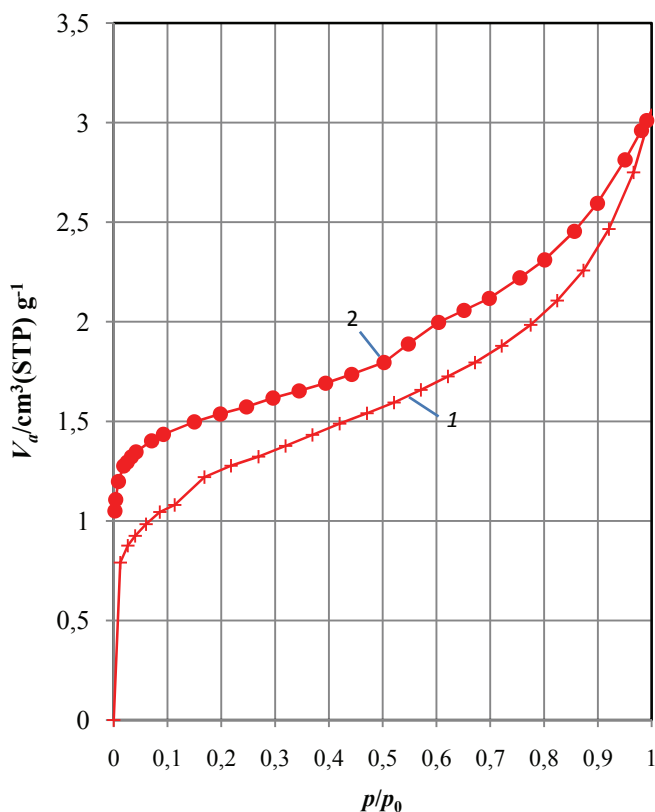


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) молекул азота на поверхности золы

Методом низкотемпературной адсорбции азота при $T = 77,35$ К на оборудовании BELSORP-miniX определены: удельная поверхность измельченной золы ($4,479 \text{ м}^2/\text{г}$), средний диаметр пор ($4,099 \text{ нм}$) и общий объем пор ($0,0046 \text{ см}^3/\text{г}$). Изотерма адсорбции азота (относится к IV типу по БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера)) характеризует материал преимущественно как мезопористый (рис. 2). Полученные данные иллюстрируют наличие гистерезиса между изотермами сорбции и десорбции. В данном случае, десорбция азота превышает адсорбцию, что объясняется расширением газа при нагревании и повышением скорости потока. При этом установлено, что материал имеет микропоры с размером до 2 нм (минимально зафиксированный размер радиуса пор составляет $1,1163 \text{ нм}$).

Результаты и обсуждение

Для установления количества извлекаемых из водных растворов ТМ (меди и цинка) измельченную золу (фракции $< 1 \text{ мм}$) предварительно подвергли химической обработке 5%-ми и 20%-ми растворами в течение 24 ч (серной, соляной и азотной кислотами; гидроксидом натрия; хлоридом натрия). Для этого использован модуль обработки, равный 10 (количество жидкой фазы в 10 раз превышало твердую). После фильтрации, после-

дующего отмывания до нейтрального значения рН и высушивания все образцы золы были использованы в исследовании по очистке. Исходные значения концентраций ионов меди и цинка (1121 и 1206 мг/дм³ соответственно) и конечные после установки равновесия определены атомно-абсорбционным методом [22] на спектрометре Agilent 240 DUO. Масса навесок составляла 1,00 г, к которой приливали по 100 мл растворов солей. Очистка проведена в статических условиях. Количество извлекаемых ионов ТМ X , мг/г, из растворов нашли по формуле

$$X = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{рав}})V}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{нач}}$, $C_{\text{рав}}$ – соответственно начальная и конечная концентрации ТМ в модельных растворах после установки равновесия, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса навески золы, г.

На рисунке 3 представлена диаграмма, характеризующая изменение значений количества извлекаемых ионов тяжелых металлов золой до и после химической модификации. В качестве эталона сравнения использован активированный уголь (АУ) марки АГ-3 фракции 1,5...2,8 мм.

