

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>



УДК 544.723.21

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Экологически безопасный сорбент
из золошлаковых отходов теплоэнергетики**

С.А. Бушумов, Т.Г. Короткова ✉

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 350072 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Аннотация

Цели. Определение физико-химических свойств (насыпной плотности, зольности, суммарного объема пор, истираемости, влажности, сорбционной емкости) сорбента на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики, прокаленного и модифицированного кремнийорганическим гидрофобизатором Типром К.

Методы. Физико-химические свойства модифицированного сорбента определены экспериментальным методом по методикам нормативных документов на оборудовании, поверенном и аттестованном в установленном порядке.

Результаты. Золошлак, отобранный на золоотвале Новочеркасской ГРЭС, высушен, прокален при температуре 600 °С в течение 30 мин и модифицирован гидрофобизирующей кремнийсодержащей жидкостью (ГКЖ) марки Силор. Исследованы соотношения модификант/зола (по массе) 1:20, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2. Оптимальным принято соотношение 1:5 при сорбционной емкости по отношению к *n*-гексану 0.86 г/г. Проведена оптимизация температуры модификации в интервале температур 110–200 °С. Наиболее оптимальным является высушивание образцов при 160 °С до постоянной массы. При температуре 200 °С наблюдалось спекание материала. Выполнен анализ модификаторов ГКЖ по соотношению цена/сорбционные свойства. В качестве ГКЖ рассмотрены марки: Силор, ГКЖ-11БСП, ГКЖ 136-157М, PROFILUX, Типром К, Типром У. Выбран оптимальный модификатор марки Типром К. Экспериментально определены физико-химические свойства модифицированного сорбента, полученного при соотношении 1:5 (по массе) и высушенного при 160 °С. Изучены его сорбционные свойства на водной поверхности по отношению к различным нефтепродуктам: мазуту, керосину, бензину марки АИ-92, нефрасу, нефтешламу и *n*-гексану. Наименьшая сорбционная емкость получена по отношению

к н-гексану, которая составила 0.86 г/г. В ходе эксперимента установлено, что половина величины сорбционной емкости заполнена нефтепродуктом в первые минуты контакта. Время полной сорбции составило 30–40 мин для относительно легких углеводородов (н-гексан, бензин АИ-92, керосин, нефрас), 40–60 мин для нефтешлама и более 60 мин для мазута. Экспериментально выявлено, что процесс сорбции не зависит от матрицы (солености) воды. При визуальной оценке по интенсивности окраски остаточного пятна нефтешлама сделан вывод о значительном содержании нефтепродуктов в случае сорбции нефтешлама кварцевым песком на основе остаточного желтого слоя нефтешлама. В случае сорбции нефтешлама прокаленным и модифицированным сорбентами остаточные нефтепродукты незначительны. Приведен сравнительный анализ данных по эффективности разработанного сорбента и имеющихся в настоящее время аналогов на основе шламов и шлаков.

Выводы. Определены физико-химические свойства сорбента, модифицированного ГКЖ Типром К: насыпная плотность 0.621 г/см³, зольность 97.1%, суммарный объем пор по воде менее 0.05 см³/г, истираемость 8.8%, влажность менее 0.5%; сорбционная емкость, в г/г: по н-гексану 0.86, по бензину АИ-92 0.89, по нефрасу 0.93, по керосину 0.99, по нефтешламу 1.18, по мазуту 1.46. Эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%. Модифицированный сорбент обладает высокой плавучестью при насыщении нефтепродуктами и способностью их длительного удержания.

Ключевые слова: сорбент, золошлаковые отходы, теплоэнергетика, нефтепродукты, гидрофобизирующие кремнийсодержащие жидкости

Для цитирования: Бушумов С.А., Короткова Т.Г. Экологически безопасный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(5):446–460. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>

RESEARCH ARTICLE

Environmentally safe sorbent from ash-and-slag waste of heat power engineering

Svyatoslav A. Bushumov, Tatyana G. Korotkova 

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

 Corresponding author, e-mail: korotkova1964@mail.ru

Abstract

Objectives. To determine the physical and chemical properties (bulk density, ash content, total pore volume, abrasion, humidity, sorption capacity) of sorbent based on ash-and-slag waste from heat power engineering, calcined and modified with a Tiprom K organosilicon water repellent.

Methods. The physicochemical properties of the modified sorbent were determined using an experimental method according to the methods of regulatory documents on equipment verified and certified in the prescribed manner.

Results. Ash and slag taken from the ash dump of the Novocherkasskaya GRES power station were dried, then calcined at a temperature of 600 °C for 30 min and modified with a Silor hydrophobizing silicon-containing liquid (HSL). The modifier/ash ratios (by weight) were 1:20, 1:10, 1:5, 1:3, and 1:2. The optimal ratio was 1:5 at a sorption capacity with respect to hexane

of 0.86 g/g. The modification temperature was optimized in the temperature range of 110–200 °C. The optimal approach is to dry samples at 160 °C to constant weight. At a temperature of 200 °C, sintering of the material was observed. The analysis of HSL modifiers was carried out in terms of the price/sorption properties ratio. The following were considered as HSL: Silor, HSL-11BSP, HSL 136-157M, PROFILUX, Tiprom K, Tiprom U. The optimal modifier Tiprom K was selected. The physicochemical properties of the modified sorbent obtained at a ratio of 1:5 (by weight) and dried at 160 °C were experimentally determined. The sorption properties were studied on the water surface with respect to various oil products: fuel oil, kerosene, AI-92 gasoline, nefras, oil sludge, and n-hexane. The smallest sorption capacity was obtained with respect to n-hexane, amounting to 0.86 g/g. During the experiment, it was found that half of the sorption capacity was filled with oil in the first minutes of contact. Complete sorption time was 30–40 min for relatively light hydrocarbons (n-hexane, AI-92 gasoline, kerosene, nefras), 40–60 min for oil sludge, and more than 60 min for fuel oil. Experiments established that the sorption process does not depend on the matrix (salinity) of water. A visual assessment of the color intensity of the residual spot of oil sludge allowed a conclusion to be made about a significant content of oil products in the case of sorption of oil sludge by quartz sand based on the residual yellow layer of oil sludge. In the case of sorption of oil sludge by calcined and modified sorbents, the residual oil products were insignificant. A comparative analysis of data on the effectiveness of the developed sorbent and currently available analogues based on sludge and slag is presented.

Conclusions. The next physicochemical properties of the sorbent modified with HSL Tiprom K were determined: bulk density was 0.621 g/mL, ash content was 97.1%, total pore volume by water was less than 0.05 mL/g, attrition was 8.8%, humidity was less than 0.5%; sorption capacity, in g/g: for n-hexane, 0.86; for AI-92 gasoline, 0.89; for nefras, 0.93; for kerosene, 0.99; for oil sludge, 1.18; for fuel oil, 1.46. The efficiency of cleaning a solid surface from oil sludge with a calcined sorbent was 97%, and with a modified sorbent 95%. The modified sorbent has high buoyancy when saturated with oil products and the ability to retain them for a long time.

Keywords: sorbent, ash-and-slag waste, thermal power engineering, oil products, water-repellent silicon-containing liquids

For citation: Bushumov S.A., Korotkova T.G. Environmentally safe sorbent from ash-and-slag waste of heat power engineering. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):446–460. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-446-460>

ВЕДЕНИЕ

Золошлак (зольный остаток) формируется путем смешения воды с уловленной летучей золой и твердыми шлаковыми отходами, образующимися при сжигании угля в топках электростанций, и в виде пульпы направляется на складирование за пределы территории теплоэлектростанции (ТЭС) на золоотвал, который также называют гидрозолоотвалом.

