

УДК 661.333.013:628.54+658.567.5

СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ СВОЙСТВ ШЛАМОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИХ УТИЛИЗАЦИЕЙ

Калинина Елена Васильевна¹,
kalininaelena1@rambler.ru

Рудакова Лариса Васильевна¹,
larisa@eco.pstu.ac.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, пр. Комсомольский, 29.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью обоснования способов снижения опасных для окружающей среды свойств шламов содового производства и способов их последующей утилизации.

Цель работы: обоснование возможности снижения опасных для окружающей среды свойств шламов содового производства с последующей их утилизацией.

Методы. Для снижения опасных для окружающей среды свойств шламов содового производства предложено обезвоживание исходной дистиллерной жидкости методами отстаивания, фильтрования и центрифугирования. Биотестирование водных вытяжек проводили на тест-объектах из разных систематических групп (*Ceriodaphnia affinis*, *Daphnia magna* Straus, *Scenedesmus guadricauda* и *Paramecium caudatum*). Физико-химические свойства шламов содового производства и дистиллерной жидкости определяли по установленным методикам. Фитотоксичность материала для биологической рекультивации исследовали методом проростков с использованием семян овса и гороха. Физико-химические свойства, плавящую способность и коррозионную активность образцов жидких противогололедных материалов определяли по «Методике испытания противогололедных материалов». Физико-механические свойства шламов содового производства определяли по требованиям ГОСТ Р 52129–2003 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей». Для горячей асфальтобетонной смеси с содержанием шлама содового производства определяли эксплуатационные показатели согласно требованиям ГОСТ 9128–84* «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия».

Результаты исследования позволили установить, что шламы содового производства обладают опасными для окружающей природной среды свойствами, которые могут быть устранены путем изменения способа обезвоживания. Наименее опасной для окружающей природной среды является мелкодисперсная фракция шламов (<0,5 мм; pH=8,3), выделенная при центрифугировании, которую можно использовать совместно с избыточным активным илом биологических очистных сооружений в составе материала для биологической рекультивации. Концентрированную дистиллерную жидкость можно использовать в качестве противогололедного материала. Обезвоженный методом отстаивания шлам содового производства по физико-механическим свойствам подобен минеральному порошку марки МП-1 и может быть использован для его замены в производстве горячих асфальтобетонных смесей.

Ключевые слова:

Шлам содового производства, дистиллерная жидкость, «Белое море», жидкий противогололедный материал, материал для биологической рекультивации, минеральный порошок, асфальтобетонная смесь.

Введение

Одним из важнейших продуктов неорганического синтеза является кальцинированная сода, производимая в России преимущественно аммиачным способом (около 70 %). Крупнейшими российскими производителями кальцинированной соды являются АО «Башкирская содовая компания» (г. Стерлитамак) и АО «Березниковский содовый завод» (г. Березники). Наиболее существенным негативным воздействием на окружающую среду производства кальцинированной соды аммиачным способом является образование дистиллерной жидкости, состоящей из твердой и жидкой фазы. Разделение на жидкую и твердую фазу традиционно осуществляется методом отстаивания в шламонакопителях, при этом образующийся шлам складывается в шламонакопителе, а высокоминерализованная дистиллерная жидкость сбрасывается в поверхностный водный объект. Шламонакопители называют «Белыми морями», т. к. поверхность накопителя приобретает белый цвет за счет цвета шлама содового производства.

Шламонакопитель АО «Башкирская содовая компания» расположен на берегу р. Белая (рис. 1), состоит из 10 отсеков, занимает площадь около 474 га, содержит более 20 млн т шламов [1]. Шламонакопитель АО «Березниковский содовый завод» расположен на берегу р. Кама (рис. 2), включает действующую карту площадью 155 га (степень заполнения более 95 %) и закрытую карту площадью около 89 га, ориентировочный накопленный объем шламов около 20 млн т [2, 3].

Постановка задачи

Анализ Европейского опыта обращения с дистиллерной жидкостью показал, что ее сбрасывают в водные объекты, преимущественно в море, через рассеивающие водовыпуски для предотвращения наносов взвешенных веществ [6]. Снижение содержания тяжелых металлов достигается путем снижения их содержания в исходном сырье. В случаях, когда сброс осуществляется в пресноводные объекты, минимизация негативного влияния на окружающую среду достигается путем:

- выбора исходного сырья с минимальным содержанием тяжелых металлов и других опасных компонентов;
- осаждения взвешенных веществ в отстойниках и рассеивания при сбросе жидкой фазы;
- осаждения взвешенных веществ при подземном захоронении и рассеивания при сбросе жидкой фазы.

В результате накопления больших объемов шламов содового производства (ШСП) и высокой степени заполнения существующих шламонакопителей вопрос утилизации шламов содового производства является актуальным. В настоящее время основным способом обращения со шламами является складирование в шламонакопителях, занимающих

значительные территории и являющихся источниками загрязнения объектов окружающей среды.

Анализ европейского опыта утилизации шламов содового производства позволил выявить основные приемы обращения с ними [6]:

- промывка водой для снижения содержания растворимых солей;
- сушка полученных материалов до приемлемого уровня остаточной влажности, что облегчает транспортировку и повторное использование.

Европейские исследования по возможности использования шламов содового производства в составе строительных материалов показали, что их использование ограничено: наличием остаточных хлоридов, малым размером частиц, тиксотропны-



Рис. 1. Шламонакопитель АО «Башкирская содовая компания» [4]

Fig. 1. Sludge accumulator of JSC «Bashkir soda company»



Рис. 2. Шламонакопитель АО «Березниковский содовый завод» [5]

Fig. 2. Sludge accumulator of JSC «Berezniki soda plant»

ми свойствами материала и изменчивостью его состава. К настоящему времени накоплен практический европейский опыт по использованию шламов в качестве известковых удобрений для почвы, производства цемента, гипса и наполнителей. Но эти направления не получили развития в промышленном масштабе.

Российский опыт обращения с отходами, в том числе в использовании ресурсного потенциала отходов производства, отстает от европейского [7]. Основными причинами этого являются: относительно низкие цены на первичное природное сырье; неоднородность состава и свойств промышленных отходов; необходимость предварительной обработки отходов; приемлемый уровень экологических платежей для промышленных предприятий за размещение отходов.