Количество извлекаемых ионов ТМ (меди и цинка) АУ марки АГ-3 в 1,36 и 1,41 раза соответственно больше, чем у исходной золы. Как следует из результатов, любая модификация золы приводит к увеличению ее способности осаждать ТМ из растворов. Кислотная модификация HNO₃ и HCl (20%-ные растворы) приводит к увеличению количества извлекаемых ионов ТМ – от 1,21 до 1,36 раз; щелочная и солевая модификации

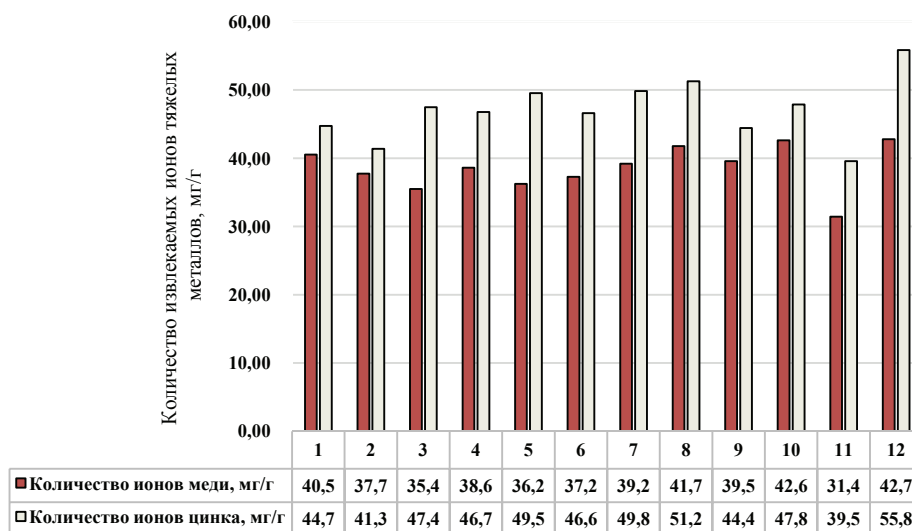


Рис. 3. Количество извлекаемых ионов ТМ на АУ, исходной и модифицированной золе: (модификация растворами кислот и щелочи, хлоридом натрия):

1 – раствор кислоты H₂SO₄ (5 %); 2 – раствор кислоты H₂SO₄ (20 %); 3 – раствор щелочи NaOH (5 %); 4 – раствор щелочи NaOH (20 %); 5 – раствор соли NaCl (5 %); 6 – раствор соли NaCl (20 %); 7 – раствор кислоты HNO₃ (5 %); 8 – раствор кислоты HNO₃ (20 %); 9 – раствор кислоты HCl (5 %); 10 – раствор кислоты HCl (20 %); 11 – исходная зола; 12 – активированный уголь марки АГ-3

NaOH и NaCl (20%-ные растворы) – увеличивают от 1,18 до 1,23 раза. Исходные значения pH растворов солей – сульфатов меди и цинка перед проведением очистки составляли 3,28 и 4,36 соответственно. Очистку проводили в статических условиях (перемешивание в течение 24 ч); после установления равновесия измеряли концентрацию ионов ТМ и pH среды. В дальнейшем шлам водоочистки отфильтровывали, подвергали сушке при $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ и растворяли в дистиллированной воде ($T : Ж = 1 : 100$) для определения количества переходящих из него в раствор ионов ТМ. Установлено, что после любой из проведенных модификаций ионы ТМ вымываются из шлама водоочистки от 1,5 до 2,3 % для ионов меди и от 1,1 до 2,1 % – для ионов цинка, согласно табл. 1 и 2.

