

## ЗОЛОШЛАКИ ТЭЦ КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ АММОНИЯ

© 2022 г. Т. Т. Горбачева<sup>а</sup>, Д. В. Майоров<sup>б</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, д. 14а, г. Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

<sup>б</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, д. 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: [dvmayorov@mail.ru](mailto:dvmayorov@mail.ru)

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 15.07.2021 г.

Принята к публикации 25.08.2021 г.

Выполнен обзор применения отходов ТЭЦ как вторичных ресурсов в промышленности и сельском хозяйстве. Представлены результаты исследования структурно-поверхностных и физико-химических свойств золошлаков ТЭЦ, функционирующей в индустриально развитом регионе Крайнего Севера (г. Апатиты Мурманской обл.). По данным химического анализа в их составе преобладают оксиды кремния и алюминия, содержание оксида кальция не превышает 2.1%. Методами ВЕТ и ВЖН установлено, что материал обладает преимущественно мезопористой структурой и удельной площадью поверхности 17.8 м<sup>2</sup>/г, что соответствует максимуму, отмеченному на европейских ТЭЦ средней мощности. Фазовый состав золошлаков идентифицирован с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002, в минеральном составе отмечено доминирование кварца и феррита кальция, но значительная часть материала присутствует в рентгеноаморфном состоянии. Установлено, что по основным показателям золошлаки соответствуют F-типу международной классификации ASTM C 618, что позволяет рекомендовать их к использованию в качестве сорбента при очистке хозяйственно-бытовых стоков. По значению рН изоионной точки, равному 7.63, спрогнозировано преимущественное извлечение из растворов многокомпонентного состава катионных форм. Экспериментальные данные получены на модельных растворах в диапазоне концентраций ионов аммония, характерных для муниципальных стоков города, территориально прилегающего к ТЭЦ. Проведена обработка полученных результатов по уравнениям сорбции Ленгмюра. Сорбционная емкость золошлаков составляет 20.43 мг NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/г. Согласно результатам экспериментов по изучению кинетики сорбции на модельных растворах степень извлечения ионов аммония при применении золошлаков достигает 90% равновесной концентрации в течение 1 ч, процесс сорбции лимитируется внешней диффузией. Высказано предположение о целесообразности использования отработанного сорбента, предлагаемого как мелиорант с пролонгированным удобрительным эффектом, для формирования насыпных грунтов при восстановлении антропогенно нарушенных территорий.

**Ключевые слова:** золошлаки ТЭЦ, валовый анализ, структурно-поверхностные свойства, гранулометрический состав, рентгенофазовый анализ, кислотно-основные свойства, сорбционная емкость, ион аммония, водоочистка, хозяйственно-бытовые стоки, уравнение Ленгмюра, кинетика сорбции, насыпной грунт

**DOI:** 10.1134/S0040363622030043

Процесс сжигания угля на ТЭЦ сопровождается образованием и последующим складированием большого количества отходов. Согласно [1] в их составе выделяются следующие компоненты:

зола – тонкодисперсный материал с частицами размером менее 0.315 мм, образующийся из минеральной части твердого топлива, сжигаемо-

го в пылевидном состоянии, и улавливаемый золоулавливающими устройствами из дымовых газов тепловых электростанций;

шлак – грубодисперсный материал с зернами размером 0.315–40.0 мм, образующийся из минеральной части твердого топлива, агрегирующийся в нижней части топочного пространства тепло-

вых агрегатов и удаляемый в жидком, кусковом или частично порошкообразном состоянии;

золошлаковая смесь (далее золошлаки) – полидисперсная смесь из золы и шлака, образующаяся при их совместном складировании на тепловых электростанциях.

На конец прошлого столетия хранилища золошлаков в России занимали площадь 20 тыс. га, на которой было размещено около 1.3 млрд т отходов со средней ежегодной прибавкой примерно 50 тыс. т [2].