В настоящее время количество накопленных золошлаковых отходов (ЗШО) исчисляется миллиардами тонн, а занимаемая под ними

площадь тысячами гектарами земли. Просачивание в почву и пыление ЗШО оказывают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье людей, проживающих на урбанизированных территориях вблизи ТЭС, теплоэлектростанций (ТЭЦ), государственных районных электростанций (ГРЭС) [1, 2]. Утилизация ЗШО в России составляет не более 8% [1].

Данный отход является дешевым, доступным, невзрывоопасным и негорючим.

В обзоре [2] выполнен анализ исследований ученых по влиянию ЗШО на окружающую среду.

Результаты анализа сведены в таблицу, в которой показано, что складирование ЗШО приводит к пылению с поверхности золоотвала, миграции загрязняющих веществ (ЗВ) по профилю почвы и отчуждению территории. Первые два фактора способствуют осаждению ЗВ на поверхности, загрязнению атмосферного воздуха, поверхностных, грунтовых и подземных вод. На основе литературных данных по содержанию изотопов в золе ТЭЦ сделан вывод об опасности для здоровья населения и угрозе растительному и животному миру в связи с вымыванием радионуклидов и тяжелых металлов в почву и подземные воды. В качестве направлений переработки и утилизации ЗШО выделены: использование в сельском хозяйстве, извлечение металлов, редких и ценных компонентов, тушение пожаров, производство глинозема, для очистки сточных вод и изоляции различных отходов. Выполненный анализ химического состава ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3 показал отнесение отхода к техногенному минеральному сырью, накапливающемуся со временем.

Направлениям утилизации ЗШО посвящено много работ исследовательского и обзорного характера [3–6]. В [3] изучен состав ЗШО Казанской ТЭЦ-2. Сделан вывод, что основными перспективными направлениями утилизации ЗШО, помимо строительной отрасли, могут стать извлечение из них титана, синтез цеолитов из алюмосиликатных составляющих золы и шлака. Для максимального повышения уровня утилизации ЗШО рекомендовано перевести систему удаления ЗШО на сухой метод [4]. Для снижения негативного воздействия ЗШО на окружающую среду и вовлечение их в хозяйственный оборот предложено вернуться к вопросу об урегулировании данной проблемы на законодательном уровне [6].

ЗШО от сжигания углей ТЭС принято считать неопасными для окружающей природной среды. В [7] приведен химический состав ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3. На основе расчетного метода и метода фитотестирования отход отнесен к V классу опасности.

Проведенные нами количественный химический [8] и токсикологический (биотестирование) анализы ЗШО Новочеркасской ГРЭС показали, что сухая золошлаковая смесь, уловленная электрофильтром, циклоном и рукавным фильтром, относится к IV классу опасности [9], а золошлаковая смесь, накопленная на золоотвале по схеме гидрозолоудаления, относится к V классу опасности [10].

С каждым годом возрастает загрязнение водных объектов нефтепродуктами (НП) в результате сброса в них частично очищенных или неочищенных стоков, что в дальнейшем может привести к экологической катастрофе. Исследования ученых

подтверждают наличие адсорбционных свойств ЗШО. В [11] ЗШО энерговырабатывающего предприятия (Россия) предложено использовать в качестве сорбента (фильтрующего заполнителя) для очистки стока системы ливнеотвода. Приведены характеристики предлагаемого золошлакового сорбента (Россия). Разработано устройство отвода ливневого и талого стоков, включающее фильтрующий заполнитель. Очищенную воду рекомендовано использовать на хозяйственные нужды (полив, строительные мероприятия и пр.) с целью экономии питьевой воды.

В работе [12] авторы применяли летучую золу (золу уноса) угольных электростанций (Индия) в качестве сорбента для очистки бытовых сточных вод. Сточную воду очищали после предварительного отстаивания в течение 24 ч для осаждения грубых механических примесей. Пробы промывных вод помещали в колбы вместимостью 250 см³, добавляли навеску адсорбента и выдерживали в термостате со шейкером при температуре 25 °С в течение 7 ч. При этом значительной адсорбции не наблюдалось. Далее изучали влияние соотношения зола/сточная вода на эффективность удаления рН, АПАВ и взвешенных веществ. В результате предложено применять сорбент для очистки бытовых сточных вод в дозировке 40 г сорбента на 1 дм³ очищаемой воды в течение 6 ч.

В [13] изучен золошлак Тайчжунской угольной ТЭС (Тайвань) с точки зрения использования его в качестве сорбента для очистки синтетических (модельных) сточных вод. По химическому потреблению кислорода (ХПК) найдено, что модельные сточные воды содержат медь в количестве от 10 до 40 мг/дм³ и гидрофталат калия в количестве от 250 до 1000 мг/дм³. Также были испытаны сточные воды (фильтрат) полигона свалки города Тайчжун с известным содержанием азота аммонийного, общего азота, железа, фосфатов, цинка и марганца. Оптимизированы условия сорбции, такие как рН растворов, температура, дозировка сорбента (соотношение сорбент/очищаемая вода). При применении золошлака в качестве сорбента эффективность очистки для ХПК составила 47.0%, аммонийного азота – 39.4%, общего азота – 31.1%, цинка – 82.2%, марганца – 94.3%, железа – 96.5%, фосфатов – 92.9%.

Индийскими учеными проведены исследования очистки сточных вод золой уноса от фосфатов и фторидов [14], взвешенных веществ, ХПК и биохимического потребления кислорода (БПК) [15], тяжелых металлов и органических веществ [16].

Сточные воды объемом 1.0 дм³ фильтровали через слой сорбента (динамическая сорбция) толщиной 10 см. При этом процесс свободной

фильтрации занял около 1.3 ч. В результате степень очистки образца сточных вод по показателю взвешенных веществ составила 69.02%, по БПК – 71.48% и по ХПК – 66.59% [15].

В [16] зола уноса применена в качестве сорбента для очистки сточных вод от ряда тяжелых металлов: никеля, цинка, свинца, железа, марганца и алюминия. Эффективность очистки образца сточных вод составила более 80% для всех металлов, кроме марганца. Его эффективность очистки находилась в пределах 70–80%.

В [17] зола уноса использована в качестве сорбента для очистки воды от 2,4-диметил фенола. Изучены сорбционные свойства материала на модельных водных растворах, содержащих 2,4-диметилфенол, в зависимости от температуры растворов, дозы сорбента, начального содержания 2,4-диметилфенола. Авторам удалось добиться степени извлечения 2,4-диметилфенола из водного раствора на уровне около 90%. Кроме того, предложен способ регенерации сорбента 2% водным раствором пероксида водорода.

В [18] зола уноса применена в качестве сорбента для удаления 2-хлорфенола (2-ХФ) и 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) из водных растворов. Изучено влияние рН растворов на процесс удаления (значение рН ниже значения pK_a 2-ХФ и 2,4-ДХФ). Собрана экспериментальная установка с фильтром, наполненным по слоям с краев кварцевым песком и в среднем слое золой уноса. Сорбция носила подвижный характер очищаемого раствора (динамическая сорбция). Сорбционная емкость золы уноса достигала максимального устойчивого значения уже при времени пропускания около 60 мин и составляла порядка 2.0 и 1.3 г/г для 2,4-ДХФ и 2-ХФ соответственно. Изучено взаимное влияние 2,4-ДХФ и 2-ХФ на процесс сорбции.