Шламы содового производства по химическому и фазовому составу близки к первичным природным материалам [3, 8, 9]. Известны отечественные примеры использования шламов содового производства и дистиллерной жидкости в качестве:

- белитового вяжущего в производстве силикатного кирпича [1];
- известьсодержащего вяжущего и ячеистого бетона на его основе [1, 10, 11];
- компонента тампонажного спеццемента [1, 12];
- сырья для получения хлоридов кальция и аммония [1];
- ускорителя твердения асбестоцементных изделий [1];
- мелиоранта в сельском хозяйстве [1];
- реагента для нейтрализации кислых шахтных вод [13];
- материала для покрытия грунтовых дорог [3].

Представленные направления утилизации шламов содового производства и дистиллерной жидкости в настоящее время практически не применяются. Необходимость утилизации больших объемов накопленных шламов содового производства (более 40 млн т.) обосновывает актуальность выполнения работ по снижению опасных для окружающей среды свойств шламов содового производства и расширению способов их утилизации.

Задача утилизации отходов с выделением полезных фракций, направляемых для последующего использования, является актуальной для исследователей из разных стран [14]. В связи с использованием больших объемов минерального сырья строительная отрасль является перспективным потребителем вторичных ресурсов стабильного качества [15].

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны шламы содового производства на различных этапах жизненного цикла и обезвоженные различными способами, дистиллерная жидкость (г. Березники и г. Стерлитамак), осадки сточных вод (ОСВ) муниципальных биологических очистных сооружений г. Перми.

Обезвоживание

Для установления возможности управления опасными свойствами, обуславливающими токсическое воздействие шлама содового производства на окружающую природную среду (ОПС), были выполнены исследования по изучению влияния метода обезвоживания на токсические свойства шлама текущего выхода. Обезвоживание дистиллерной жидкости проводили методами отстаивания, фильтрования и центрифугирования.

Обезвоживание *отстаиванием* выполняли в статическом режиме в течение 30 суток.

Фильтрование исходной дистиллерной жидкости выполняли на вакуум-фильтре.

Обезвоживание дистиллерной жидкости методом *центрифугирования* проводили с использованием лабораторной центрифуги UC-4000 E (скорость вращения 4 000 об/мин, время центрифугирования 15 мин).

Биотестирование

Класс опасности исследуемых образцов определили методом биотестирования водной вытяжки на двух тест-объектах из разных систематических групп: низшие ракообразные *Ceriodaphnia affinis*, *Daphnia magna Straus*, зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda* и инфузории *Paramecium caudatum*, по утвержденным методикам количественного токсикологического анализа: «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний ФР.1.39.2007.03221», «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний ФР.1.39.2007.03222», «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей ФР.1.39.2007.03223», «Методика определения токсичности почвы и донных осадков экспресс-методом с применением прибора «Биотестер» ФР.1.39.2005.01883». Отнесение к классу опасности отходов для ОПС выполняли по приказу Министерства природных ресурсов РФ № 511 от 15 июня 2001 г. «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды».

Токсическое воздействие образцов шламов содового производства на *Ceriodaphnia affinis* определяли в водной вытяжке из образцов без разбавления (100 % исходная водная вытяжка), при разбавлении в 1,25 раза (80 %), в 2 раза (50 %) и в 4 раза (25 %). Время воздействия 48 часов, исходное количество *Ceriodaphnia affinis* – 30 шт. в каждом опыте.

Токсическое воздействие образцов шламов содового производства на *Daphnia magna Straus* в серии опытов определяли в водной суспензии (1:10), приготовленной из сухого отхода и дистиллиро-

ванной воды при перемешивании мешалкой в течение 8 часов, отстаиванием пробы в течение 12 часов с последующим фильтрованием. Время экспозиции водной суспензии 96 часов.

Токсическое воздействие образцов шламов содового производства на *Scenedesmus quadricauda* установили по изменению количества водорослей после воздействия на них водной вытяжки из отходов и сравнили с результатами холостого опыта (дистиллированной водой). Исходное количество зеленых протококковых водорослей в каждом опыте – 420 тыс. кл/см³. Период экспозиции 96 часов.

Токсическое воздействие образцов шламов содового производства на *Paramecium caudatum* определяли на приборе «Биотестер-2» по реакции биологических объектов, стремящихся переместиться в верхнюю часть кюветы, в раствор без токсических компонентов.

Материал для технической рекультивации

Информация о мелиоративных свойствах шламов содового производства стала основой для выдвижения гипотезы о возможности использования ШСП в составе материала для биологической рекультивации совместно с осадками сточных вод муниципальных биологических очистных сооружений. ОСВ относятся к четвертому классу опасности для ОПС, в их составе в большом количестве содержатся биогенные вещества (азот, фосфор, калий) и питательные для растений органические вещества [16, 17]. Однако использование ОСВ в качестве органических удобрений в сельском хозяйстве, лесоразведении, придорожном озеленении, при благоустройстве территорий, для биологической рекультивации нарушенных земель, рекультивации полигонов захоронения твердых коммунальных отходов и полигонов промышленных отходов, а также для производства почвогрунтов ограничено из-за высокого содержания тяжелых металлов и высоких показателей химического потребления кислорода в водной вытяжке отхода [18–21].

Изменение значений показателей, ограничивающих возможность использования материального потенциала ОСВ, возможно при компостировании, обработке реагентами или биопрепаратами, введении в их состав компонентов-структураторов. В качестве структуратора ОСВ было предложено использование мелкодисперсной фракции шлама содового производства, выделенной в результате центрифугирования.

Возможность совместного использования шламов содового производства и осадков сточных вод в качестве материала для биологической рекультивации определяли по классу опасности при воздействии на ОПС, соответствию установленным требованиям показателей реакции среды (рН) и химического потребления кислорода (ХПК) в водной вытяжке из образцов. В эксперименте были использованы составы материала в соотношениях шлам содового производства: осадки сточных вод 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3. Исследование фитотоксичности

материала для биологической рекультивации выполняли методом проростков [22] для образцов состава ШСП: ОСВ: плодородный почвогрунт – 2:1:0, 1:1:0, 1:1:1. Методом проростков определяется угнетающее или стимулирующее влияние образцов. Эксперимент проводили с использованием быстро прорастающих семян овса и гороха. В ходе опыта были определены: всхожесть, энергия прорастания семян, длина растений и их корней, масса сухих растений и корней. В качестве контрольного образца применяли плодородный почвогрунт. На основании литературных данных известно о высокой степени корреляции индексов фитотоксичности и физико-химических параметров биоразлагаемых отходов [23].