В мировой практике используется в целом не более 25% отходов ТЭЦ, при этом уровни их утилизации в разных странах существенно различаются. Наиболее полное использование отходов ТЭЦ как вторичных ресурсов характерно для стран ЕЭС и Китая (90 и 67% соответственно) [3]. Традиционным направлением утилизации отходов ТЭЦ, в частности золы, является их применение в строительной индустрии. Мировая практика использования золы ТЭЦ в этой области обобщена в [4]. Поскольку применение отходов ТЭЦ в строительной индустрии мира сравнительно невелико (10–20%), их многокомпонентный состав способствует углубленным поискам других сфер применения [5]. Активно разрабатываются технологии извлечения из золы ТЭЦ алюминия [6], благородных и редкоземельных элементов [7]. Зола ТЭЦ используется в производстве цеолитов, геополимеров, керамики и мезопористого кремнезема [8]. Отходы ТЭЦ признаны перспективным материалом для применения в технологиях очистки воздуха от газообразных примесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$ ) [3]. Зола ТЭЦ широко используется за рубежом в агротехнике в качестве мелиорирующей добавки, улучшающей структуру и питательный режим почв, повышающей их водоудерживающую способность и способствующей снижению кислотности [9, 10].

Морфология золы угля, ее высокая удельная площадь поверхности, пористость, многокомпонентный химический состав (наличие кремнезема, оксидов железа, алюминия, кальция и титана) способствуют активной разработке методов ее использования в водоочистке в качестве коагулянта и сорбента [11]. Применение золы и золошлаков признается экономически выгодным альтернативным вариантом в тех областях водоочистки, где традиционно используются активированные угли и ионообменные смолы [5]. Наличие в золошлаках невыгоревшего углеродного остатка позволяет извлекать из сточных вод такие органические соединения, как красители, фенолы, гербициды, нефтепродукты, полихлорбифенилы, а также радионуклиды и тяжелые металлы [3, 12].

Обзор методов получения мезопористых сорбентов из золы ТЭЦ и областей их применения

приведен в [3]. В этой же работе описаны основные методы анализа исходной золы и ее модифицированных форм. К общепринятым методам исследования состава и свойств этих материалов относятся рентгенофазовый анализ (*X-ray diffraction – XRD*), инфракрасная спектроскопия (*Fourier transform infrared spectrometry – FTIR*), сканирующая электронная микроскопия (*scanning electron microscopy – SEM*) [13]. Оценка перспективности использования золы угля в водоочистке проводится по таким основным характеристикам, как гранулометрический состав, удельная площадь поверхности, гидрофильность, пористость [14].

Анализ научной литературы показал, что в российской практике применимость золы и золошлаков как сорбентов для очистки сточных вод относится к слабо изученным вопросам. Однако эта проблема весьма актуальна, в частности, в связи с расширением вахтового метода освоения Арктической зоны России, где строительство крупных очистных сооружений с использованием традиционных технологий глубокой биологической очистки экономически нецелесообразно. Однако сброс в северные водоемы неочищенных коммунальных стоков ведет к их эвтрофикации, а основными биогенными элементами, способствующими этому процессу, являются аммонийный азот и фосфатная форма фосфора.

В настоящее время активно ведутся поиски сорбентов, использование которых в процессах удаления аммония и фосфатов из сточных вод допустимо без последующей регенерации отработанного материала с перспективой его размещения в почве [15, 16]. Композиция золошлаков и сорбата могла бы являться мелиорантом с пролонгированным эффектом удобрения не только по азоту и фосфору в составе сорбата, но и по кремнию, калию, кальцию, магнию, а также широкому ряду микроэлементов, присутствующих в золе каменного угля. Просматривается перспектива применения такой композиции как основы или составной части насыпного грунта при восстановлении антропогенно нарушенных территорий Крайнего Севера. Такой подход к рациональному использованию вторичных ресурсов при проведении рекультивационных мероприятий целесообразен для исключения изъятия почвенных ресурсов, медленно возобновляемых в северных широтах.

Цель данной работы – изучение структурно-поверхностных и физико-химических свойств золошлаков ТЭЦ и оценка эффективности их применения в качестве сорбента для извлечения аммония из модельных растворов в диапазоне концентраций, характерных для хозяйственно-бытовых стоков городов Крайнего Севера.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований являлись золошлаки, отобранные на действующем золоотвале Апатитской ГЭЦ (Мурманская обл.) в виде усредненной пробы. В Государственный реестр объектов размещения отходов золоотвал занесен под номером 51-00011-X-00479-010814, его площадь составляет 20 га, класс опасности отходов III, назначение – хранение отходов.