В данной работе приведены результаты исследований экологически безопасного сорбента на основе ЗШО теплоэнергетики, прокаленного и модифицированного кремнийорганическим гидрофобизатором Типром К, обладающего высокой плавучестью при насыщении НП и способностью длительного их удержания. Модифицированный сорбент исследован на модельных смесях, содержащих мазут, керосин, бензин АИ-92, нефрас, нефтешлам и *n*-гексан и предназначен для очистки стоков от свободно плавающих и эмульгированных НП. В лабораторных условиях проведена сорбция нефтешлама на водной поверхности. В качестве водного объекта исследован реальный образец морской воды (Черного моря).

МЕТОДЫ

Физико-химические свойства модифицированного сорбента определены по нормативным

документам России: насыпная плотность по ГОСТ Р 51641-2000¹, зольность по ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.32-02², суммарный объем пор по ГОСТ 17219-71³, прочность на истирание по ГОСТ Р 51641-2000, массовая концентрация НП по ПНД Ф 14.1:2:4.5-95⁴, влажность по ГОСТ 5180-2015⁵. Сорбционная емкость модифицированного сорбента по отношению к НП определена опытным путем, описанным в данной статье.

Для прокаливания образцов применена электропечь лабораторная LM-312.11 (*VEB ELEKTRO BAD FRANKENHAU-ZEN*, 1990, Германская Демократическая Республика), поддерживающая температурный режим от +50 до +1200 °С. Исследование содержания НП в пробах проведено с помощью концентратомера КН-3 (*Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»*, 2018, Россия). Для просушивания реактивов и образцов, подготовки лабораторной посуды использован сушильный шкаф серии LOIP LF-60/350-GG1 (*Лабораторное оборудование и приборы*, 2012, Россия), поддерживающий температурный режим

¹ ГОСТ Р 51641-2000. Государственный стандарт Российской Федерации. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. М.: Госстандарт России; 2000. [GOST R 51641-2000. State Standard of the Russian Federation. Filtering granular materials. General specifications. Moscow: Gosstandart Rossii; 2000.]

² ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.32-02. Методика выполнения измерений содержания сухого и прокаленного остатка в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. М.: НТФ «Хромос»; 2002 (издание 2017). [PND F 16.2.2:2.3:3.32-02. Measurement procedure of the content of dry and calcined residue in solid and liquid waste of production and consumption, sediments, sludge, activated sludge, bottom sediments by gravimetric method. Moscow: NTF "Khromos"; 2002 (publ. 2017).]

³ ГОСТ 17219-71. Государственный стандарт Союза ССР. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. М.: Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов; Переиздание октябрь 1987. [GOST 17219-71. State Standard of the USSR. Active carbons. Method for determination of summary pore volume by the moisture capacity test. Moscow: Ordena "Znak Pochyota" Izdatelstvo standartov; republication October 1987.]

⁴ ПНД Ф 14.1:2:4.5-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектрометрии. М.: ФЦАО; 1995 (издание 2011). [PND F 14.1:2:4.5-95. Quantitative chemical analysis of waters. Method of measuring the mass concentration of petroleum products in drinking, surface and wastewater by IR spectrometry. Moscow: FTsAO; 1995 (publ. 2011).]

⁵ ГОСТ 5180-2015. Межгосударственный стандарт. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Стандартиформ; 2015. [GOST 5180-2015. Interstate Standard. Soils. Methods of laboratory determination of physical characteristics. Moscow: Standartinform; 2015.]

от +50 до +350 °С. Для взвешивания образцов использованы весы лабораторные электронные Adventurer модификации AR214 (*OHAUS Europe*, 2004, Швейцария). Экстракция растворов проведена на экстракционной вращательной установке ES-8000 (*Экохим*, 2015, Россия), экстракция твердых образцов – на универсальном лабораторном встряхивателе типа WU-4 (*PREMED*, 1985, Польша). Испытания истираемости материалов проведены с помощью набора сит КП-131 (*Меридиан*, 2015, Россия) с крышкой и поддоном. Все средства измерений внесены в Государственный реестр средств измерений⁶ и поверены в установленном законодательством Российской Федерации порядке. При проведении лабораторных исследований использована мерная посуда: цилиндры, бюретки, мерные колбы, пипетки по ГОСТ 29228-91⁷.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования является золошлак, отобранный с 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область), представляющий собой жидко-твердую массу. Навеска золошлака была гомогенизирована и помещена в сушильный шкаф, где выдержана при 110 °С в течение 30 мин с целью удаления свободной влаги. Подсушенный золошлак имел комкообразную форму. В результате прокаливании в муфельной печи при 600 °С и выдерживания при этой температуре в течение 30 мин получен рыхлый, рассыпчатый материал, названный прокаленным сорбентом, физико-химические свойства которого определены нами в [19] и составили: насыпная плотность – 0.666 г/см³, зольность – 99.5%, суммарный объем пор – 0.506 см³/г, истираемость – 8.5%, влажность – менее 1%. По результатам гранулометрического анализа 95.2% массы прокаленного сорбента приходится на фракцию от 0.25 до 0.5 мм.

С целью придания плавучести при насыщении НП и способности их длительного удержания на водной поверхности прокаленный сорбент модифицирован кремнийорганическим гидрофобизатором (гидрофобизирующей кремнийсодержащей жидкостью, ГКЖ) и назван модифицированным сорбентом.

⁶ <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>. Дата обращения 03.10.2022. / Accessed October 03, 2022.

⁷ ГОСТ 29228-91. Государственный стандарт СССР. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания. М.: Стандартинформ; 1991. [GOST 29228-91. State Standard of the USSR. Laboratory glassware. Graduated pipettes. Part 2. Graduated pipettes without a set waiting time. Moscow: Standartinform; 1991.]

На первом этапе исследований определено оптимальное соотношение масс ГКЖ и подготовленного прокаленного сорбента. Было приготовлено 5 образцов на основе ГКЖ Силор/золошлак в соотношениях масс 1:20, 1:10, 1:5, 1:3 и 1:2. Образцы оставляли на сутки в открытом виде при комнатной температуре (20 °С) до полного высушивания. Далее образцы перетирали в агатовой ступке для разбивания комков, образовавшихся в процессе смачивания ГКЖ золошлака, и проводили исследования сорбционных свойств полученных образцов по отношению к *n*-гексану.