Противогололедный материал

Дистиллерную жидкость, образовавшуюся после обезживания, было предложено использовать в качестве жидкого противогололедного материала. Для обоснования этой возможности выполнили экспериментальные исследования по определению соответствия ее качества требованиям ОДМ «Методика испытания потивогололедных материалов». В экспериментах определяли свойства: органолептические (внешний вид, цвет, запах); физико-химические (общая минерализация, рН, температура кристаллизации); технологические (плавающая способность); экологические (коррозионная активность на металл). Для эксперимента использовали три образца дистиллерной жидкости с разным содержанием исходной осветленной дистиллерной жидкости (86 г/дм³) и образцов, полученных при ее концентрировании (219 и 274 г/дм³). На основании требований «Методики...» вначале были определены физико-химические свойства образцов, после – плавающая способность – путем полива и распределения равномерным слоем на предварительно подготовленную (намороженную и выровненную) поверхность льда толщиной 1 см (рис. 3) с дальнейшим удалением образовавшегося рассола (рис. 4).

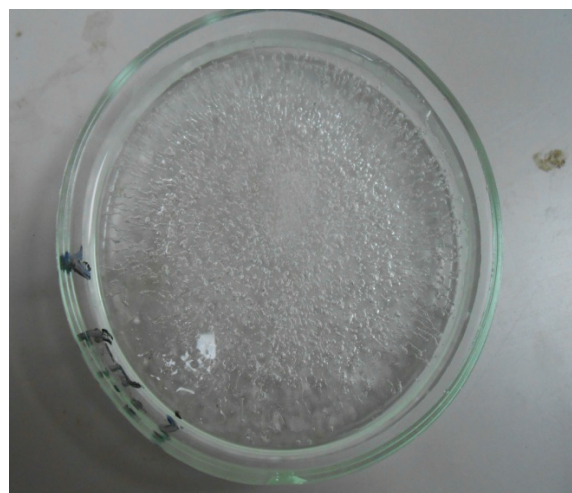


Рис. 3. Подготовленный лед

Fig. 3. Prepared ice

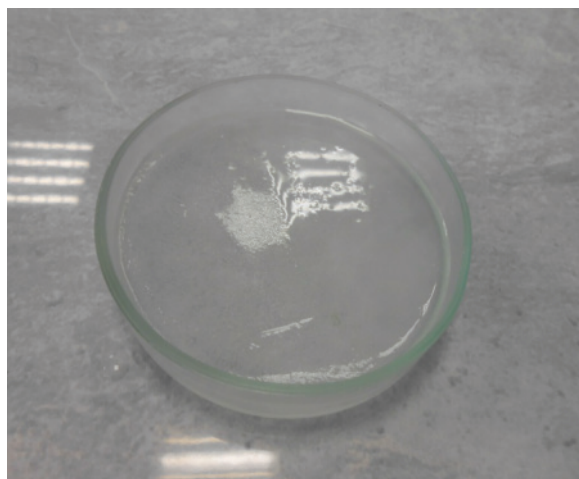


Рис. 4. Лёд с образцом дистиллерной жидкости

Fig. 4. Ice with a sample of distillery liquid

Исследование коррозионной активности выполнили с использованием плоских металлических пластин прямоугольной формы из стали (марки ст. 3), которые помещали в образцы дистиллерной жидкости с последующим определением потери массы пластины на единицу площади за промежутки времени.

Асфальтобетон

Для шлама содового производства, обезвоженного методом отстаивания, были определены физико-механические свойства (зерновой состав, пористость, набухание образцов из смеси порошка с битумом, средняя и истинная плотность) и установлено, что они соответствуют требованиям ГОСТ Р 52129–2003 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей». Шлам содового производства ввели в состав горячей асфальтобетонной смеси для замены минерального неактивированного порошка в количестве от 3 до 5 % (табл. 1) и исследовали на соответствие требованиям, определенным ГОСТ 9128–84* к асфальтобетонным смесям по показателям: средняя плотность, водонасыщение, предел прочности при сжатии при 20 °С, предел прочности при сжатии при 50 °С, предел прочности при сжатии при 0 °С, водостойкость.

Таблица 1. Компонентный состав асфальтобетонных смесей, %

Table 1. Component composition of asphalt mixtures, %

Компонент смеси Component of a mixture	Состав/Composition			
	1	2	3	4
Щебень (5–20 мм) Crushed stone (5–20 mm)	40			
Песок из отсева дробления (0–5 мм) Sand from screening crushing (0–5 mm)	55			
Минеральный порошок (МП-1) Mineral powder (MP-1)	5	2	1	–
Шлам содового производства Soda production sludge	–	3	4	5
Битум БНД 60/90 (сверх 100 %) Bitumen BND 60/90 (in addition to 100 %)	5,3			

Результаты исследования и обсуждение

Обезвоживание

Основным компонентом исходной дистиллерной жидкости, в пересчете на 1 т 100 % кальцинированной соды, является хлорид кальция (табл. 2).

Анализ водной фазы дистиллерной жидкости до и после отстаивания показывает, что с ней удаляется значительная часть растворимых форм хлоридов кальция, натрия и калия, а также дополнительно в водную фазу переходят растворимые сульфаты (рис. 5). Эффективность удаления твердой фазы методом отстаивания достигает 99,9 %.

Таблица 2. Состав дистиллерной жидкости в пересчете на 1 т 100 % кальцинированной соды

Table 2. Composition of distilled liquid in terms of 1 ton of 100 % soda ash

Компонент Component	Количество, кг Quantity, kg	Массовая доля, % Weight fraction, %
NaCl	476,9	3,63
NH ₄ OH	1,3	0,01
CaCO ₃	43,4	0,41
CaO	51,8	0,50
CaSO ₄	20,2	0,19
CaCl ₂	1045	10,08
Ca(OH) ₂	17,6	0,17
Прочие примеси Other impurities	60,3	0,58
Вода/Water	8651,7	83,45
Всего/Total	10368,4	100

Применение различных методов обезвоживания дистиллерной жидкости позволяет достигнуть следующих значений влажности обработанных шламов: отстаивание – 75 %, фильтрование – 65 % и центрифугирование – 60,2 %.