Гранулометрический состав золошлаков определяли на ситовом анализаторе в соответствии с требованиями [17]. Рентгенофазовый анализ (РФА) образца золошлака проводили на приборе SHIMADSU XRD-600 в диапазоне углов  $2\theta$  от 6 до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002. Структурно-поверхностные характеристики исследовали на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET<sup>1</sup> и VJH<sup>2</sup>.

Для определения валового содержания макроэлементов (Si, Al, Fe, Na, Ca, Mg, K, P и др.) образец текущих золошлаков массой 200 мг подвергали открытому кислотному разложению смесью HNO<sub>3</sub>, HF, HCl в стеклоуглеродных тиглях. Для удаления плавиковой кислоты добавляли серную кислоту и отгоняли полученную смесь до густых белых паров. Кислоты квалификации “ос. ч.” (кроме серной) предварительно подвергали изотермической перегонке на установке Berghof (Германия). Растворы после разложения переводили в полипропиленовые пробирки вместимостью 50 либо 100 см<sup>3</sup>, доводили объем до метки раствором HNO<sub>3</sub> концентрацией 2%. Для разбавления также использовали 2%-ный раствор HNO<sub>3</sub>. Деионизованную воду получали с помощью системы очистки воды Millipore Element (Millipore, США).

Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Для настройки прибора использовали стандартный образец Multi-element ICP-MS Calibration Standard STD 1 (Perkin Elmer), для градуировки прибора применяли стандартные растворы ICP-MS Calibration Standard IV-STOCK-21 и IV-STOCK-29 (Inorganic Ventures, США) массовой концентрацией определяемых элементов 10 мг/дм<sup>3</sup>. Погрешность измерений не превышала 0.5% при доверительной вероятности  $P = 0.95$ . Значение pH водной вытяжки золошлаков определяли согласно [18] при отношении массы пробы грунта и воды 1 : 5.

<sup>1</sup> Метод математического описания физической адсорбции, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером (далее БЭТ).

<sup>2</sup> Метод VJH (Barret–Joyner–Halenda) – метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции.

Кислотно-основные свойства поверхности золошлаков исследовали методом прерывного титрования суспензии по определению pH изоионной точки (pH<sub>итт</sub>) при pH дистиллированной воды pH<sub>0</sub> = 1–10 до и после контакта с исследуемыми образцами [19]. Различную кислотность дистиллированной воды создавали путем прибавления к ней определенных количеств растворов HCl или KOH концентрацией 0.1 М. Навески образцов массой 0.4 г помещали в колбы, куда добавляли по 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого суспензию выдерживали при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 2 ч для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем суспензию фильтровали и измеряли pH фильтрата (pH<sub>ф</sub>).

Изменение  $\Delta pH$  в результате гидролитической адсорбции вычисляли по формуле

$$\Delta pH_i = pH_{0,i} - pH_{ф,i}$$

Точка пересечения линии на графике зависимости  $\Delta pH = f(pH_0)$  для исследуемого образца с осью абсцисс дает значение pH<sub>итт</sub>, а тангенс угла наклона линии равен обменной способности поверхностных групп материала.

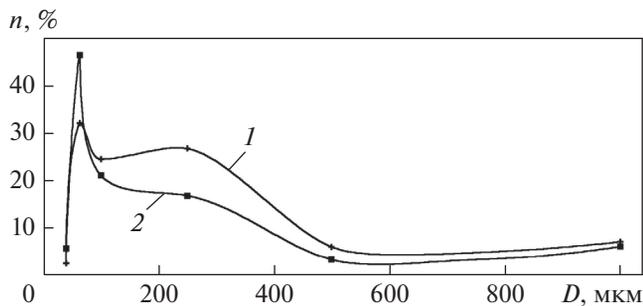
Изучение сорбционной способности образца золошлаков проводили на модельных растворах, содержащих ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, концентрациями 5–50 мг NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/дм<sup>3</sup>, которые готовили растворением NH<sub>4</sub>Cl (квалификации “ч. д. а.”) в воде. Сорбционную емкость золошлаков определяли статическим методом. Для этого в 50 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>Cl соответствующей концентрации вводили навеску исследуемого образца (0.1–0.2 г), суспензию перемешивали в течение 24 ч, после чего фильтровали и анализировали раствор на содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-иона фотоколориметрическим методом с применением реактива Несслера.