В открытую цилиндрическую стеклянную емкость вместимостью около 3 дм³ помещали 1.0 дм³ дистиллированной воды. В эту же емкость помещали с помощью микродозатора аликвоты 2.00 см³ и в отдельном эксперименте 4.00 см³ химически чистого (чистота 99.9 %) *n*-гексана (плотность при 20 °С составляет 0.6548 г/см³), что соответствует 1308 мг и 2617 мг в пересчете на чистое вещество. *n*-Гексан помещали на поверхность воды в область геометрического центра таким образом, чтобы «пятно» *n*-гексана не касалось стенок емкости. Далее отбирали точную навеску подготовленного образца модифицированного сорбента массой около 1.0 г (значение массы записывалось с точностью 0.0001 г и использовалось в дальнейших расчетах) и рассыпали равномерным тонким слоем на поверхности «пятна» *n*-гексана. Образцы в таком виде оставляли на 30 мин. После этого собирали сорбент обеззоленной фильтровальной бумагой «синяя лента», помещали образец с фильтровальной бумагой в чашку Петри и высушивали в открытом виде на воздухе в течение около суток для испарения воды и остатков *n*-гексана. Воздушно сухой образец вместе с фильтровальной бумагой помещали в колбу коническую с притертой пробкой вместимостью 100 см³, приливали 10 см³ четыреххлористого углерода, закрывали колбу крышкой и интенсивно встряхивали пробу на универсальном лабораторном встряхивателе в течение 1 ч. Полученный экстракт фильтровали через фильтр обеззоленный «синяя лента», установленный в стеклянную воронку, в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Экстракцию образца с последующим фильтрованием повторяли еще 2 раза с новыми порциями четыреххлористого углерода по 10 см³ в каждой. Все экстракты объединяли в той же колбе с притертой пробкой вместимостью 50 см³, в которую собрали первую порцию экстракта, и перемешивали содержимое колбы вращательными движениями.

Полученный объединенный экстракт пропускали через предварительно подготовленную стеклянную хроматографическую колонку вместимостью 25 см³. В нижнюю часть колонки помещали небольшой

кусочек стекловаты, предварительно выдержанной в растворе серной кислоты 1:1 в течение 12 ч, промытой дистиллированной водой и, после высыхания, промытой четыреххлористым углеродом и высушенной на воздухе. Затем в колонку засыпали 6 г оксида алюминия, активированного путем прокалывания в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 ч с последующим добавлением дистиллированной воды объемом 15 см³ из расчета на 500 г прокаленного оксида алюминия с дальнейшим перемешиванием и выдержкой в течение суток в эксикаторе. Верхний слой оксида алюминия также фиксировали в колонке небольшим кусочком стекловаты. Затем в колонку заливали 8 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. После впитывания порции четыреххлористого углерода кран колонки открывали и собирали прошедший через колонку элюат в цилиндр мерный объемом 10 см³. Как только верхняя граница пропускаемого через хроматографическую колонку четыреххлористого углерода достигала верхнего слоя стекловаты, кран колонки закрывали и в колонку вносили первую порцию экстракта пробы объемом около 10 см³, после чего кран колонки открывали и продолжали собирать элюат в цилиндр мерный вместимостью 10 см³. Как только в цилиндре количество элюата достигало 8 см³, кран колонки перекрывали и отбрасывали собранный элюат, затем кран колонки открывали и продолжали собирать элюат в колбе конической с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Таким образом пропускали весь объем экстракта пробы через сорбционную колонку и, как только верхний слой экстракта касался верхнего слоя стекловаты, колонку закрывали и вносили 5 см³ четыреххлористого углерода, после чего отрывали кран и продолжали собирать элюат в коническую колбу до тех пор,

пока жидкость в колонке не опускалась до уровня верхнего слоя стекловаты. Полученный элюат объемом 30 см³ тщательно перемешивали в колбе путем встряхивания, последовательно разбавляли элюат в 1000 раз, заливали разбавленный элюат в измерительную кювету и измеряли содержание НП на предварительно подготовленном в соответствии с эксплуатационной документацией концентратом КН-3. Содержание НП в пробах *X*, г/г, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot B \cdot K}{M \cdot 1000} \quad (1)$$

где $C_{\text{изм}}$ – измеренное количество НП в экстракте, мг/дм³; B – объем элюата, дм³ (равен 0.03 дм³); K – коэффициент разбавления элюата (равен 1000); M – масса навески пробы, г.

Полученные значения содержания НП в образцах выражены в г/г и являются значениями сорбционной емкости образцов модифицированного сорбента. Результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

На основе анализа полученных данных сделан вывод, что сорбционная емкость образцов не зависит от количества избытка *n*-гексана. В качестве результата принято наибольшее значение сорбционной емкости исследованных образцов. Оптимальное массовое соотношение ГКЖ к золошлаку составило 1:5, при этом сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану достигла максимума 0.86 г/г.

На втором этапе исследований определяли оптимальные условия высушивания образцов. Массы образцов подвергали принудительному

Таблица 1. Сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор – прокаленный сорбент по измеренным содержаниям НП в образцах при взаимодействии с 1308 мг *n*-гексана

Table 1. Sorption capacity in relation to *n*-hexane of hydrophobizing silicon-containing liquid (HSL) samples of the Silor brand – calcined sorbent according to the measured content of oil products (OPs) in the samples when interacting with 1308 mg of *n*-hexane

Соотношение модификант/зола (по массе) Modifier/ash ratio (by weight)	Масса навески образца, г Sample weight, g	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
1:20	1.0008	20.7	1000	0.62
1:10	1.0016	23.7	1000	0.71
1:5	0.9999	28.3	1000	0.85
1:3	0.9968	28.2	1000	0.85
1:2	0.9972	28.3	1000	0.85

Таблица 2. Сорбционная емкость по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор – прокаленный сорбент по измеренным содержаниям НП в образцах при взаимодействии с 2617 мг *n*-гексана

Table 2. Sorption capacity in relation to *n*-hexane of HSL samples of the Silor brand – calcined sorbent according to the measured content of OPs in the samples when interacting with 2617 mg of *n*-hexane

Соотношение модификант/зола (по массе) Modifier/ash ratio (by weight)	Масса навески образца, г Sample weight, g	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
1:20	0.9972	21.3	1000	0.64
1:10	0.9976	23.9	1000	0.72
1:5	1.0022	28.7	1000	0.86
1:3	0.9981	28.6	1000	0.86
1:2	0.9974	28.6	1000	0.86

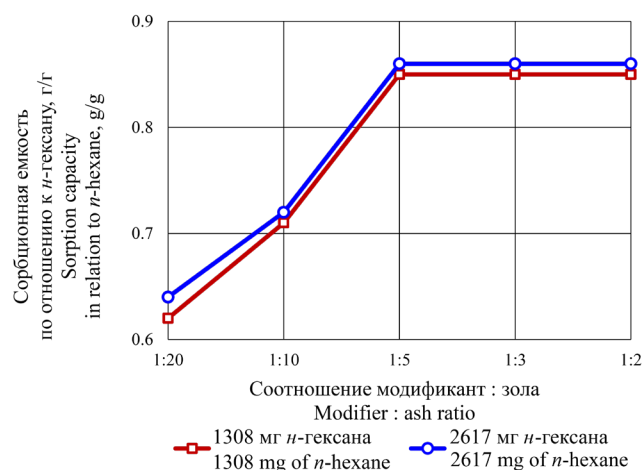


Рис. 1. Значение сорбционной емкости в зависимости от соотношения модификант/зола (по массе).

Fig. 1. Dependence of sorption capacity on the modifier/ash ratio (by weight).

Таблица 3. Оптимизация температуры модификации

Температура, °С Temperature, °C	Сорбционная емкость по отношению к <i>n</i> -гексану, г/г Sorption capacity in relation to <i>n</i> -hexane, g/g
110	0.72
120	0.75
130	0.78
140	0.81
150	0.85
160	0.86
170	0.84
180	0.78
200	0.60

высушиванию в сушильном шкафу при температурах 110–200 °С до постоянной массы. При температурах свыше 180 °С наблюдалось неоднородное высушивание образца, слипание и укрупнение зерен, что в свою очередь приводило к снижению пористости и ухудшению сорбционных свойств. При температуре 200 °С наблюдалось спекание материала. Наиболее оптимальным принято высушивание образцов при 160 °С. Для образцов массой по 1 г процесс сушки занимал не более 10 мин. Оптимизация температуры модификации приведена в табл. 3.