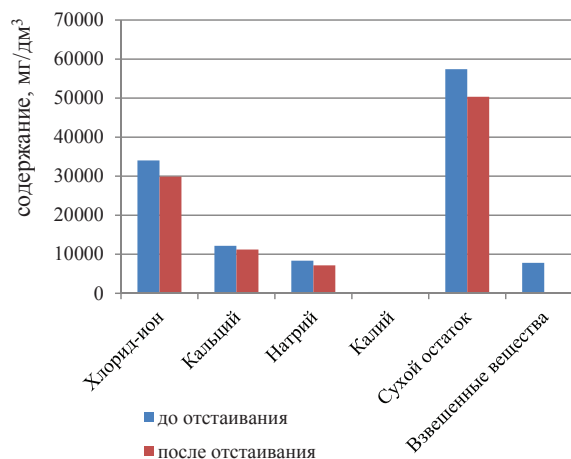


Рис. 5. Снижение содержания водорастворимых компонентов в процессе отстаивания дистиллерной жидкости

Fig. 5. Decreasing the amount of soluble components in settling distilled liquid

Основным компонентом твердой фазы шлама содового производства (обезвоженного методом центрифугирования) является карбонат кальция

(табл. 3). Это определяет его высокий материальный потенциал, но ограничивающими широкое использование являются высокие значения pH водной вытяжки и общего солевого содержания. Эти же факторы обуславливают токсикологическую опасность отхода.

Таблица 3. Компонентный состав твердой фазы шлама содового производства, (% мас.)

Table 3. Component composition of solid phase of soda production sludge, (wt. %)

pH водной вытяжки pH of aqueous extract (1:10)	10,5–12,3 ед. pH (unit pH)	K ⁺	0,1
Влажность/Humidity	60,2	CO ₃ ²⁻	20,5
Ca ²⁺	13,7	SO ₄ ²⁻	0,7
Mg ²⁺	0,2	CL ⁻	0,3
Na ⁺	0,1	Si ⁴⁺	3,8

Биотестирование

Степень воздействия на окружающую среду шламов содового производства, обезвоженных методом отстаивания (применяется в шламонакопителях «Белое море»), устанавливали по результатам биотестирования водной вытяжки на двух тест-объектах из различных систематических групп. Установлено, что индекс токсичности исходной дистиллированной жидкости без разбавления составил 0,65, что превышает уровень нетоксичности (0–0,4) и данный образец токсичен для *Ceriodaphnia affinis* и *Paramecium caudatum*. Шлам содового производства, обезвоженный отстаиванием, на основании биотестирования относится к 4 классу опасности для ОПС. Токсичные свойства образцов обусловлены высоким значением реакции среды (pH 8,5–12,6) и содержанием в исходной дистиллированной жидкости хлорид- и сульфат-ионов, которые при отстаивании задерживаются в поровом пространстве шламов и при испарении влаги концентрируются.

Биотестирование водной вытяжки шламов содового производства, обезвоженных методом фильтрования, позволило установить, что шлам оказывает токсическое воздействие на *Ceriodaphnia affinis*, *Paramecium caudatum* и относится к 4 классу опасности для окружающей природной среды [24].

На основании результатов биотестирования водной вытяжки шлама содового производства, обезвоженного методом центрифугирования, установлено, что шлам относится к 4 классу опасности отхода по воздействию на *Daphnia magna Straus* и к 5 классу опасности по воздействию на *Scenedesmus quadricauda*.

В процессе обработки образцов методом центрифугирования было установлено, что исходная дистиллированная жидкость разделяется на 3 фракции: жидкая (pH=10,5), твердый образец мелкодисперсного состава (<0,5 мм) (pH=8,3) и твердый образец крупнодисперсного состава (>0,5 мм) (pH=12,1).

Исследование токсических свойств образца, представленного твердой мелкодисперсной фракцией, выделенной в результате центрифугирования, позволило установить, что по результатам воздействия на *Daphnia magna Straus* и *Scenedesmus quadricauda* образец относится к 5 классу опасности отходов по воздействию на ОПС и не обладает токсичными свойствами.

Таким образом, в результате исследований установлено, что обезвоживание дистиллированной жидкости методом центрифугирования позволяет исключить опасные свойства шламов содового производства и обеспечивает возможность извлечения материального потенциала отходов содового производства.

Материал для технической рекультивации

Опасные для ОПС свойства шламов содового производства и осадков сточных вод, ограничивающие возможность использования материального потенциала каждого из исследуемых отходов, обусловлены различными факторами, в то же время при совместном использовании отходов возможно получение материала для биологической рекультивации, физико-химические и токсикологические свойства которого соответствуют установленным требованиям. Для обоснования возможности извлечения материального потенциала шлама содового производства и осадков сточных вод были подобраны компонентные составы материала для биологической рекультивации в соотношениях шлам содового производства: осадки сточных вод – 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3. Для предложенных составов были исследованы значения показателей, лимитирующие извлечение материального ресурса отходов. Полученные результаты (табл. 4) свидетельствуют о возможности изменения физико-химических свойств отходов и позволяют рекомендовать материал на основе осадков сточных вод и шлама содового производства в соотношениях ОСВ: ПСП 2:1 и 1:1 для дальнейшего исследования по определению фитотоксичности образцов.

Таблица 4. Свойства материала для биологической рекультивации

Table 4. Material properties for biological reclamation

Показатель Parameter	Допустимые значения Acceptable value	Шлам содового производства Soda production sludge	ОСВ Sewage sludge	Компонентный состав смеси: осадки сточных вод: шлам содового производства Component composition of a mixture: sewage sludge: soda production sludge				
				3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
pH	5,5–8,5	12,4	7,2	7,4	7,5	8,4	8,7	10,8
ХПК, мгО/дм ³ Chemical oxygen demand, mgO/dm ³	Не более 5000	859	9568	5912	4875	3680	3005	2425

Результаты исследований фитотоксичности материалов для биологической рекультивации на основе ШСП, ОСВ и плодородного почвогрунта (ПП) (табл. 5) позволили установить нецелесообразность использования исходных шламов содового производства (рис. 6). Это может быть обусловлено высоким содержанием водорастворимых солей и значением pH исходных шламов. По расчетам был установлен фитотоксичный эффект для разных компонентных составов материала.

