

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ

DOI: 10.31319/2519-2884.42.2023.20

УДК 622.5:628.477.7

Гуляєв В.М., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-4991-6250, e-mail: vgulyaev@dnepro.net

Кравченко О.В., д.т.н., професор, e-mail: prorector_prkr@udhtu.edu.ua

Коваленко А.Л., к.х.н., доцент, e-mail: ddtu.kafpbt@ukr.net

Єлатонцев Д.О., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-1043-418X, e-mail: sauron11652@gmail.com

Манойленко Д.А., здобувач третього (доктор філософії) рівня, e-mail: mr.navy777@gmail.com
Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

Gulyaev Vitaliy, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies

Kravchenko Oleksandr, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies

Kovalenko Alla, Candidate of chemical sciences, Associate Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies

Yelatontsev Dmytro, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies

Manoylenko Danylo, postgraduate student

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

ЗАСТОСУВАННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС У ПРОЦЕСАХ КОНДИЦІОНУВАННЯ ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТИЧНИХ ВОД

У роботі запропоновано ресурсозберігаючу технологію сумісної утилізації двох видів багатотоннажних відходів вугільної галузі — золи виносу ТЕС і кислотних дренажних стоків вугільних шахт. На основі цих двох відходів методом гідротермальної активації було синтезовано високоефективний неорганічний матеріал з сорбційними властивостями цеоліту. Встановлено, що поглинання важких металів синтезованим матеріалом складається в основному з процесів іонообміну та адсорбції, що супроводжується осадженням, особливо при високих початкових концентраціях іонів металу. Основні параметри, які впливають на утримування металу, включають ступінь гідратації іонів металу, хімічний склад розчину, величину мікропор цеоліту та міцність кисневих зв'язків між металом і адсорбентом. Збільшення значення кислотності (рН) при внесенні цеоліту у стічні води може було викликано одночасним поглинанням іонів водню цеолітом і його гідролізом (розчиненням). Показано, що оптимальний період досягнення адсорбційної рівноваги становить приблизно 60 хв. Підвищення температури призводить до збільшення поглинання металів, при цьому адсорбція Sr^{2+} була утруднена присутністю конкуруючого іона Ca^{2+} ; тоді як на сорбцію Al^{3+} та Fe^{3+} негативно впливала присутність Ca^{2+} і Mg^{2+} . Аніонні політанти були вилучені за рахунок утворення комплексів на поверхні сорбційного матеріалу. В результаті очищення, арсен було видалено нижче рівня ГДК для технічної води. Синтезований матеріал продемонстрував значну селективність до високотоксичних металів, зокрема хрому і ртуті.

Ключові слова: цеоліт; адсорбція; шахтні води; зола виносу; вугільні відходи.

The paper presents a sustainable technology for the combined utilization of two types of large-scale coal mining waste — thermal power plant fly ash and acid drainage effluents from coal mines. On the basis of these two wastes, a highly efficient inorganic material with the sorption properties of zeolite was synthesized by hydrothermal activation. It has been established that the absorption of heavy metals by the synthesized material involves mainly ion exchange and adsorption processes accompanied by precipitation, especially at high initial concentrations of metal ions. The main parameters that affect metal retention include the degree of hydration of metal ions, the chemical composition of the solution, the size of zeolite micropores, and the strength of oxygen bonds between the metal and

the adsorbent. The increase in acidity (pH) when zeolite was added to wastewater could be caused by the simultaneous absorption of hydrogen ions by zeolite and its hydrolysis (dissolution). It has been shown that the optimal period for achieving adsorption equilibrium is approximately 60 minutes. An increase in temperature leads to an increase in the absorption of metals, while the adsorption of Sr^{2+} was hampered by the presence of the competing Ca^{2+} ion; while the sorption of Al^{3+} and Fe^{3+} was negatively affected by the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} . Anionic pollutants were removed by the formation of complexes on the surface of the sorption material. As a result of purification, arsenic was removed below the permission level for industrial water. The synthesized material proved high selectivity for extremely toxic metals, i.e. chromium and mercury.

Keywords: zeolite; adsorption; mine drainage; coal fly ash; coal mining waste.

Постановка проблеми

В Україні видобуток вугілля відіграє ключову роль у зростанні економіки, а також забезпечує потреби країни в тепло- і електроенергії. Щорічно споживаючи понад 15% від загального обсягу технічної води, яка виробляється в країні, галузь видобутку вугілля є великомасштабним водокористувачем, що неминує утворює величезні обсяги кислотних ($pH < 7$) стічних вод або так званих «шахтних вод» (ШВ) [1]. Сучасні технології очищення ШВ включають осадження-агрегацію (коагуляцію/флокуляцію). Технологічний стік, що утворюється в результаті цих процесів осадження, є дуже солоним, тому має пройти вторинну обробку. Найкращі доступні методи опріснення включають зворотний осмос, електродіаліз, іонний обмін і випаровування [2]. Усі промислові методи обробки мають численні недоліки, тому безпосереднє очищення за ціною наближається фактичного видобутку вугілля.