На третьем этапе исследований был подобран оптимальный модификатор ГКЖ по соотношению цена/сорбционные свойства. В качестве ГКЖ рассмотрены: Силор, ГКЖ-11БСП, ГКЖ 136-157М, PROFILUX, Типром К, Типром У. Наибольшей нефтеемкостью обладают сорбенты, полученные на основе ГКЖ 136-157М и Типром К, однако

наименьшей стоимостью обладает Типром К, в связи с чем выбран в качестве оптимального модификатора. На рис. 2 приведены значения сорбционной емкости (нефтеемкости), в г/г, по отношению к *n*-гексану с указанием стоимости ГКЖ в руб./кг. Стоимость показана цифрами около ГКЖ в ценах 2021 г.

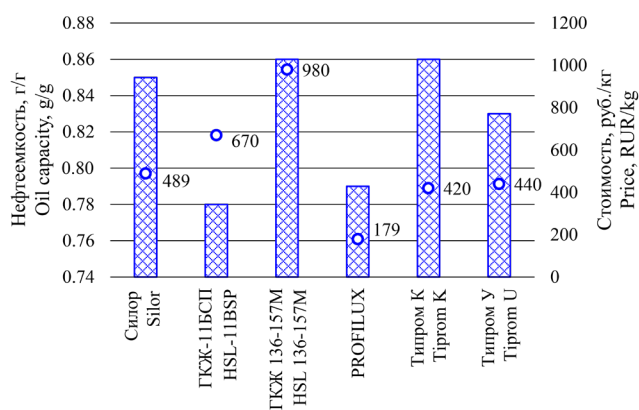


Рис. 2. Сорбционная емкость (нефтеемкость) по отношению к *n*-гексану и стоимость ГКЖ.

Fig. 2. Sorption capacity (oil capacity) in relation to *n*-hexane and price of HSL.

Оптимальным принят ГКЖ марки Типром К, его стоимость составила 420 руб. за 1 кг, а сорбционная емкость полученного модифицированного сорбента 0.86 г/г.

На четвертом этапе изучены физико-химические свойства модифицированного сорбента ГКЖ Типром К: насыпная плотность, зольность, суммарный объем пор, истираемость, влажность, сорбционная

емкость, которые приведены в табл. 4. Методы определения данных показателей подробно описаны нами в работе [19] при исследовании свойств прокаленного сорбента.

На пятом этапе изучены сорбционные свойства модифицированного сорбента по отношению к различным НП, таким как: мазут, керосин, бензин АИ-92, нефрас, нефтешлам и *n*-гексан. Образцы НП наносились на поверхность дистиллированной воды из расчета 2.00 г на 1 дм³ воды, после чего тонким слоем равномерно рассыпали 1.00 г сорбента на всю площадь пятна НП. Фиксировали время взаимодействия сорбента с НП. По истечению определенного времени образцы собирали фильтровальной бумагой «синяя лента», высушивали в чашках Петри на открытом воздухе в течение суток, а в случае с мазутом и нефтешламом дополнительно промакивали излишки НП фильтровальной бумагой и измеряли сорбционную емкость образцов. Наибольшую нефтеемкость наблюдали в случае сорбции мазута, наименьшую – с *n*-гексаном. Повышение нефтеемкости можно объяснить увеличением плотности и молекулярной массы НП. Оптимизировано время сорбции (табл. 5).

Для относительно легких НП оптимальное время сорбции составило не менее 30–40 мин, для тяжелых – не менее 60 мин. В ходе эксперимента установлено, что половина величины сорбционной емкости заполнена НП в первые минуты контакта. Условно полной сорбцией можно считать 30–40 мин для относительно легких углеводородов (*n*-гексан, бензин АИ-92, керосин, нефрас), 40–60 мин для нефтешлама и более 60 мин для мазута (рис. 3).

Таблица 4. Физико-химические свойства модифицированного сорбента
Table 4. Physical and chemical properties modified sorbent

Показатели Indicators	Единица измерения Units of measurement	Модифицированный сорбент Modified sorbent
Насыпная плотность Bulk density	г/см ³ g/mL	0.621
Зольность Ash content	%	97.1
Суммарный объем пор Total pore volume	см ³ /г mL/g	Менее 0.050* Less than 0.050*
Истираемость Abrasion	%	8.8
Влажность Humidity	%	Менее 0.5 Less than 0.5

*Суммарный объем пор определен по воде; полученный гидрофобизированный сорбент обладает гидрофобными свойствами. / The total pore volume is determined by water; the resulting hydrophobized sorbent has hydrophobic properties.

Таблица 5. Оптимизация времени сорбции
Table 5. Optimization of sorption time

Время сорбции, мин Sorption time, min	Мазут Fuel oil	Керосин Kerosene	Бензин АИ-92 AI-92 gasoline	Нефрас Nefras	Нефтешлам Oil sludge	<i>n</i> -Гексан <i>n</i> -Hexane
	Сорбционная емкость (нефтеемкость), г/г Sorption capacity (oil capacity) g/g					
10	0.68	0.58	0.59	0.52	0.61	0.56
20	1.03	0.79	0.72	0.68	0.84	0.73
30	1.20	0.92	0.85	0.81	0.99	0.84
40	1.32	0.97	0.88	0.89	1.09	0.86
60	1.45	0.99	0.89	0.92	1.17	0.86
90	1.46	0.99	0.89	0.93	1.18	0.85

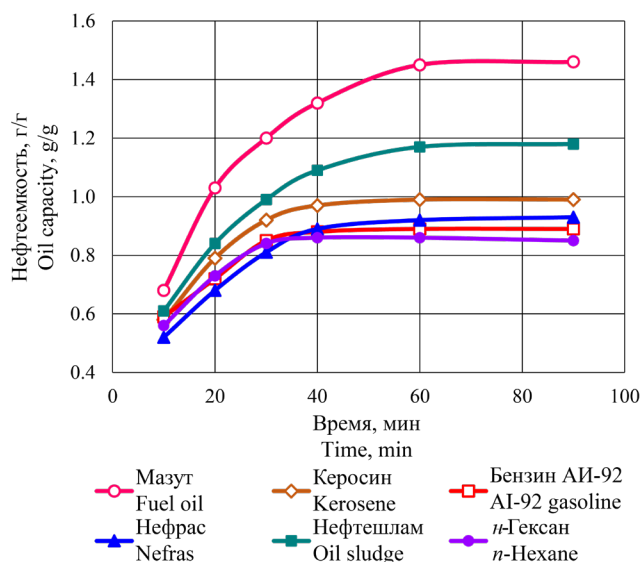


Рис. 3. Зависимость нефтеемкости НП от времени сорбции.

Fig. 3. Dependence of the oil capacity of OPs on the time of sorption.

Проведено лабораторное исследование сорбции нефтешлама на водной поверхности (рис. 4). В качестве водного объекта исследован реальный образец морской воды (Черного моря).