Для изучения кинетики сорбции NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-иона на золошлаке в 50 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>Cl концентрацией 30 мг NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/дм<sup>3</sup> вводили 0.1 и 0.2 г исследуемого образца, при перемешивании выдерживали определенные промежутки времени, после чего суспензии фильтровали и растворы анализировали на содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-иона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Гранулометрический состав золошлаков*

По гранулометрическому составу золошлаки, использованные для опытов, относятся к пылеватой песчаной фракции. Зависимость количества частиц  $n$  от их диаметра  $D$  для двух близких точек



**Рис. 1.** Гранулометрический состав золошлаков. 1, 2 – номер образца золошлака

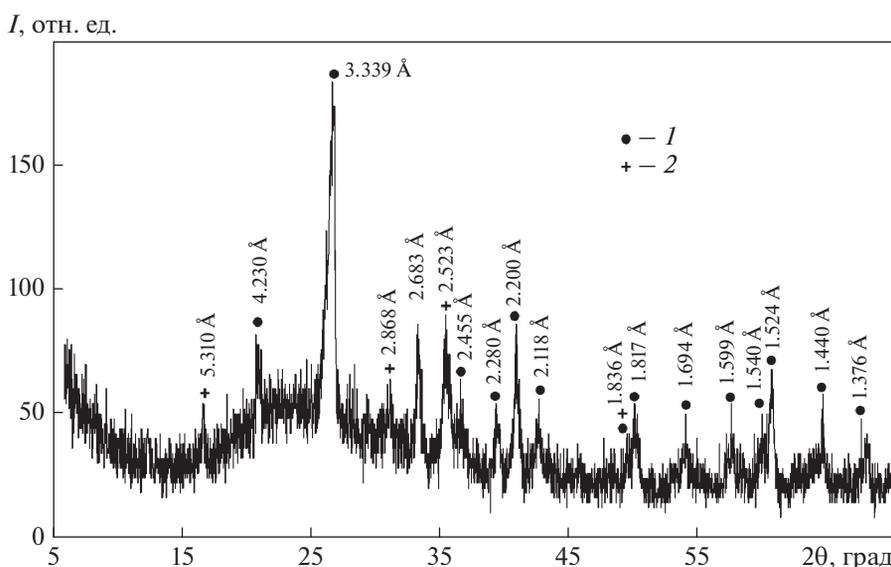
отбора золошлаков показана на рис. 1. Гранулометрический состав отходов ТЭЦ зависит от минерального состава исходных углей. Так, в широкомасштабных исследованиях золы ТЭЦ, работающих на территории современной Европы, в большинстве случаев отмечался нормальный характер кривой распределения по размеру частиц с максимумом в области 10–30 мкм. Однако в отдельных случаях распределение имело асимметричный либо бимодальный характер с наличием максимума в области 100 мкм [20]. Как можно заметить на рис. 1, для золошлаков Апатитской ТЭЦ характерен бимодальный тип распределения со сглаженным вторым максимумом. Отмечена наибольшая вариабельность размера частиц в области 100–400 мкм, что, вероятно, связано с различием в содержании стеклофазы в отобранных пробах. Нельзя исключать и влияние погрешности рассева при проведении ситового анализа.

*Фазовый состав золошлаков*

По данным РФА (рис. 2) в анализируемом образце четко идентифицируются две минеральные составляющие – кварц  $\text{SiO}_2$  (номер карточки Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002 – 33-1161) и феррит кальция  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (номер карточки – 32-0168). Присутствие других фаз ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др., а также их соединений) не обнаружено. Золо ТЭЦ, как правило, характеризуются богатым минеральным составом с преобладанием кварца, гематита, магнетита, смешанных силикатов Al, Ca, Na, оксида калия. При проведении анализов с применением высокочувствительного оборудования в зольных образцах идентифицировано 316 индивидуальных минералов и 188 групп минералов [13]. Однако до 65% массы золы находится в аморфном состоянии и плохо поддается идентификации [21].