На полноту удаления ионов ТМ влияет не только ионный обмен на поверхности исследуемых порошков золы, но и кислотность растворов. По остаточным концентрациям ионов Zn (II) и Cu (II) после установления равновесия и конечным значениям pH рассчитаны произведения растворимости ($PP_{\text{расч}}$) с последующим сравнением со справочными значениями PP для гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($PP = 2,2 \cdot 10^{-20}$) и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($PP = 1,0 \cdot 10^{-17}$). Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследований по извлечению ионов меди из водных растворов с использованием золы от сжигания и расчет PP для установления возможности образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Материал модификации золы /уголь	Ионы Cu^{2+}				$\text{Cu}(\text{OH})_2$	
	pH конечное при очистке	$C_{\text{рав}}$ при очистке, мг/дм ³	$C_{\text{рав}}$ в растворе после отмывания шлама водоочистки, мг/дм ³	Вымывание ионов меди, %	$PP_{\text{расч}}$	Осадок (+ или –)
H_2SO_4 5 %	7,65	715,56	0,61	1,5	$2,2 \cdot 10^{-15}$	+
H_2SO_4 20 %	7,57	743,49	0,79	2,1	$2,4 \cdot 10^{-15}$	+
NaOH 5 %	8,80	766,17	0,59	1,7	$2,4 \cdot 10^{-12}$	+
NaOH 20 %	9,02	734,80	0,74	1,9	$2,4 \cdot 10^{-12}$	+
NaCl 5 %	7,39	758,48	0,84	2,3	$2,4 \cdot 10^{-15}$	+
NaCl 20 %	7,51	748,29	0,78	2,1	$2,4 \cdot 10^{-15}$	+
HNO_3 5 %	7,63	729,00	0,76	1,9	$2,4 \cdot 10^{-15}$	+
HNO_3 20 %	7,41	703,23	0,63	1,5	$2,2 \cdot 10^{-15}$	+
HCl 5 %	7,63	725,34	0,67	1,7	$2,2 \cdot 10^{-15}$	+
HCl 20 %	7,60	694,80	0,66	1,6	$2,2 \cdot 10^{-15}$	+
Исходная	8,48	806,73	0,62	2,0	$2,6 \cdot 10^{-13}$	+
Уголь АГ-3	4,39	693,23	0,90	2,1	$2,2 \cdot 10^{-21}$	–

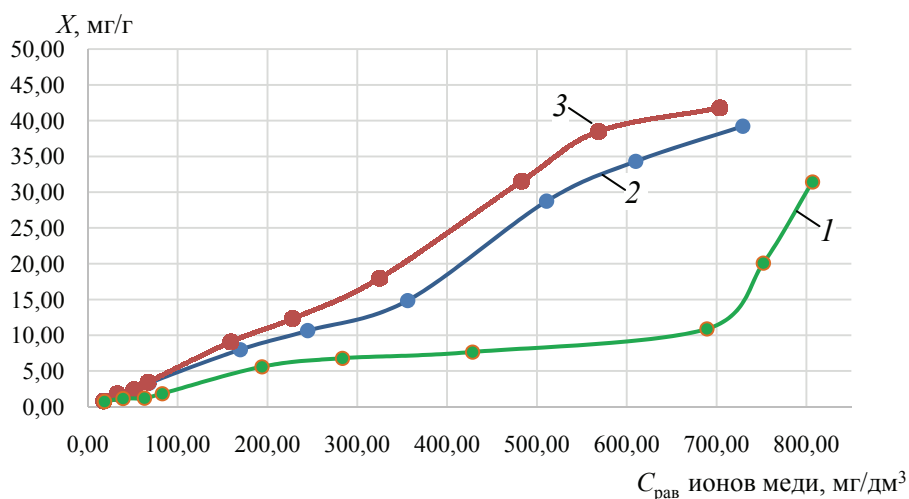
Таблица 2

Результаты исследований по извлечению ионов цинка из водных растворов с использованием золы от сжигания и расчет ПР для установления возможности образования осадка $Zn(OH)_2$