На поверхность воды объемом 1 дм³ микродозатором наносили 1.00 г нефтешлама. Затем на пятно НП наносили 1.00 г сорбента. Спустя 30 мин удаляли сорбент с нефтешламом и проводили анализ воды на содержание НП методом инфракрасной спектроскопии.

Образец морской воды переносили в делительную воронку вместимостью 2 дм³. В делительную воронку с исследуемым образцом воды вносили 20 см³ раствора серной кислоты 1:9 и



(а)



(б)

Рис. 4. Сорбция нефтешлама на водной поверхности: (а) нанесение микродозатором нефтешлама на водную поверхность; (б) сорбция нефтешлама модифицированным сорбентом.

Fig. 4. Sorption of oil sludge on the water surface: (a) applying oil sludge to the water surface with a microdoser; (b) sorption of oil sludge by a modified sorbent.

перемешивали. Далее в воронку вносили 20 см³ четыреххлористого углерода и проводили экстракцию НП четыреххлористым углеродом путем интенсивного перемешивания содержимого воронки с помощью экстракционной вращательной

установки в течение 5 мин. После проведения экстракции оставляли воронку с пробой в покое на 10 мин для расслоения фаз. После расслоения фаз сливали нижнюю органическую фазу в стакан вместимостью 50 см³. В делительную воронку с пробой вновь вносили 10 см³ четыреххлористого углерода и проводили повторную экстракцию НП вышеописанным способом, а нижний органический слой сливали в тот же стакан вместимостью 50 см³, что содержал в себе первую порцию экстракта, объединяя таким образом полученные экстракты. Далее в стакан с экстрактом вносили 5 г сульфата натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110 °С в течение 3 ч, тщательно перемешивали содержимое стеклянной палочкой и оставляли на 30 мин для полного осушения экстракта. После осушения экстракт пропускали через предварительно подготовленную хроматографическую колонку, как это описано в эксперименте по изучению сорбционной емкости по отношению к *n*-гексану образцов ГКЖ марки Силор.

Полученный элюат объемом 30 см³ (0.03 дм³) тщательно перемешивали в колбе путем встряхивания, разбавляли элюат в 10 раз, заливали разбавленный экстракт в измерительную кювету и измеряли содержание НП на концентратометре

КН-3. Содержание НП в пробе морской воды X , мг/дм³, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot B \cdot K}{V}, \quad (2)$$

где $C_{\text{изм}}$ – измеренное количество НП в экстракте, мг/дм³; B – объем элюата, дм³ (равен 0.03 дм³); K – коэффициент разбавления элюата; V – объем пробы, взятой на анализ, дм³ (равен 1 дм³).

В табл. 6 приведены измеренные содержания НП в экстрактах с пересчетом на содержание НП в загрязненной нефтешламом морской воде после взаимодействия с сорбентом, а также данные, необходимые для установления эффективности сорбции поверхностных НП.

Таким образом, содержание остаточных НП составило 12.0 мг/дм³, что соответствует эффективности сорбции поверхностных НП более 95%. В ходе эксперимента выяснили, что процесс сорбции не зависит от матрицы (солености) воды.

На заключительном этапе проведен сравнительный эксперимент ликвидации нефтеразлива с помощью кварцевого песка, прокаленного и модифицированного сорбентов (рис. 5).

Таблица 6. Эффективность сорбции поверхностных НП в образце морской воды по измеренным и рассчитанным остаточным содержаниям НП

Table 6. Efficiency of sorption of surface OPs in a sea water sample based on measured and calculated residual oil product contents

Масса НП, внесенная в 1 дм ³ воды, мг Mass of OPs added to the 1 L water, mg	Измеренное содержание НП в экстракте, мг/дм ³ Measured content of OPs in the extract, mg/L	Коэффициент разбавления элюата Eluate dilution factor	Концентрация НП после сорбции, мг/дм ³ Concentration of OPs after sorption, mg/L	Эффективность сорбции, % Sorption efficiency, %
1000	40.0	10	12.0	98.8



Рис. 5. Сорбция нефтешлама на твердой поверхности: слева направо: образец НП, кварцевый песок, прокаленный сорбент, модифицированный сорбент.

Fig. 5. Oil sludge sorption on a hard surface: from left to right: oil product sample, quartz sand, calcined sorbent, and modified sorbent.

На поверхность часового стекла тонкой пленкой наносили по 1.00 г нефтешлама. Далее наносили по 1.00 г прокаленного сорбента, модифицированного сорбента и кварцевого песка. Через 30 мин смесь собирали шпателем. При визуальной оценке по интенсивности окраски остаточного пятна нефтешлама сделан вывод о значительном содержании НП в случае сорбции нефтешлама кварцевым песком, виден остаточный желтый слой нефтешлама. В случае сорбции нефтешлама прокаленным и модифицированным сорбентами остаточные НП

незначительны. Инструментальный анализ образцов отработанного модифицированного и прокаленного сорбентов показал наличие НП в 1.00 г сорбента, равное 0.97 г и 0.95 г соответственно. Таким образом эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%.

Сравнительный анализ данных по эффективности разработанного сорбента и имеющихся в настоящее время аналогов на основе шламов и шлаков приведен в табл. 7. Анализ сорбционной

Таблица 7. Характеристика сорбентов на основе шламов и шлаков (отходов производства)

Table 7. Characteristics of sorbents based on sludge and slag (production waste)

Сорбент Sorbent	Сорбционная емкость по бензину АИ-92, г/г Sorption capacity for AI-92 gasoline, g/g	Метод исследования сорбционной емкости Sorption capacity research method	Источник Source
Уголь активированный АГ-3 Activated carbon AG-3	0.48	–	[20]
Гранулированный сорбент на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1: Granular sorbent based on chemical water treatment sludge at <i>Kazanskaya TETS-1</i> : пропитанный 3%-ным водным раствором ГКЖ-11Н impregnated with a 3% aqueous solution of HSL-11N пропитанный 5%-ным водным раствором ГКЖ-94Н impregnated with a 5% aqueous solution of HSL-94N пропитанный 5%-ным водным раствором ГКЖ-94Н + Силор impregnated with a 5% aqueous solution of HSL-94N + Silor	0.62 0.68 0.648	Весовой метод путем погружения образца сорбента в образец чистого НП Gravity method by immersing a sorbent sample in a sample of pure OP	[20] [21]
Сорбент на основе шлама содового производства АО «Березниковский содовый завод» (сформированный на границе зеркала воды, мелкодисперсный, пастообразный, белого цвета): Sorbent based on soda production sludge of <i>Bereznikovsky Sodovy Zavod</i> (formed at the boundary of the water surface, finely dispersed, pasty, white): исходный original обработанный ГКЖ-11П processed with HSL-11P обработанный раствором «Аквасила» treated with <i>Akvasila</i> solution	0.95 1.13 1.2	Отношение массы поглощенного НП к известной массе сухого сорбента Ratio of the absorbed OP mass to the known mass of dry sorbent	[22] [23]
Сорбент на основе золошлака Новочеркасской ГРЭС (модифицированный ГКЖ марки Типром К) Sorbent based on ash and slag from <i>Novocherkasskaya GRES</i> power station (modified HSL brand Tiprom K)	0.89	Измерение массового содержания НП в сорбенте методом инфракрасной спектроскопии Measurement of the mass content of OPs in the sorbent using infrared spectrometric methods	Данная статья Current article

емкости по бензину АИ-92 показывает, что модифицирование шламов и шлаков различными ГКЖ позволяет повысить их сорбционные свойства. Сорбционная емкость таких сорбентов колеблется на уровне 1 г/г.