Багатозначним побічним продуктом, що утворюється в процесі спалювання вугілля на вітчизняних ТЕС, є «золи винесення» (ЗВ), яка також є проблемою для багатьох країн при глобальному утворенні в обсязі порядку 200 млн т на рік [3]. Численні дослідження проведені з метою утилізації ЗВ для кондиціонування ШВ показали, що при змішуванні цих відходів вони нейтралізують один одного. При цьому утворюється частково очищена вода, за якістю порівняно з технологічною водою, отриманою з ШВ методом осадження. Тверді залишки після такої обробки можуть бути використані для виробництва іонообмінних матеріалів високої ємкості (наприклад, цеолітів типу А або Р, фожазиту, тощо). Такий іонообмінний матеріал може бути використаний для більш глибокого вилучення іонів металів з ШВ.

Як правило, ЗВ являє собою агломерат мікросфер діаметром 100–500 мкм. У хімічному складі мікросфер переважають Si та Al з незначною кількістю Fe, Na, K, Ca, P, Ti та S. Основні мінеральні сполуки включають аморфне алюмосилікатне скло та інші кристалічні фази, такі як муліт, гематит, магнетит, а також вапняний ангідрид і польові шпати [4]. Незважаючи на те, що певний відсоток ЗВ раціонально утилізується, все ще є значна кількість ЗВ, яку потрібно зберігати на спеціальних полігонах або греблях, при чому цей тип сховищ потребує величезних земельних площ [5]. Інша серйозна проблема полягає в тому, що в ЗВ міститься значна кількість радіоактивних елементів, а летючі частки золи можуть легко переноситись вітром на значні відстані. В результаті із сільськогосподарського обороту вилучають плодючі земельні ділянки, причому їх площі щорічно збільшуються.

Всі ці фактори чітко вказують на нагальну потребу в інноваційних технологіях для забезпечення ресурсозберігаючої утилізації ЗВ.

Оскільки основними компонентами золи-винесення є сполуки Al і Si, а також тому, що вони містять неорганічні мінеральні фази, які відомі як ефективні адсорбенти металів зі стічних вод [6], доцільне використання ЗВ для очищення стічних вод, насичених сполуками металів. При цьому, залежно від рН розчину, ЗВ може бути використана для видалення катіонів, а також аніонів, завдяки зміні заряду поверхневих функціональних груп при відповідному значенні рН розчину [7]. Використання золи-винесення для синтезу та застосування ефективних іонообмінних матеріалів, таких як цеоліти, було досить широко досліджено [8].

Кислотний дренаж з шахт є одним з найбільш небезпечних типів забруднення води, пов'язаних з гірничодобувною промисловістю, але комплексної технології його очищення не розроблено [9]. Підвищена кислотність ШВ є результатом окислювального розчинення мінералів, головним чином сульфідів, що призводить до утворення кислих, збагачених металами вод, які іноді називають КШВ (кислотні шахтні води) [10].

Такі мінерали, як пірит (FeS_2), хімічно і біологічно стабільні в умовах відсутності кисню та води. Однак під впливом вологи та повітря сульфідні мінерали здатні спонтанно окислюватися молекулярним киснем або тривалентним залізом Fe(III) , що діє як окисник [11]. Кислота, що утворюється в процесі окислення, знижує рН води, що робить її корозійно-активною [12]. Таким чином, ШВ являють собою високомінералізовані розчини з низьким рН і високою кислотністю, які містять високий рівень заліза, алюмінію, сульфатів і особливо важких металів, деякі з яких надзвичайно токсичні.

Скидання ШВ у водойми спричиняє негативний вплив на здоров'я людини, в них містяться розчинені важкі метали, такі як миш'як, ртуть тощо [13]. Беручи до уваги, що ці метали не піддаються біологічному розкладанню, виникають серйозні проблеми щодо їх видалення з джерел водопостачання.

Для вирішення проблем управління ШВ, були впроваджені стандарти якості води, які регламентують обсяги скиду та хімічний склад дренажних стоків, а також вимоги перед їх скиданням у водні об'єкти [14]. Нажаль, ці нормативи часто перевищуються у десятки разів.

Сучасні технологічні схеми кондиціонування ШВ включають головним чином операції осадження-агрегації (коагуляцію/флокуляцію) [15]. Однак ці технології мають численні недоліки, наприклад:

- покриття реакційних поверхонь нейтралізуючих агентів осадами гідроксиду заліза, перешкоджає його розчиненню, знижуючи лужність та, таким чином, зупиняючи реакцію нейтралізації;
- утворення гідроксидів металів малоефективно у випадку низькоконцентрованих розчинів;
- розчинність гідроксидів металів суттєво залежить від рН ШВ, тому для досягнення максимальної ефективності осадження металів, потрібно проводити очищення в кілька етапів, що супроводжується великими капітальними та експлуатаційними витратами;
- ефективність осадження металів знижується при комплексоутворенні;
- великі обсяги утвореного шламу і високий вміст води в ньому вимагає зневоднення та подальшого видалення на сховища, що збільшує експлуатаційні витрати;
- утворення дрібнодисперсного осаду утруднює фільтрацію;
- великі площі очисних споруд та значна потреба в реагентах суттєво підвищує собівартість очищеної води.