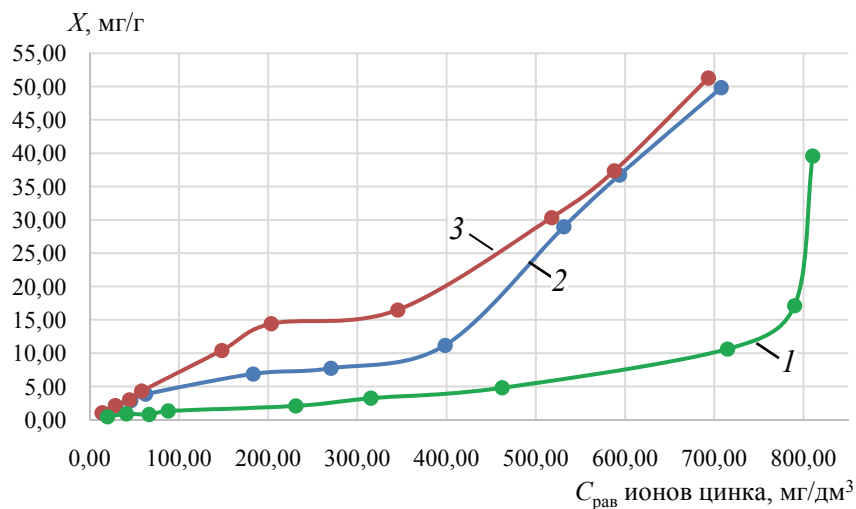
Материал модификации золы /уголь	Ионы Zn^{2+}				$Zn(OH)_2$	
	рН конечное при очистке	$C_{рав}$ при очистке, мг/дм ³	$C_{рав}$ в растворе после отмывания шлама водоочистки, мг/дм ³	Вымывание ионов меди, %	ПР _{расч}	Осадок (+ или –)
H ₂ SO ₄ 5 %	8,86	758,74	0,57	1,3	$2,4 \cdot 10^{-12}$	+
H ₂ SO ₄ 20 %	9,04	792,15	0,60	1,4	$2,4 \cdot 10^{-12}$	+
NaOH 5 %	9,82	731,24	0,69	1,5	$2,2 \cdot 10^{-10}$	+
NaOH 20 %	9,98	738,29	0,86	1,8	$2,2 \cdot 10^{-10}$	+
NaCl 5 %	8,96	710,68	0,76	1,5	$2,2 \cdot 10^{-12}$	+
NaCl 20 %	8,77	740,03	0,84	1,8	$2,2 \cdot 10^{-12}$	+
HNO ₃ 5 %	8,63	707,65	0,63	1,3	$2,2 \cdot 10^{-13}$	+
HNO ₃ 20 %	8,68	693,26	0,56	1,1	$2,2 \cdot 10^{-13}$	+
HCl 5 %	8,65	761,62	0,64	1,4	$2,4 \cdot 10^{-12}$	+
HCl 20 %	9,74	727,26	0,47	1,0	$2,2 \cdot 10^{-10}$	+
Исходная	10,05	810,17	0,84	2,1	$2,4 \cdot 10^{-10}$	+
Уголь АГ-3	5,01	647,58	0,80	1,4	$1,98 \cdot 10^{-20}$	–

Как следует из таблицы 1, гидроксид меди $Cu(OH)_2$ осаждается при фактической кислотности раствора, равной 7,39...9,02, и при концентрациях меди 694,80...766,17 мг/дм³. Аналогичные результаты приведены по гидроксиду цинка $Zn(OH)_2$ (см. табл. 2). Два вышеуказанных гидроксида не выпадают в осадок при применении АУ (рН = 4,39 или 5,01). Полученные данные свидетельствуют о протекании очистки от ионов меди и цинка с использованием материала на основе золы по двум маршрутам: ионный обмен и реагентная очистка – за счет щелочной среды, которая создается золой в растворах. На графиках рис. 4 представлены данные по количеству извлекаемых ионов меди и цинка X , мг/г, из растворов с использованием исходной золы и модифицированной растворами азотной кислоты (5 и 20 %).

Как видно из рис. 4, количество извлекаемых ионов $Zn(II)$ и $Cu(II)$ происходит медленнее в отношении нативной золы. Из этого следует, что после химической модификации кислотой на поверхности золы активируются центры, которые способствуют замещения ионов цинка и меди из раствора на ионы с аналогичным зарядом. После фильтрации и высушивания навеску шлама водоочистки растворяли в дистиллированной воде (Т : Ж = 1 : 100) и измеряли концентрации ТМ в растворе после установления равновесия. Степень вымывания ионов ТМ в отношении шлама



а)



б)

Рис. 4. Количество извлекаемых ионов меди (а) и цинка (б) исходной и модифицированной золой (модификация азотной кислотой):
 1 – исходная зола; 2 – раствор кислоты HNO_3 (5%-й); 3 – раствор кислоты HNO_3 (20%-й)

водоочистки золы, которая предварительно обрабатывалась азотной кислотой, составляет в пределах:

– 1,61 – 2,16 % для ионов меди и 1,25 – 2,98 % для ионов цинка (модификация 5%-ным раствором HNO_3);

– 1,34 – 1,70 % для ионов меди и 1,10 – 1,73 % для ионов цинка (модификация 20%-ным раствором HNO_3).