Представленные в [20], [21], [22] и [23] методы исследования сорбционной емкости сорбентов основаны на измерении массы адсорбированных сорбентом НП при условии их выдерживания в толще НП при полном погружении, что показывает значение полной возможной сорбционной емкости. В данной статье экспериментально изучена эффективность сорбции рабочего объема сорбента при ликвидации нефтеразлива различных НП на водных и твердых поверхностях. Методика исследований сорбционной емкости содержит этап высушивания образца сорбента с адсорбированными НП на открытом воздухе в течение около суток для удаления воды и неадсорбированных сорбентом НП, что показывает способность сорбента удерживать адсорбированные НП в течение длительного времени.

По результатам исследований разработанный модифицированный ГКЖ Типром К сорбент на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС рекомендуется к применению для ликвидации нефтеразливов различных НП на поверхностях любого типа вод, в том числе морской.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан экологически безопасный модифицированный сорбент на основе ЗШО теплоэнергетики, накопленных на золоотвалах, обладающий высокой плавучестью при насыщении НП и способностью их длительного удержания.

Определены физико-химические свойства сорбента, модифицированного ГКЖ Типром К: насыпная плотность – 0.621 г/см³, зольность – 97.1%,

суммарный объем пор по воде – менее 0.05 см³/г, истираемость – 8.8%, влажность – менее 0.5%, сорбционная емкость, в г/г: по *n*-гексану 0.86; по бензину АИ-92 0.89; по нефрасу 0.93; по керосину 0.99; по нефтешламу 1.18; по мазуту 1.46.

Исследование сорбции нефтешлама на водной поверхности показало эффективность более 95%. Эффективность очистки твердой поверхности от нефтешлама прокаленным сорбентом составила 97%, а модифицированным – 95%.

Полученный модифицированный сорбент рекомендован для ликвидации разливов НП и нефте-содержащих отходов на производственных площадках и почвах. Применение модифицированного сорбента позволит эффективно очищать сточные воды перед сбросом их в водоем до допустимых нормативов качества с минимальными экономическими затратами.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ).

Acknowledgments

The research is carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project MFI-20.1/57.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова Н.В., Шафорост Д.А., Кривобок Е.А. О возможности использования золошлаковых отходов угольных электростанций Ростовской области в качестве углеродсодержащих сорбентов. *Экология промышленного производства*. 2016;1(93):20–24.
2. Черенцова А.А., Олесик С.М. Оценка золошлаковых отходов как источник загрязнения окружающей среды и как источник вторичного сырья. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013;(S3):230–243.
3. Афанасьева О.В., Мингалеева Г.Р., Добронравов А.Д., Шамсутдинов Э.В. Комплексное использование золошлаковых отходов. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2015;(7–8):26–36. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2015-0-7-8-26-36>

REFERENCES

1. Fedorova N.V., Shaforost D.A., Krivobok E.A. The possibility of using of the ash and slag waste coal-fired power plants in the Rostov region as a carbonaceous sorbents. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva = Industrial Ecology*. 2016;1(93):20–24 (in Russ.).
2. Cherentsova A.A., Olesik S.M. Evaluation of ash waste as a source of pollution and as a source of secondary raw materials. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten' = Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2013;(S3):230–243 (in Russ.).
3. Afanaseva O.V., Mingaleeva G.R., Dobronravov A.D., Shamsutdinov E.V. Integrated use of ash and slag waste. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki = Power Engineering: Research, Equipment, Technology*. 2015;(7–8):26–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2015-0-7-8-26-36>

4. Подгорецкий Г.С., Горбунов В.Г., Агапов Е.А., Ерохов Т.В., Козлова О.Н. Проблемы и перспективы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ. Часть 1. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018;61(1):439–446. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>
5. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций. *XXI век. Техносферная безопасность*. 2019;4(3):375–391. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>
6. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в российской федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций. *Проблемы региональной экологии*. 2019;4(4):77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>
7. Черенцова А.А. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов (на примере Хабаровской ТЭЦ-3). *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2014;19(5):1733–1736.
8. Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Bushumov S.A., Burlaka S.D., Say Yu.V. Quantitative Chemical Analysis of Slag Ash of Novocherkassk State District Power Plant. *Oriental J. Chem.* 2017;33(1):186–198. <http://doi.org/10.13005/ojc/330121>
9. Bushumov S.A., Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Solonnikova N.V., Demin V.I. Determination of the Hazard Class of Ash After Coal Combustion by the Method of Biotesting (Определение класса опасности золы от сжигания углей методом биотестирования). *Oriental J. Chem.* 2018;34(1):276–285. <http://doi.org/10.13005/ojc/340130>
10. Korotkova T.G., Bushumov S.A., Ksandopulo S.Yu., Istoshina N.Yu. Determination of the Hazard Class of Ash-And-Slag from a Thermal Power Plant Accumulated on Ash Dumps Under the Scheme Hydraulic Ash Removal. *Int. J. Mech. Eng. Technol. (IJMET)*. 2018;9(10):715–723. URL: https://iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJMET/VOLUME_9_ISSUE_10/IJMET_09_10_074.pdf. Дата обращения 12.10.2023.
11. Васильев А.М. Обоснование возможности использования золошлаковых отходов в сооружениях очистки поверхностного стока. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2012;(6):120–122.
12. Singh P., Tripathi P., Chauhan S., Mishra A. Domestic Waste Water Treatment Using Fly Ash Alone or in Combined Form. *IOSR J. Electric. Electron. Eng. (IOSR-JEEE)*. 2016;11(3):34–39. <https://www.semanticscholar.org/paper/Domestic-Waste-Water-Treatment-Using-Fly-Ash-Alone-Singh-Tripathi/a78118b380742750b59e8822570e9c2298dbadcf>. Дата обращения 12.10.2023.
13. Lin C.-Y., Yang D.-H. Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash. *J. Environ. Sci. Health. A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2002;(6):1509–1522. <https://doi.org/10.1081/ese-120013273>
14. Dabi N., Patwa N. Flyash: an Effective Method for Treatment of Wastewater. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2015;3(23). Special Issue – 2015. NCETRASECT-2015 Conference Proceedings). URL: <https://www.ijert.org/research/flyash-an-effective-method-for-treatment-of-wastewater-IJERTCONV3IS23014.pdf>. Дата обращения 12.10.2023.
15. Sanas M.M.V., Gawande S.M. Fly Ash using in Waste Water Treatment. *Int. J. Emerging Eng. Res. Technol.* 2016;4(6):11–14. URL: <http://www.ijeert.org/pdf/v4-i6/2.pdf>. Дата обращения 12.10.2023.
4. Podgoretskii G.S., Gorbunov V.G., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 1. *Steel in Transl.* 2018;48(6):339–345. <http://doi.org/10.3103/S0967091218060074>
[Original Russian Text: Podgoretskii G.S., Gorbunov V.G., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 1. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya*. 2018;61(1):439–446 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>]
5. Khudyakova L.I., Zalutskii A.V., Paleev P.L. Use of ash and slag waste from thermal power plants. *XXI vek. Tekhnosfernaya bezopasnost' = Technosphere Safety. The 21st Century*. 2019;4(3):375–391 (in Russ.). <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>
6. Pichugin E.A. Analytical review of the experience of involving ash slag waste of thermal power plants in economic circulation in the Russian Federation. *Problemy regional'noi ekologii = Problems of Regional Ecology*. 2019;(4):77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>
7. Cherentsova A.A. Ecological and technological evaluation of composition and properties of ash waste (Case study of Khabarovskaya TETS-3). *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reviews. Series: Natural and Technical Sciences*. 2014;19(5):1733–1736 (in Russ.).
8. Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Bushumov S.A., Burlaka S.D., Say Yu.V. Quantitative Chemical Analysis of Slag Ash of Novocherkassk State District Power Plant. *Oriental J. Chem.* 2017;33(1):186–198. <http://doi.org/10.13005/ojc/330121>
9. Bushumov S.A., Korotkova T.G., Ksandopulo S.Ju., Solonnikova N.V., Demin V.I. Determination of the Hazard Class of Ash After Coal Combustion by the Method of Biotesting. *Oriental J. Chem.* 2018;34(1):276–285. <http://doi.org/10.13005/ojc/340130>
10. Korotkova T.G., Bushumov S.A., Ksandopulo S.Yu., Istoshina N.Yu. Determination of the Hazard Class of Ash-And-Slag from a Thermal Power Plant Accumulated on Ash Dumps Under the Scheme Hydraulic Ash Removal. *Int. J. Mech. Eng. Technol. (IJMET)*. 2018;9(10):715–723. URL: https://iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJMET/VOLUME_9_ISSUE_10/IJMET_09_10_074.pdf. Accessed October 12, 2023.
11. Vasiliev A.M. Use of the waste of slag in devices of cleaning of the drains. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki = Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus region. Technical Sciences*. 2012;(6):120–122 (in Russ.).
12. Singh P., Tripathi P., Chauhan S., Mishra A. Domestic Waste Water Treatment Using Fly Ash Alone or in Combined Form. *IOSR J. Electric. Electron. Eng. (IOSR-JEEE)*. 2016;11(3):34–39. <https://www.semanticscholar.org/paper/Domestic-Waste-Water-Treatment-Using-Fly-Ash-Alone-Singh-Tripathi/a78118b380742750b59e8822570e9c2298dbadcf>. Accessed October 12, 2023.
13. Lin C.-Y., Yang D.-H. Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash. *J. Environ. Sci. Health. A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2002;(6):1509–1522. <https://doi.org/10.1081/ese-120013273>
14. Dabi N., Patwa N. Flyash: an Effective Method for Treatment of Wastewater. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2015;3(23). Special Issue – 2015. NCETRASECT-2015 Conference Proceedings). URL: <https://www.ijert.org/research/flyash-an-effective-method-for-treatment-of-wastewater-IJERTCONV3IS23014.pdf>. Accessed October 12, 2023.