Таблица 5. Результаты исследования фитотоксичности материалов для биологической рекультивации

Table 5. Results of the study of phytotoxicity of materials for biological reclamation

Компоненты ОСВ:ШСП:ПП Components of sewage sludge: soda production sludge: fertile soil	Проростки семян овса, шт. Oat seedlings, pieces	Проростки семян гороха, шт. Pea seedlings, pieces	Общая всхожесть, шт. Total germination, pieces	Фитотоксичный эффект, % Phytotoxic effect, %
Контроль Control	4	3	7	Не определяется Not defined
исходные шламы содового производства (4 класс опасности, pH 12,8) original soda production sludge (4 class of hazard, pH of 12,8)				
1:1:0	0	0	0	100
1:1:1	0	0	0	100
2:1:0	2	5	7	37
мелкодисперсная фракция шламов содового производства (5 класс опасности, pH 7,8) fine fraction of soda production sludge (5 class of hazard, pH 7,8)				
1:1:0	2	4	6	13,1
2:1:0	3	6	9	7,2

Самый высокий фитотоксичный эффект – 100 % – у пробы с компонентным соотношением ОСВ: ШСП: ПП (исходные шламы содового производства 4 класс опасности, pH=12,8) 1:1:0. Самый

низкий фитотоксичный эффект – 7,2 % – у пробы с компонентным соотношением ОСВ:ШСП:ПП (мелкодисперсная фракция 5 класс опасности, pH=7,8) 2:1:0. Прорастание семян в данном опыте сопоставимо с контрольным опытом, что свидетельствует о целесообразности использования предложенного материала для биологической рекультивации нарушенных земель [25].

Общая всхожесть семян в образцах с мелкодисперсной фракцией шламов содового производства выше при увеличении содержания осадков сточных вод. В эксперименте с образцами состава ОСВ: ШСП: П 2:1:0 получена наилучшая общая всхожесть и прорастание семян гороха. В контрольном образце определено наилучшее прорастание семян овса.

Полученный в результате исследований материал обладает новыми свойствами, отсутствующими у исходных отходов производства, удовлетворяющими требованиям к материалам для биологической рекультивации. Предлагаемый техногенный материал для биологической рекультивации может быть использован взамен природных. Использование разработанного материала позволит снизить: объемы размещения в окружающей среде отходов, затраты на покупку материалов для рекультивации и объемы потребления природных ресурсов для биологической рекультивации – плодородных почвогрунтов, торфяных смесей и т. д. Ввиду содержания в составе предложенного материала для биологической рекультивации соединенной азота и фосфора, находящихся в легкодоступной для растений форме, возможно снижение нормы внесения минеральных удобрений при последующем выполнении фитомелиоративных мероприятий. Присутствие в материале для биологической рекультивации карбоната кальция позволит исключить применение дополнительных приемов известкования и стимулирования естественного зарастания нарушенных земель [26].



a/a

1:1:0 исходный ШСП
original soda ash



б/б

1:1:0 мелкодисперсная фракция ШСП
small fraction soda ash



в/с

контроль/control

Рис. 6. Результаты эксперимента на фитотоксичность состава ОСВ: ШСП: почва

Fig. 6. Results of the experiment on phytotoxicity of the composition sewage sludge: soda ash: soil

Противогололедный материал

Все исследуемые образцы по органолептическим свойствам соответствуют требованиям, предъявляемым к противогололедным материалам (табл. 6). На основании полученных результатов установили, что образец № 1 не отвечает требованиям, предъявляемым к жидким противогололедным материалам, по показателю «плавящая способность». В дальнейших экспериментах данный образец не использовался. Противогололедные свойства образцов № 2 и 3 и их коррозионная активность (рис. 7, а, б) соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к жидким противогололедным материалам, и могут быть рекомендованы к применению.

Таблица 6. Противогололедные свойства осветленной дистиллированной жидкости

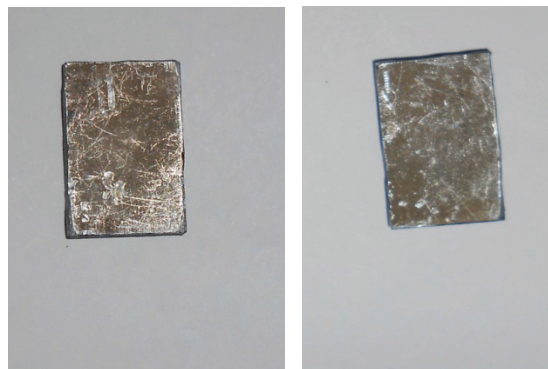
Table 6. Deicing properties of the clarified distilled liquid

Показатель Parameter	Допустимые значения Acceptable value	Результат/Test result		
		Образец/Sample		
		1	2	3
Внешний вид Appearance	Водный раствор без механических включений, осадка и взвеси Water solution without mechanical inclusions, sediment and			
Цвет/Color	Светлый, прозрачный/Light, transparent			
Запах/Smell	Отсутствует/Missing			
Водородный показатель, ед. рН Hydrogen index, units pH	5–9	8,72	8,75	8,74
Массовая доля растворимых солей, % Mass fraction of soluble salts, %	Не менее 20 Not less than 20	8,6	21,9	27,4
Температура кристаллизации, °С Crystallization temperature, °С	Не выше –10 Not higher than –10	–15	–17	–18
Плавящая способность, г/г Melting ability, g/g	Не менее 2,5 Not less than 2,5	0,6	2,5	3,2
T (°C)=0...–4			2,8	3,5
T (°C)=–6...–10			3,1	3,8
Коррозионная активность на металл, мг/см²*сут Metal corrosion activity, mg/cm²*day	Не более 0,8 Not more than 0,8	Не определяли Not determined	0,06–0,11	0,11–0,16

Асфальтобетон

Результаты определения физико-механических свойств шлама содового производства и сравнение их с требованиями, предъявляемым к минеральным порошкам для асфальтобетонных и органоминеральных смесей, показали, что физико-механические свойства соответствуют требованиям для активированного порошка марки МП-1 и шлам содового производства может быть включен в составы

горячих асфальтобетонных смесей в качестве заменителя минерального порошка (табл. 7).