*Структурно-поверхностные свойства образца золошлаков*

Удельная площадь поверхности по методу БЭТ – общепризнанный параметр для прогноза сорбционных свойств материала. В исследованиях золы ТЭЦ европейских стран значения этого параметра варьировались от 1.3 до 12.4 м<sup>2</sup>/г [20]. Различия связывают с содержанием невыгоревшего углеродного остатка, обладающего очень высокой удельной площадью поверхности, сопоставимой со значениями этого параметра для активированного угля (500–700 м<sup>2</sup>/г и выше). В исследованном образце удельная площадь поверхности по методу БЭТ (17.8 м<sup>2</sup>/г) соответствовала европейскому максимуму.



**Рис. 2.** Дифрактограмма образца золошлаков. 1 –  $\text{SiO}_2$  (кварц); 2 –  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (феррит кальция)

Далее приведены структурно-поверхностные свойства исследованных золошлаков (здесь  $d$  – диаметр микропор):

|  |        |
|--|--------|
| Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г: |        |
| по методу БЭТ .....                              | 17.80  |
| микропор ( $d < 1.7$ нм) .....                   | 1.15   |
| внешняя .....                                    | 16.66  |
| Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г:          |        |
| при $d < 1.7$ нм .....                           | 0.0005 |
| при $1.7 \leq d \leq 300$ нм                     |        |
| по методу ВН (десорбция) .....                   | 0.0513 |
| Средний диаметр пор по методу ВН                 |        |
| (адсорбция-десорбция), нм .....                  | 9.18   |

#### Химический состав золошлаков

По данным химического анализа в составе золошлаков преобладают оксиды кремния и алюминия, а также отмечается высокое содержание оксидов железа, кальция и магния. Далее приведен химический состав золошлаков Апатитской ТЭЦ, % (по массе):

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| Na <sub>2</sub> O .....              | 0.6  |
| MgO .....                            | 2.9  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 23.3 |
| SiO <sub>2</sub> .....               | 47.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....  | 0.8  |
| SO <sub>3</sub> .....                | 1.0  |
| K <sub>2</sub> O .....               | 1.0  |
| CaO .....                            | 2.1  |
| TiO <sub>2</sub> .....               | 1.2  |
| MnO .....                            | 0.1  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 5.8  |

В международной практике принят стандарт классификации золы ТЭЦ ASTM C 618 [22], базирующийся на оценке содержания основных оксидов. Если содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> суммарно превышает 70%, то зола относится к F-типу, наиболее пригодному для использования в водочистке. Существуют три направления применения золы в этой области: адсорбция, фильтрация и коагуляция. В первом случае определяющим будет являться содержание углеродного остатка, во втором – SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в третьем – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Валовое содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в золошлаках Апатитской ТЭЦ в сумме превышает 76%, поэтому их можно предлагать к использованию в технологиях водочистки.

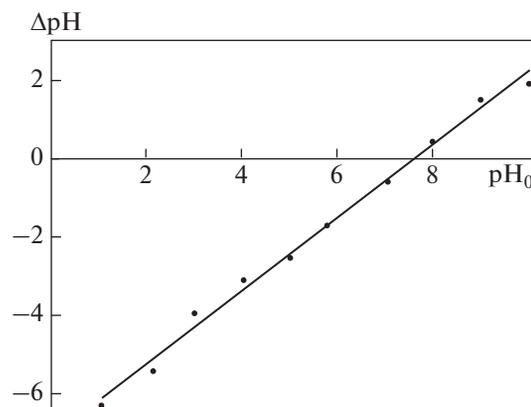


Рис. 3. Зависимость  $\Delta pH$  от  $pH_0$  суспензии образца золошлаков

Прогноз выраженности сорбционных свойств золы ТЭЦ проводят также по отношению валового содержания SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Использование этих оксидов в качестве сорбента признается перспективным при значениях, превышающих 2.4 [14]. Для исследуемого образца золошлаков Апатитской ТЭЦ характерно отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равное 2.06.

#### Кислотно-основные свойства поверхности золошлаков

Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела формируются в ходе синтеза и отражают особенности его структуры и реакционной способности. Согласно современным представлениям, поверхность твердого тела бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность центров Льюиса и центров Брестеда как кислотно-го, так и основного типа. Определение изoadсорбционного состояния поверхности – это поиск такого раствора, в котором массоперенос противоионов из раствора к поверхности твердого тела не происходит. На рис. 3 показана зависимость  $\Delta pH$  от  $pH_0$  суспензии образца золошлаков. Такой вид характерен для полифункциональной поверхности, на которой нет адсорбированных примесей, степень диссоциации которых превышала бы диссоциацию активных центров самого твердого тела, тем самым изменяя химическое равновесие на поверхности [19].