Для шлама водоочистки, содержащего нативную золу, доля вымываемых ТМ составляет 1,98 – 5,77 % для ионов меди и 2,11 – 12,99 % в отношении ионов цинка, что свидетельствует о большей обратимости процессов очистки, чем в случае с химически модифицированным материалом.

Заключение

Исследуемый отход, образованный органическими и минеральными компонентами, использован для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов (меди и цинка). Преобладающими соединениями (до 94 %) являются следующие оксиды: кремния, магния, калия, кальция, алюминия, фосфора, натрия. Водная вытяжка из отхода характеризуется как щелочная. Рентгенофазовым анализом установлен минералогический состав отхода. Методом адсорбции молекулярного азота установлено, что измельченный порошок нативной золы имеет низкое значение удельной поверхности (4,479 м²/г). Изотерма адсорбции азота относится к IV типу (классификация по БДДТ), которая характеризует золу преимущественно как мезопористый материал. Исследования по извлечению ионов Zn (II) и Cu (II) исходной и модифицированной золой показали, что очистка протекает за счет ионного обмена и реагентного осаждения гидроксидов металлов в щелочной среде, которая формируется за счет золы. Кислотная модификация HNO₃ и HCl (20%-ные растворы) приводит к увеличению количества извлекаемых ионов ТМ из водных растворов – от 1,21 до 1,36 раз; щелочная и солевая модификации NaOH и NaCl (20%-ные растворы) – от 1,18 до 1,23 раза. Установлено, что количество извлекаемых ионов Zn (II) и Cu (II) происходит медленнее в отношении нативной золы. Из этого следует, что после химической модификации кислотой на поверхности золы активируются центры, которые способствуют замещению ионов цинка и меди на ионы с аналогичным зарядом. После контакта высушенных шламов водоочистки в дистиллированной воде (соотношение Т : Ж = 1 : 100) выявлено, что для шлама водоочистки, содержащего нативную золу, доля вымываемых ионов меди и цинка в среднем в 2,6 и 5,3 раза выше, чем для шлама золы, ранее обработанной 20%-ным раствором HNO₃, что свидетельствует о большей обратимости процессов очистки, чем в случае с химически модифицированным материалом.

Работа выполнена с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Список литературы

1. Технология обезвреживания гальвано-химических стоков с применением эффективных сорбентов / Г. И. Шайдурова, И. Л. Васильев, Я. С. Шевяков [и др.] // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23, № 12. – С. 38 – 40. doi: 10.18412/1816-0395-2019-12-38-40
2. Повышение эффективности очистки сточных вод от металлов с использованием флотокомбайнов / Б. С. Ксенофонтов, А. С. Козодаев, Р. А. Таранов, М. С. Виноградов // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 10. – С. 4 – 7. doi: 10.18412/1816-0395-2020-10-4-7
3. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств / Б. С. Ксенофонтов, А. С. Козодаев, Р. А. Таранов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22, № 11. – С. 10 – 13. doi: 10.18412/1816-0395-2018-11-10-13
4. Адсорбенты из неорганических техногенных отходов / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, А. С. Зотов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 12. – С. 15 – 23. doi: 10.18412/1816-0395-2021-12-15-23