а/а образец/sample № 2 б/б образец/sample № 3

Рис. 7. Металлические пластины после испытаний на коррозионную активность

Fig. 7. Metal plates after testing for corrosiveness

Таблица 7. Физико-механические свойства шлама содового производства

Table 7. Physico-mechanical properties of the soda production sludge

Показатель Parameter	Ед. изм. Units	Допустимые значения Acceptable value	Результаты Test results
Зерновой состав Grain structure			100
мельче 1,25 мм smaller than 1,25 mm	% по массе wt. %	Не менее 100 Not less than 100	96,7
мельче 0,31 мм smaller than 0,31 mm			80,2
мельче 0,071 мм smaller than 0,071 mm			
Пористость Porosity		35	33,8
Набухание образцов из смеси порошка с битумом Swelling of samples from powder mixture with bitumen	% по объему, не более % in % volume, not more	2,5	1,05
Средняя плотность Average density	г/см³ g/cm³	–	1,8
Истинная плотность Real density		–	2,72

По результатам исследования физико-механических свойств асфальтобетонных смесей различного состава с включением шлама содового производства установлено, что образцы состава № 1 (без шлама содового производства) и состава № 3 (с содержанием шлама содового производства 4 %) соответствуют предъявляемым нормативным требованиям (табл. 8). Возможно повышение содержания шлама содового производства в составе асфальтобетонной смеси при увеличении содержания битума более 5,3 % (свыше 100 %).

Таблица 8. Физико-механические свойства асфальтобетонных смесей

Table 8. Physico-mechanical properties of asphalt mixtures

Показатель Parameter	Допустимые значения Acceptable value	Результаты Test results			
		Состав/Composition			
		1	2	3	4
Средняя плотность, г/см ³ Average density, g/cm ³	–	2,4	2,6	2,6	2,6
Водонасыщение, % Water saturation, %	1,5–4	3,6	3,98	4	4,3
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа Compression strength at 20°, МПа	Не менее 2,2 Not less than 2,2	3,9	4,7	4,1	4
Предел прочности при сжатии при 50 °С, МПа Compression strength at 50°, МПа	Не менее 1,0 Not less than 1,0	1,8	1,35	1,4	1,45
Предел прочности при сжатии при 0 °С, МПа Compression strength at 0°, МПа	Не более 12 Not more than 12	9	10	8,4	7,7
Водостойкость Water resistance	Не менее 0,85 Not less than 0,85	0,85	0,76	0,85	0,9

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования позволили установить, что токсичные для окружающей среды свойства шламов содового производства обусловлены наличием в их составе водорастворимых солей (хлориды кальция и натрия). Удаление из шламов водорастворимых солей различными методами обезвреживания позволяет управлять опасными свойствами и снижать класс опасности.

Обезвреживание шламов содового производства методом центрифугирования позволяет выделить

мелкодисперсную фракцию (<0,5 мм; рН=8,3), которая обладает материальным потенциалом. В результате совместного использования шламов содового производства и осадков сточных вод в соотношениях осадки сточных вод: шлам содового производства 2:1 и 1:1 получен материал, пригодный для биологической рекультивации и характеризующийся новыми физико-химическими свойствами.

По результатам исследования физико-химических и технологических показателей жидкой фракции дистиллерной жидкости установлено, что при содержании растворимых солей 22–27 % она может быть использована в качестве жидкого противогололедного материала.

По результатам испытаний физико-механических свойств определена возможность использования шламов содового производства в составе горячих асфальтобетонных смесей в качестве заменителя минерального порошка в количестве до 3 %.

Проведенные исследования позволили установить принципиальную возможность снижения токсичных свойств шламов содового производства путем изменения способа обезвреживания. Разделение шламов содового производства в результате обезвреживания на различные фракционные группы позволяет выделить подходящую для последующей переработки и утилизации. Утилизация шламов содового производства с изготовлением новых продуктов, обладающих товарными свойствами, позволяет снизить техногенную нагрузку содового производства на объекты окружающей среды и снизить объемы потребления георесурсов для их производства.

В настоящее время авторами продолжаются работы по поиску дальнейших направлений утилизации шламов содового производства, в том числе фракций, неиспользованных в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шатов А.А., Кутырев А.С., Бадертдинов Р.Н. Некоторые пути утилизации отходов производства соды // Башкирский экологический вестник. – 2013. – № 3–4. – С. 8–16.
- Крепышева И.В., Рудакова Л.В., Колзлов С.Г. Физико-химические и токсикологические свойства шлама содового производства // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 1. – С. 335–342.
- Использование отходов содового производства в дорожном строительстве / С.Г. Козлов, И.В. Вязовикова, С.А. Черный, И.В. Крепышева // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 10–12.
- Электронные карты. URL: <https://www.google.ru/maps/@53.6695015,56.0027204,13z/data=!3m1!1e3> (дата обращения 24.04.2017).
- Электронные карты. URL: <https://www.google.ru/maps/@59.413638,56.7227189,12z/data=!3m1!1e3> (дата обращения 24.04.2017).
- Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry. URL: <http://www.gccpcenvi.nic.in/BATDoc/Large%20volume%20inorganic%20chemical-solid%20and%20others.pdf> (дата обращения: 14.11.2016).
- Пугин К.Г., Пугина В.К. Особенности использования ресурсного потенциала отходов производства для получения строительных конструкций и материалов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9. – С. 289–293.
- Калинина Е.В. Наилучшие доступные технологии утилизации шламов содового производства // Экология и промышленность России. – 2013. – № 11. – С. 43–47.
- Санитарно-гигиеническая оценка отходов содового производства / Н.М. Самутин, Я.И. Вайсман, Л.В. Рудакова, Е.В. Калинина, И.С. Глушанкова, Г.М. Батракова // Гигиена и санитария. – 2013. – № 2. – С. 30–33.
- Использование отходов производства кальцинированной соды для получения известьесодержащих вяжущих и строительных материалов на их основе / А.А. Оратовская, Д.А. Синицин, Л.Ш. Галеева, В.В. Бабков, А.А. Шатов // Строительные материалы. – 2012. – № 2. – С. 52–53.
- Сырьевая смесь для изготовления легкого ячеистого бетона: пат. 2114088 Рос. Федерации № 95121564/03; заявл. 19.12.1995; опубл. 27.06.1998. – 3 с.
- Тампонажный раствор: пат. 2136845 Рос. Федерации № 97122217/03; заявл. 23.12.1997; опубл. 10.09.1999. – 6 с.
- Максимович Н.Г., Крюкова О.С. Разработка процессов взаимной нейтрализации производственных отходов содового произ-