По значению  $pH_{ит}$  можно прогнозировать преимущественное направление извлечения ионов из раствора при применении золошлаков в качестве сорбента. Если  $pH$  водной вытяжки выше  $pH_{ит}$ , происходит преимущественное извлечение катионов из раствора, а если ниже, то поверхность заряжена положительно и материал работает как анионообменник [23]. Как следует из рис. 3,  $pH_{ит}$  исследуемого образца составляет 7.63. При этом  $pH$

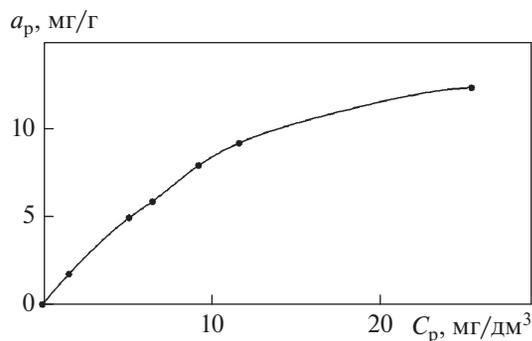


Рис. 4. Изотерма сорбции иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на образце золошлаков

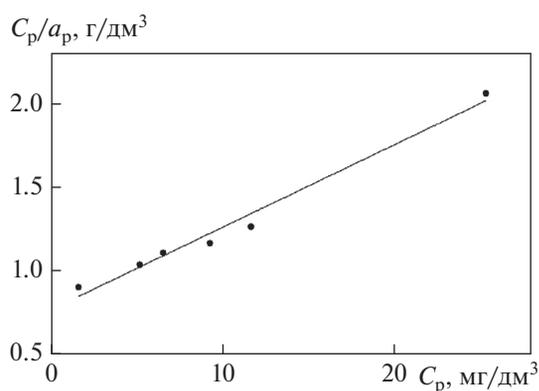


Рис. 5. Изотерма сорбции иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на золошлаках в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

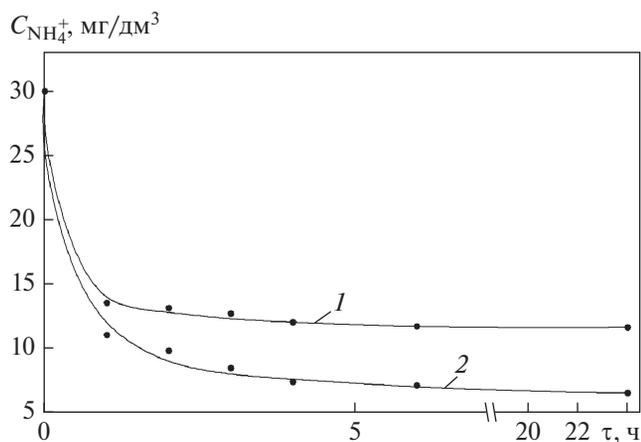


Рис. 6. Кинетика сорбции иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на золошлаке. Расход золошлака, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 2; 2 – 4

водной вытяжки образца находится в диапазоне 7.73–7.93. Отсюда можно предполагать преимущественную сорбцию катионов золошлаками ТЭЦ, поэтому в данной работе акцент сделан на сорбции ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

*Сорбционные свойства золошлаков ТЭЦ по отношению к ионам аммония*

Расчет равновесной сорбционной емкости  $a_p$ , мг/г, образца золошлаков осуществляли по формуле

$$a_p = \frac{C_n - C_p}{m} V,$$

где  $C_n$ ,  $C_p$  – начальная и равновесная концентрации NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-иона в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески образца, г.

Полученные результаты представлены в виде изотермы сорбции на рис. 4.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнению сорбции Ленгмюра (Langmuir) в его линейных координатах

$$a_p = a_\infty \frac{k_p C_p}{1 + k_p C_p},$$

где  $a_\infty$  – емкость адсорбционного монослоя;  $k_p$  – константа адсорбционного равновесия.

Полученные результаты представлены в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра на рис. 5.