5. Пролейчик, А. Ю. Извлечение ионов тяжелых металлов из неорганических сточных вод / А. Ю. Пролейчик, И. А. Гапоненко, О. А. Федоров // *Экология и промышленность России*. – 2018. – Т. 22, № 3. – С. 35 – 39. doi: 10.18412/1816-0395-2018-3-35-39
6. Очистка сточных вод от фенолов модифицированным отходом маслоэкстракционного производства / И. В. Старостина, Е. С. Антюфеева, Н. С. Лупандина, А. Н. Лифинцев., А. С. Лушников // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского*. – 2024. – № 3(93). – С. 48 – 58. doi: 10.17277/voprosy.2024.03.pp.048-058
7. Кислотно-основная активация углеродсодержащего сорбционного материала и его применение для извлечения красителя метиленовый голубой из водных сред / И. В. Старостина, Д. О. Половнева, Ю. Л. Макридина, Е. В. Локтионова // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского*. – 2021. – № 4(82). – С. 29 – 38. doi: 10.17277/voprosy.2021.04.pp.029-038
8. Коагулянт на основе пыли ЭСПЦ / С. В. Свергузова, И. В. Старостина, Е. В. Суханов, Д. В. Сапронов, И. Г. Шайхiev // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 10. – С. 202 – 205.
9. Таранцева, К. Р. Оценка эффективности очистки сточных вод от ионов железа, меди и никеля сорбентом из отходов водоподготовки / К. Р. Таранцева, Ю. А. Фаюстова // *Экология и промышленность России*. – 2022. – Т. 26, № 10. – С. 36 – 39. doi: 10.18412/1816-0395-2022-10-36-39
10. Таранцева, К. Р. Эффективность очистки сточных вод от ионов железа, меди и никеля сорбентом из шлама водоочистки / К. Р. Таранцева, Ю. А. Фаюстова // *Экология и промышленность России*. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 22 – 25. doi: 10.18412/1816-0395-2023-2-22-25
11. Металлургическая пыль как адсорбент ионов тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств / С. З. Калаева, В. М. Макаров, Н. Л. Маркелова, Р. Э. Калаев // *Экология и промышленность России*. – 2022. – Т. 26, № 9. – С. 10 – 13. doi: 10.18412/1816-0395-2022-9-10-13
12. Николева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николева, А. А. Аджигитова // *Экология и промышленность России*. – 2022. – Т. 26, № 2. – С. 4 – 8. doi: 10.18412/1816-0395-2022-2-4-8
13. Сомин, В. А. Очистка воды от ионов металлов на сорбентах из древесных отходов и минерального сырья / В. А. Сомин, А. А. Фогель, Л. Ф. Комарова // *Экология и промышленность России*. – 2014. – № 2. – С. 56 – 60. doi: 10.18412/1816-0395-2014-2-56-60
14. Ольшанская, Л. Н. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов / Л. Н. Ольшанская, Н. А. Собгайда, Р. Ш. Валиев // *Экология и промышленность России*. – 2015. – Т. 19, № 11. – С. 18 – 23. doi: 10.18412/1816-0395-2015-11-18-23
15. Курбангалеева, М. Х. Разработка мероприятий по минимизации соединений хрома (VI) в сточных водах производства асбестоцементных изделий / М. Х. Курбангалеева, Л. Р. Пергушова, Э. А. Минниханова // *Экология и промышленность России*. – 2015. – Т. 19, № 1. – С. 38 – 41. doi: 10.18412/1816-0395-2015-1-38-41
16. Уварова, А. С. Применение керамических отходов для обезжелезивания природных и сточных вод методом сорбции / А. С. Уварова, И. А. Виткалова, Е. С. Пикалов // *Экология и промышленность России*. – 2022. – Т. 26, № 3. – С. 34 – 39. doi: 10.18412/1816-0395-2022-3-34-39
17. Шайхiev, И. Г. Влияние параметров плазмообработки на сорбционные характеристики льняной костры по отношению к ионам никеля / И. Г. Шайхiev,

И. Ш. Абдуллин, К. И. Шайхиева // Вестник технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 184 – 187.

18. Овчинникова, А. А. Влияние различных факторов на эффективность сорбции ионов железа (III) жомом сахарной свеклы / А. А. Овчинникова, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 15. – С. 131 – 133.

19. Шапиро, Ю. М. Биологическая составляющая сорбции тяжелых металлов растительными компонентами / Ю. М. Шапиро, А. Ю. Купина // Известия вузов. Пищевая технология. – 2013. – № 1. – С. 9 – 11.

20. Влияние способа обработки красных шламов на сорбцию ионов меди (II) / Л. А. Пасечник, И. Н. Пягай, И. С. Медянкина [и др.] // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 5. – С. 27 – 33. doi: 10.18412/1816-0395-2016-5-27-33

21. Василенко, Т. А. Очистка сточных вод от красителя метиленовой голубой золой от сжигания растительных и минеральных отходов после щелочной и солевой активации / Т. А. Василенко, И. В. Черныш // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2024. – № 1(91). – С. 7 – 18. doi: 10.17277/voprosy.2024.01.pp.007-018

22. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06 (издание 2011 г.). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом плазменной атомно-абсорбционной спектроскопии. – М. : ФБУ «ФЦАО», 2011. – 20 с.