- водства, кислых шахтных вод и шахтных отвалов для защиты окружающей среды // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 1. – С. 271–272.
14. Jinhui Li. Wastes could be resources and cities could be mines // Waste Management and Research. – 2015. – V. 33 (4). – P. 301–302.
 15. Mukharjee B.B., Barai S.V. Development of construction materials using nano-silica and aggregates recycled from construction and demolition waste // Waste Management and Research. – 2015. – V. 33 (6). – P. 515–523.
 16. Гуляева И.С. Обработка и детоксикация осадков городских сточных вод, содержащих тяжелые металлы: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2015. – 195 с.
 17. Utilization of sewage sludge with the receipt of commercial products / Y. Vaisman, I. Glushankova, M. Dyakov, I. Gulyaeva // Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection: 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference and EXPO, SGEM 2012. – Albena, 2012. – P. 1037–1046.
 18. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. Changes in the ecological properties of organic wastes during their biological treatment // Waste Management. – 2016. – V. 58. – P. 90–97.
 19. Effect of energy Grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge / Min Zhang, Changming Yang, Yachao Jing, Jianhua Li // Waste Management. – 2016. – V. 58. – P. 316–323.
 20. Effects of aerobic and anaerobic biological processes on leaching of heavy metals from soil amended with sewage sludge compost / Wen Fang, Yonghong Wei, Jianguo Liu, D.S. Kosson, H.A. van der Sloot, Peng Zhang // Waste Management. – 2016. – V. 58. – P. 324–334.
 21. Chan W.P., Wang J.-Y. Comprehensive characterisation of sewage sludge for thermochemical conversion processes – Based on Singapore survey // Waste Management. – 2016. – V. 54. – P. 131–142.
 22. Бурыкина А.М. Рекультивация почв, нарушенных промышленностью. – Воронеж: Центр. Черноземное кн. Издание, 1980. – 55 с.
 23. Development of phytotoxicity indexes and their correlation with ecotoxicological, stability and physicochemical parameters during passive composting of poultry manure / B.J. Young, P.F. Rizzo, N.I. Riera, V.D. Torre, V.A. Lopez, C.D. Molina, F.E. Fernandes, D.C. Crespo, R. Barrena, D. Komilis, A. Sanches // Waste Management. – 2016. – V. 54. – P. 101–109.
 24. Substantiation of the use of sludge calcium carbonate for insulation of solid waste at landfill / E. Kalinina, I. Glushankova, L. Rudakova, Ya. Vaisman // ISWA Beacon Conference. The 2nd International Conference on Final Sinks – Sinks a Vital Element of Modern Waste Management. – Espoo, Finland, 16–18 May 2013. – P. 191–195.
 25. Половников А.В. Рекультивация и мелиорация нарушенных земель. – Пермь: Изд-во Пермской ГСХА, 2016. – 51 с.
 26. Vik E.A., Bardos P. Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe: a report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. CLAINET, 2002. 188 p. URL: http://www.commonforum.eu/Documents/DOC/Clarinet/WG7_Final_Report.pdf (дата обращения 19.06.2014).

Поступила 21.02.2018 г.

Информация об авторах

Калинина Е.В., кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды Автодорожного факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Рудакова Л.В., доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой охраны окружающей среды Автодорожного факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 661.333.013:628.54+658.567.5

DECREASE OF TOXIC PROPERTIES OF SODA PRODUCTION SLUDGE AND ITS UTILIZATION

Elena V. Kalinina¹,
Kalininaelena1@rambler.ru

Larisa V. Rudakova¹,
larisa@eco.pstu.ac.ru

¹ Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to develop the ways of decreasing toxic properties of soda production sludge and its utilization.

The main aim is to study the possibility of reducing the environmentally hazardous properties of soda production sludge and subsequent disposal.

The methods. To reduce the environmentally hazardous properties of soda production sludge the authors have proposed dewatering the source distilled liquid by sedimentation, filtration and centrifugation. Biotesting of water extracts was carried out on test objects of different systematic groups (*Ceriodaphnia affinis*, *Daphnia magna* Straus, *Scenedesmus quadricauda* and *Paramecium caudatum*). Physico-chemical properties of soda production sludge and distilled liquid were determined according to the established procedures. Phytotoxicity of the material for biological reclamation was studied by the seedlings method using oat and pea seeds. Physico-chemical properties, melting capacity and corrosion activity of the samples of liquid deicing materials was determined by «Method of testing anti-icing materials». Physical and mechanical properties of soda production sludge were determined by the requirements of the State Standard R 52129–2003 «Mineral powder for asphalt and organomineral mixtures». For hot asphalt mix with soda production sludge the performance was determined in accordance with the requirements of the State Standard 9128–84 «A mixture of asphalt road, airfield and asphalt concrete. Technical conditions».

The results of the research allowed the authors to determine that the soda production sludge has properties hazardous to the environment that can be removed by changing the way of dehydration. The fine fraction of sludge (<0,5 mm; pH=8,3) is the least hazardous for the environment. This fraction is isolated by centrifugation and it can be used with excess activated sludge of biological treatment facilities in the material for biological reclamation. Concentrated distilled liquid can be used as a deicing material. The soda production sludge dehydrated by settling, is similar to mineral powder brand MP-1 on physical and mechanical properties and it can be used to replace it in production of hot asphalt mixtures.

Key words:

Soda production sludge, distilled liquid, «The White sea», liquid anti-icing material, material for biological reclamation, mineral powder, asphalt concrete mix.