Сорбционная емкость золошлаков Апатитской ТЭЦ в отношении ионов аммония (20430 мг/кг) значительно превышает содержание общего азота в целинных и окультуренных почвах Кольского полуострова (70 и 161 мг/кг соответственно) [24]. Это позволяет рекомендовать отработанный сорбент как мелиорирующую добавку с пролонгированным удобрительным эффектом при формировании насыпных грунтов при рекультивации нарушенных территорий региона.

Данные экспериментов по изучению кинетики сорбции представлены на рис. 6 в виде зависимости концентрации иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> от продолжительности контакта  $\tau$  золошлака с раствором. Как следует из представленных данных, процесс сорбции протекает достаточно быстро: в течение 1 ч количество сорбированного иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> составило 80–90% максимально возможного (равновесного). Это можно объяснить тем, что процесс сорбции лимитируется внешней диффузией и происходит преимущественно на поверхности частиц золошлака.

**ВЫВОДЫ**

1. По структурно-поверхностным и физико-химическим характеристикам золошлаки ТЭЦ соответствуют F-типу международной классификации ASTM C 618, что позволяет рекомендовать их к использованию в качестве сорбента при очистке хозяйственно-бытовых стоков.

2. Процесс сорбции ионов аммония золошлаками лимитируется внешней диффузией, в течение 1 ч степень извлечения ионов аммония достигает 90% равновесной концентрации.

3. Сорбционная емкость золошлаков составляет 20.43 мг  $\text{NH}_4^+$ /г, что значительно превышает содержание общего азота в целинных и окультуренных почвах региона.

4. Золошлаки ТЭЦ с сорбированными аммонийными соединениями перспективны при восстановлении антропогенно нарушенных территорий для формирования насыпных грунтов как мелиорант с пролонгированным удобрительным эффектом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **ГОСТ Р 57789-2017.** Золо, шлаки и золошлаковые смеси для производства искусственных пористых заполнителей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2017.
2. **Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. **Porous** adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review / S.M.H. Asl, H. Javadian, M. Khavarpour, C. Belviso, M. Taghavi, M. Maghsudi // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 208. P. 1131–1147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.186>
4. **Xu G., Shi X.** Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review // *Resour. Conserv. Recycl.* 2018. V. 136. P. 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.010>
5. **Iyer R.S., Scott J.A.** Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry // *Resour. Conserv. Recycl.* 2001. V. 31. Is. 3. P. 217–228. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00084-7)
6. **Research** and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review / J. Ding, S. Ma, S. Shen, Z. Xie, S. Zheng, Y. Zhang // *Waste Manage.* 2017. V. 60. P. 375–387. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.009>
7. **Recovery** of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management / P.K. Sahoo, K. Kim, M.A. Powell, S.M. Equeenuddin // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2016. V. 3. P. 267–283. <https://doi.org/10.1007/s40789-016-0141-2>
8. **Li C., Qiao X.** A new approach to prepare mesoporous silica using coal fly ash // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 302. P. 388–394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.029>
9. **Ram L.C., Masto R.E.** Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments // *Earth-Sci. Rev.* 2014. V. 128. P. 52–74. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.003>
10. **Sabry M.S., Peter S.H., Tsadilas C.D.** Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements – A review // *J. Environ. Manage.* 2014. V. 145. P. 249–267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.005>
11. **Possible** applications of coal fly ash in wastewater treatment / F. Mushtaq, M. Zahid, I.A. Bhatti, S. Nasir, T. Hussain // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 240. P. 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.054>
12. **Coal-derived** unburned carbons in fly ash: A review / J.C. Hower, J.G. Groppo, U.M. Graham, C.R. Ward, I.J. Kostova, M.M. Maroto-Valer, S. Dai // *Int. J. Coal Geology.* 2017. № 179. P. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.05.007>
13. **Vassilev S.V., Vassileva C.G.** Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview // *Energy Fuel.* 2005. V. 19. Is. 3. P. 1084–1098. <https://doi.org/10.1021/ef049694d>
14. **Visa M., Isac L., Duta A.** Fly ash adsorbents for multication wastewater treatment // *Appl. Surface Sci.* 2012. V. 258. Is. 17. P. 6345–6352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.035>
15. **Fly** ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer / M. Hermassi, C. Valderrama, N. Moreno, O. Font, X. Querol, N.H. Batis, J.L. Cortina // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. Is. 1. P. 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.027>
16. **Highly** efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer / X. Wang, S. Lü, C. Gao, X. Xu, X. Zhang, X. Bai, M. Liu, L. Wu // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 404–414. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.097>
17. **ГОСТ 12536-2014.** Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2019.
18. **ГОСТ 27753.3-88.** Грунты тепличные. Метод определения рН водной суспензии. М.: Госстандарт СССР, 1988.
19. **Теория** и практика определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом рН-метрии: учеб. пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, Ю.С. Саркисов. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2014.
20. **Physico-chemical** characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes / N. Moreno, X. Querol, J.M. Andrés, K. Stanton, M. Towler, H. Nugteren, M. Janssen-Jurkovicová, R. Jones // *Fuel.* 2005. V. 84. Is. 11. P. 1351–1363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.038>
21. **Nutrient** and dissolved organic carbon removal from natural waters using industrial by-products / L.A. Wendling, G.B. Douglas, S. Coleman, Z. Yuan // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 442. P. 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.008>