References

1. Shaidurova G., Vasiliev I., ShevyakovYa., Gatina E., Oros L. [The Technology for Neutralization of Galvanic-Chemical Effluents with the Use of Effective Sorbents], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2019, vol. 23, no. 12, pp. 38-40. doi: 10.18412/1816-0395-2019-12-38-40 (In Russ., abstract in Eng.)

2. Ksenofontov B., Kozodayev A., Taranov R., Vinogradov M. [Improvement of Efficiency of Waste Water Treatment from Metals Using Flotation Combines], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2020, vol. 24, no. 10, pp. 4-7. doi: 10.18412/1816-0395-2020-10-4-7 (In Russ., abstract in Eng.)

3. Ksenofontov B., Kozodayev A., Taranov R., Vinogradov M., Senik E. [Floation Sewage Treatment of Galvanic Productions], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2018, vol. 11, no. 22, pp. 10-13. doi: 10.18412/1816-0395-2018-11-10-13 (In Russ., abstract in Eng.)

4. Samonin V., Spiridonova E., Zotov A., Podvyaznikov M., Garabajiu A. [Adsorbents Made of Inorganic Industrial Waste], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2021, vol. 12, no. 25, pp. 15-23. doi: 10.18412/1816-0395-2021-12-15-23 (In Russ., abstract in Eng.)

5. Prolejchik A., Gaponenkov I., Fedorova O. [Extraction of Heavy Metal Ions from Inorganic Wastewater], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2018, vol. 3, no. 22, pp. 35-39. doi: 10.18412/1816-0395-2018-3-35-39 (In Russ., abstract in Eng.)

6. Starostina I.V., AntyufeyevaYe.S., Lupandina N.S., Lifintsev A.N., Lush-nikov A.S. [Wastewater treatment from phenols by modified waste from oil extraction production], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2024, no. 3(93), pp. 48-58. doi: 10.17277/voprosy.2024.03.pp.048-058 (In Russ., abstract in Eng.)

7. Starostina I.V., Polovneva D.O., Makridina Yu.L., Loktionova E.V. [Acid-base activation of carbon-containing sorption material and its application for the extraction of

methylene blue dye from aqueous media], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2021, no. 4(82). pp. 29-38. doi: 10.17277/voprosy.2021.04. pp.029-038 (In Russ., abstract in Eng.)

8. Sverguzova S.V., Starostina I.V., Sukhanov E.V., Sapronov D.V., Shaikhiev I.G. [Coagulant based on ESPC dust], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 10, pp. 202-205. (In Russ., abstract in Eng.)

9. Tarantseva K., Fayustova Yu. [Evaluation of the Efficiency of Wastewater Purification from Iron, Copper and Nickel Ions with Sorbent from Water Treatment Waste], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2022, vol. 10, no. 26, pp. 36-39. doi: 10.18412/1816-0395-2022-10-36-39 (In Russ., abstract in Eng.)

10. Tarantseva K., Fayustova Yu. [Efficiency of Wastewater Treatment from Iron, Copper and Nickel Ions by Sorbent from Water Purification Sludge], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2023, vol. 2, no. 27, pp. 22-25. doi: 10.18412/1816-0395-2023-2-22-25 (In Russ., abstract in Eng.)

11. Kalaeva C., Makarov B., Markelova N., Kalaev R. [Metallurgical Dust as an Adsorbent of Heavy Metal Ions from Washing Wastewater of Electroplating Industries], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2022, vol. 9, no. 26, pp. 10-13. doi: 10.18412/1816-0395-2022-9-10-13 (In Russ., abstract in Eng.)

12. Nikolaeva L., Adzhigitova A. [Copper Deionization of Industrial Wastewater by Ash of Consumption Residual], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2022, vol. 26, no. 2, pp. 4-8. doi: 10.18412/1816-0395-2022-2-4-8 (In Russ., abstract in Eng.)