REFERENCES

1. Shatov A.A., Kutuyev A.S., Badertdinov R.N. Some ways of waste production of soda. *Bashkirskii ekologicheskiy vestnik*, 2013, no. 3–4, pp. 8–16. In Rus.
2. Krepyshcheva I.V., Rudakova L.V., Kozlov S.G. Physico-chemical and toxicological properties of the soda production sludge. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy biulleten*, 2015, no. 1, pp. 335–342. In Rus.
3. Kozlov S.G., Vyazovikova I.V., Cherny S.A., Krepyshcheva I.V. Use of soda production waste in road construction. *Fundamental'nye issledovaniia*, 2013, no. 10, pp. 10–12. In Rus.
4. *Elektronnye karty* [Electronic maps]. Available at: <https://www.google.ru/maps/@53.6695015,56.0027204,13z/data=!3m1!1e3> (accessed 24 April 2017).
5. *Elektronnye karty* [Electronic maps]. Available at: <https://www.google.ru/maps/@59.413638,56.7227189,12z/data=!3m1!1e3>. (accessed 24 April 2017).
6. *Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry*. Available at: <http://www.gpcpcenvs.nic.in/BATDoc/Large%20volume%20inorganic%20chemical-solid%20and%20others.pdf> (accessed 14 November 2016).
7. Pugin K.G., Pugin V.K. Features of using resource potential of waste for production of building structures and materials. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2016, no. 9, pp. 289–293. In Rus.
8. Kalinina E.V. Best available technologies for disposal of soda production sludge. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*, 2013, no. 11, pp. 43–47. In Rus.
9. Samutin N.M., Vaisman Ya.I., Rudakova L.V., Kalinina E.V., Glushankova I.S., Batrakova G.M. Sanitary and hygienic assessment of waste of soda production. *Gigiena i sanitariya*, 2013, no. 2, pp. 30–33. In Rus.
10. Oratovskaya A.A., Sinityn D.A., Galeeva L.Sh., Babkov V.V., Shatov A.A. The use waste of soda ash production to obtain lime-containing binders and building materials based on them. *Stroitelnye materialy*, 2012, no. 2, pp. 52–53. In Rus.
11. Shatov A.A., Titov V.M., Voronin A.V., Sergeev V.N., Fisenko L.K., Gareev A.T., Badertdinov R.N. *Syrevaya smes dlya izgotovleniya leghogo yacheistogo betona* [Raw material mixture for manufacturing lightweight cellular concrete]. Patent RF, no. 2114088, 1998.
12. Karimov N.Kh., Agzamov F.A., Akchurin Kh.I., Dolgikh F.A., Shkaretny V.I., Gazizov Kh.V., Karimov I.N. *Tamponazhnyy rastvor* [Cement slurry]. Patent RF, no. 2136845, 1999.
13. Maksimovich N.G., Kriukova O.S. Development of the processes of mutual neutralization of industrial waste of soda production, acid mine drainage and mine waste dumps for environmental protection. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia*, 2012, no. 1, pp. 271–272. In Rus.
14. Jinhui Li. Wastes could be resources and cities could be mines. *Waste Management and Research*, 2015, vol. 33 (4), pp. 301–302.
15. Mukharjee B.B., Barai S.V. Development of construction materials using nano-silica and aggregates recycled from construction and demolition waste. *Waste Management and Research*, 2015, vol. 33 (6), pp. 515–523.
16. Guliaeva I.S. *Obrabotka i detoksikatsiya osadkov gorodskikh stochnykh vod, soderzhashchikh tiazhelye metally*. Dis. Kand.

- nauk [Treatment and detoxification of sediments of urban wastewater containing heavy metals Cand. Diss.]. Perm, 2015. 195 p.
17. Vaisman Y., Glushankova I., Dyakov M., Gulyaeva I. Utilization of sewage sludge with the receipt of commercial products. *Modern Management of Mine Producing Geology and Environmental Protection. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference and EXPO*. Alena, 2012. pp. 1037–1046.
 18. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. Changes in the ecological properties of organic wastes during their biological treatment. *Waste Management*, 2016, vol. 58, pp. 90–97.
 19. Min Zhang, Changming Yang, Yachao Jing, Jianhua Li. Effect of energy Grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Management*, 2016, vol. 58, pp. 316–323.
 20. Wen Fang, Yonghong Wei, Jianguo Liu, Kosson D.S., van der Sloot H.A., Peng Zhang. Effects of aerobic and anaerobic biological processes on leaching of heavy metals from soil amended with sewage sludge compost. *Waste Management*, 2016, vol. 58, pp. 324–334.
 21. Chan W.P., Wang J.-Y. Comprehensive characterisation of sewage sludge for thermochemical conversion processes – Based on Singapore survey. *Waste Management*, 2016, vol. 54, pp. 131–142.
 22. Burykina A.M. *Rekultivatsiy pochv, narushennykh promyshlennosti* [Soil reclamation of disturbed industry]. Voronezh, Tsentralnoe Chernozemnoe knizhnoe izdanie, 1980. 55 p.
 23. Young B.J., Rizzo P.F., Riera N.I., Torre V.D., Lopez V.A., Molina C.D., Fernandes F.E., Crespo D.C., Barrera R., Komilis D., Sanches A. Development of phytotoxicity indexes and their correlation with ecotoxicological, stability and physicochemical parameters during passive composting of poultry manure. *Waste Management*, 2016, vol. 54, pp. 101–109.
 24. Kalinina E., Glushankova I., Rudakova L., Vaisman Ya. Substantiation the use of sludge calcium carbonate for insulation of solid waste at landfill. *ISWA Beacon Conference. The 2nd Int. Conf. on Final Sinks – Sinks a Vital Element of Modern Waste Management*. Espoo, 2013. pp. 191–195.
 25. Polovnikov A.V. *Rekultivatsiya i melioratsiya narushennykh zemel* [Remediation and reclamation of disturbed lands]. Perm, Perm GSKhA Press, 2016. 51 p.
 26. Vik E.A., Bardos P. Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe: a report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. *CLAINET*, 2002. 188 p. Available at: http://www.commonforum.eu/Documents/DOC/Clarinet/WG7_Final_Report.pdf (accessed 19 June 2014).

Received: 21 February 2018.

Information about the authors

Elena V. Kalinina, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

Larisa V. Rudakova, Dr. Sc., professor, head of the department, Perm National Research Polytechnic University.