22. **ASTM.** Standard C618-08 standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2008. P. 1–3.
23. **Arsenic** removal by magnetite-loaded amino modified nano/ microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size / K. Taleb, J. Markovski, Z. Veličković, J. Rusmirović, M. Rančić, V. Pavlović, A. Marinković // Arabian J. Chem. 2016. V. 12. Is. 8. P. 4675–4693. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.006>
24. **Переверзев В.Н., Коробейникова Н.М., Баскова Л.А.** Эффективность применения органических и минеральных удобрений при выращивании овса на новоосвоенной и слабокультуренной подзолистых почвах // Агрохимия. 2009. № 2. С. 35–39.

## TPP Ashes As a Sorbent for Waste Water Purification from Ammonium Ions

T. T. Gorbacheva<sup>a</sup> and D. V. Mayorov<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup> Institute for Problems of Industrial Ecology of the North, separate subdivision of the Federal Research Center Kola Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Murmansk oblast, 184209 Russia

<sup>b</sup> Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, separate subdivision of the Federal Research Center Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Murmansk oblast, 184209 Russia

\*e-mail: [dvmayorov@mail.ru](mailto:dvmayorov@mail.ru)

**Abstract**—A review of the use of waste from thermal power plants as secondary resources in industry and agriculture has been carried out. The results of a study of the structural-surface and physicochemical properties of ash and slag from a thermal power plant operating in an industrially developed region of the far north (the city of Apatity, Murmansk oblast) are presented. According to the data of chemical analysis, silicon and aluminum oxides predominate in their composition, the content of calcium oxide does not exceed 2.1%. It was established by the BET and BJH methods that the material has a predominantly mesoporous structure and a specific surface area of 17.8 m<sup>2</sup>/g that corresponds to the maximum observed in European medium-sized TPP plants. The phase composition of ash and slag was identified using the International Diffraction Database JCPDC-ICDD 2002; the dominance of quartz and calcium ferrite is noted in the mineral composition, but a significant part of the material is present in the X-ray amorphous state. It was found that, in terms of the main indicators, ash and slag correspond to the F-type of the international classification ASTM C 618, which makes it possible to recommend them for use as a sorbent in the treatment of domestic wastewater. The predominant extraction of the multicomponent composition of cationic forms from solutions was predicted from the pH value of the isoionic point equal to 7.63. Experimental data were obtained on model solutions in the range of concentrations of ammonium ions typical for municipal wastewaters of the city geographically adjacent to the TPP. Processing of the results obtained using the Langmuir sorption equations was carried out. The sorption capacity of ash and slag is 20.43 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. According to the results of experiments on the study of the kinetics of sorption on model solutions, the degree of extraction of ammonium ions when using ash and slag reaches 90% of the equilibrium concentration within 1 h, the sorption process is limited by external diffusion. An assumption is made about the expediency of using the spent sorbent, which is proposed as an ameliorant with a prolonged fertilizing effect, for the formation of bulk soils during the restoration of anthropogenically disturbed territories.

**Keywords:** ash and slag from TPP, bulk analysis, structural and surface properties, particle size distribution, X-ray phase analysis, acid-base properties, sorption capacity, ammonium ion, water treatment, domestic wastewater, Langmuir equation, sorption kinetics, bulk soil