16. Singh N.B., Agarwal A., De A., Singh P. Coal fly ash: an emerging material for water remediation. Review. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2022;9:Article number: 44. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00512-1>
17. Batabyal D., Sahu A., Chaudhuri S.K. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash. *Sep. Technol.* 1995;5(4):179–186. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(95)00124-7)
18. Kao P.C., Tzeng J.H., Huang T.L. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. *J. Hazard. Mater.* 2000;76(2–3):237–249. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00201-6)
19. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *RASĀYAN J. Chem.* 2020;13(3):1619–1626. <http://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
20. Николаева Л.А., Вдовин Е.А., Голубчиков М.А., Мавлиев Л.Ф. Способы утилизации отработанного сорбента нефтепродуктов на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1. *Экология и промышленность России.* 2014;(7):18–20. URL: <https://www.ecology-kalvis.ru/jour/article/view/452>. Дата обращения 12.10.2023.
21. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Захарова С.В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов. *Энергосбережение и водоподготовка.* 2012;4(78):24–29. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17959087>. Дата обращения 12.10.2023.
22. Карманова Е.Н., Калинина Е.В. Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с твердых поверхностей модифицированными отходами содового производства. *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология.* 2018;(4):53–60. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36746277>. Дата обращения 12.10.2023.
23. Калинина Е.В., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В. Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов. *Теоретическая и прикладная экология.* 2018;(2):79–86. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-079-086>
15. Sanas M.M.V., Gawande S.M. Fly Ash using in Waste Water Treatment. *Int. J. Emerging Eng. Res. Technol.* 2016;4(6):11–14. <http://www.ijeert.org/pdf/v4-i6/2.pdf>. Accessed October 12, 2023.
16. Singh N.B., Agarwal A., De A., Singh P. Coal fly ash: an emerging material for water remediation. Review. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2022;9:Article number: 44. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00512-1>
17. Batabyal D., Sahu A., Chaudhuri S.K. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash. *Sep. Technol.* 1995;5(4):179–186. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(95)00124-7)
18. Kao P.C., Tzeng J.H., Huang T.L. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. *J. Hazard. Mater.* 2000;76(2–3):237–249. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00201-6)
19. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *RASĀYAN J. Chem.* 2020;13(3):1619–1626. <http://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
20. Nikolayeva L.A., Vdovin E.A., Golubchikov M.A., Mavliyev L.F. Methods of Recovery of Used Sorbents from Petroleum Products on the Basis of Chemical Treatment of Water's Sludge from Kazan CHP-1. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2014;(7):18–20 (in Russ.). <https://www.ecology-kalvis.ru/jour/article/view/452>. Accessed October 12, 2023.
21. Nikolayeva L.A., Golubchikov M.A., Zakharova S.V. Granulated hydrophobic adsorbents based on carbonate slag of HVO clarifiers KTETS-1 for post-treatment of sewage from oil products. *Energoberezhenie i vodopodgotovka = Energy Saving and Water Treatment.* 2012;4(78):24–29 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17959087>. Accessed October 12, 2023.
22. Karmanova E.N., Kalinina E.V. Clean-up of emergency spills of oil and oil products from solid surfaces by modified waste of soda production. *Transport. Transportnye sooruzheniya. Ekologiya = Transport. Transport Facilities. Ecology.* 2018;(4):53–60 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36746277>. Accessed October 12, 2023.
23. Kalinina E.V., Glushankova I.S., Rudakova L.V. Modification of the sludge from soda production for producing oil sorbents. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya = Theoretical and Applied Ecology.* 2018;(2):79–86. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-2-079-086>

Об авторах:

Бушумов Святослав Андреевич, младший научный сотрудник, кафедра безопасности жизнедеятельности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: bushumov@list.ru. Scopus Author ID 57192814144, SPIN-код РИНЦ 9871-2551, <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Короткова Татьяна Германовна, д.т.н. доцент, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет (350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, SPIN-код РИНЦ 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

About the authors:

Svyatoslav A. Bushumov, Junior Researcher, Department of Life Safety, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: bushumov@list.ru. Scopus Author ID 57192814144, RSCI SPIN-code 9871-2551, <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Tatyana G. Korotkova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Life Safety, Kuban State Technological University (2, Moskovskaya ul., Krasnodar, 350072, Russia). E-mail: korotkova1964@mail.ru. Scopus Author ID 56195415000, ResearcherID AAQ-3126-2021, RSCI SPIN-code 3212-7120, <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Поступила: 16.11.2022; получена после доработки: 17.02.2023; принята к опубликованию: 12.10.2023.
The article was submitted: November 16, 2022; approved after reviewing: February 17, 2023; accepted for publication: October 12, 2023.