13. Somin V.A., Fogel A.A., Komarova L.F. [Water Treatment from Heavy Metals Ions on Sorbents from Wood Waste and Mineral Stock], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2014, no. 2, pp. 56-60. doi: 10.18412/1816-0395-2014-2-56-60 (In Russ., abstract in Eng.)

14. Ol'shanskaya L., Sobgayda N., Valiyev R. [Extraction of Heavy Metals From Polluted Waters with Adsorbents and Phytosorbents], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2015, vol. 11, no. 19, pp. 18-23. doi: 10.18412/1816-0395-2015-11-18-23 (In Russ., abstract in Eng.)

15. Kurbangalieva M., Pergushova L., Minnikhanova E. [Development of Measures for the Minimization of Chromium (VI) Compounds in Sewage of Production of Asbestos-Cement Products], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2015, vol. 1, no. 19, pp. 38-41. doi: 10.18412/1816-0395-2015-1-38-41 (In Russ., abstract in Eng.)

16. Uvarova A., Vitkalova I., Pikalov E. [Ceramic Waste Application for Iron Removal by Sorption of Natural and Waste Water], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2022, vol. 3, no. 26, pp. 34-39. doi: 10.18412/1816-0395-2022-3-34-39 (In Russ., abstract in Eng.)

17. Shaikhiev I.G., Abdullin I.Sh., Shaikhieva K.I. [Influence of plasma treatment parameters on the sorption characteristics of flax shives in relation to nickel ions], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2014, vol. 17, no. 14, pp. 184-187. (In Russ., abstract in Eng.)

18. Ovchinnikova A.A., Shaikhiev I.G. [Various factors of the efficiency of iron (III) ion sorption by sugar beet pulp], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 15, pp. 131-133. (In Russ., abstract in Eng.)

19. Shapiro Yu.M., Kupina A.Yu. [Biological component of heavy metal sorption by plant components], *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [News of universities. Food technology], 2013, no. 1, pp. 9-11. (In Russ., abstract in Eng.)

20. Pasechnik L., IPyagai I., Medyankina I., Skachkov V., Yatsenko S., Sabirzyanov N. [The Effect of Red Mud Treatment Method on the Sorption of Copper (II) Ions], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2016. vol. 5, no. 20, pp. 27-33. doi: 10.18412/1816-0395-2016-5-27-33 (In Russ., abstract in Eng.)

21. Vasilenko T.A., Chernysh I.V. [Wastewater treatment from methylene blue dye with ash from the combustion of plant and mineral waste after alkaline and salt activation], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2024, no. 1(91), pp. 7-18. doi: 10.17277/voprosy.2024.01.pp. 007-018 (In Russ., abstract in Eng.)

22. [Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of iron, cadmium, cobalt, manganese, nickel, copper, zinc, chromium and lead in samples of natural and waste water by plasma atomic absorption spectrophotomerism], Moscow, 2011, 20 p. (In Russ.)

Wastewater Treatment from Heavy Metals with Ash from the Combustion of Plant and Mineral Waste

T. A. Vasilenko, I. V. Chernysh

*Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov,
Belgorod, Russia*

Keywords: nitrogen adsorption; ion exchange; porosity; production waste; ash from burning plant and mineral waste; water purification from heavy metals.

Abstract: The article considers the results of using ash formed during combined combustion of three types of waste of hazard classes IV and V under industrial conditions: bleaching clay with vegetable oils, sunflower husks and residues after mechanical cleaning of sunflower seeds for cleaning aqueous solutions from heavy metals – copper and zinc. Adsorption and desorption isotherms of molecular nitrogen for native ash were obtained, which characterizes it mainly as a mesoporous material. The original ash was modified with salt solutions, alkali and acids with subsequent determination of the amount of extracted ions. The nature of the interaction of ash with heavy metal ions in solutions was established in two directions: ion exchange and reagent purification with the formation of hydroxides. Acid modification of HNO₃ and HCl (20 % solutions) leads to an increase in the amount of extracted copper and zinc ions – from 1.21 to 1.36 times; alkaline and salt modifications of NaOH and NaCl (20 % solutions) lead to an increase from 1.18 to 1.23 times.

© Т. А. Василенко, И. В. Черныш, 2025