Умовно очищені води, отримані в результаті первинної очистки як правило містять значну кількість сульфатів (понад 250 мг/дм^3), зважених речовин (500 мг/дм^3) [16], що робить нецільним використання їх для промислового використання або для скидання у водойми. Тому виникає необхідність застосування технологій вторинного очищення і опріснення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Сучасними технологіями, що використовуються для опріснення умовно очищених вод є випаровування, мембранні технології (зворотний осмос, електродіаліз тощо), електрохімічна обробка, флотація та іонний обмін [17]. До недоліків мембранного опріснювання відносяться надзвичайно високі експлуатаційні витрати, пов'язані з підвищеним споживанням енергії та високим робочим тиском. Обмежений термін служби мембран у поєднанні з високою ймовірністю забруднення вимагає регулярної заміни блоків, що збільшує капітальні та експлуатаційні витрати [18].

Розвинуті адсорбційні властивості та дешевизна ЗВ давно спонукали дослідників до подальшого вивчення можливості її застосування у водоочищенні [19]. У ПАР, зокрема, це було досліджено за допомогою стендових і пілотних досліджень, в результаті яких було встановлено хорошу нейтралізаційну здатність ЗВ по відношенню до ШВ [20]. В результаті цих досліджень було встановлено наступне:

1. сумісна нейтралізація ЗВ та ШВ дозволяє отримати воду, яка за хімічним складом є подібною до умовно очищеної, а по деяким показникам навіть перевищує її;
2. переробка твердих залишків процесу сумісної нейтралізації ЗВ та ШВ дозволяє синтезувати цінні цеоліт-подібні продукти, такі як цеоліт або фожазит. Вони знайшли застосування для доочищення ШВ від іонів важких металів та інших полютантів.

Таким чином, передумовами розроблення нових ресурсозберігаючих методів очищення ШВ з використанням ЗВ є наступні:

- стандартні способи очищення ШВ є доволі коштовними, що значно знижує економічні показники процесу;
- висока корозійна активність реакційного середовища та великі обсяги вторинного забруднення шламами та осадами роблять технології коагуляції/флокуляції несумісними з сучасними критеріями сталого розвитку економіки;
- сумісна утилізація двох техногенних відходів є найбільш перспективним напрямком для розробки технологій управління відходів вуглевидобування в майбутньому.

Формулювання мети дослідження

Головною ідеєю даного дослідження було дослідження доцільності застосування доступного неорганічного іонообмінного матеріалу високої ємності — цеоліт-подібного сорбційного матеріалу (ЦСМ), синтезованого на основі твердих залишків (осадів) процесу очищення ШВ за допомогою ЗВ із забезпеченням спільної утилізації двох видів техногенних відходів. Акцент дослідження був зроблений на процесах, що відбуваються на поверхні розділу тверда речовина/розчин. Задачі, які розв'язувались у ході виконання дослідження, включали:

- гідротермальний синтез цеоліт-подібного матеріалу;
- дослідження фізико-хімічних властивостей взаємодії цеоліт/розчин для з'ясування механізму, за яким відбуваються зв'язування іонів металів активними функціональними групами цеоліту;
- визначення оптимального співвідношення цеоліт/розчин і тривалості перемішування для визначення часу досягнення рівноваги системою;
- дослідження впливу температури, початкової концентрації поллютантів і конкуруючих іонів на селективність і глибину адсорбційного очищення ШВ.

Метою дослідження було вивчення ефективності застосування цеоліт-подібних адсорбентів, отриманих на основі ЗВ і ШВ для кондиціонування високомінералізованих стічних вод.

Виклад основного матеріалу

Для досліджень використовували води відібрані на вугільних шахтах Західного Донбасу та ЗВ Придніпровської ТЕС. Склад досліджуваних стічних вод та дренажного шахтного стоку наведений в табл. 1, 2.

Таблиця 1. Фізико-хімічна характеристика шахтних вод

Назва показника	Результат вимірювання
Водневий показник	3,15
Сухий залишок (розчинені речовини), мг/дм ³	37100
Жорсткість, мг-екв/дм ³	68,4
Кальцій (Ca ²⁺), мг/дм ³	881
Магній (Mg ²⁺), мг/дм ³	296
Натрій і калій (Na ⁺ і K ⁺), мг/дм ³	283
Залізо загальне (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), мг/дм ³	863
Манган (Mn ²⁺), мг/дм ³	135
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	19575
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	1883

Таблиця 2. Компонентний склад золи виносу

Компонент	Вміст, мас.%
SiO ₂	50,94
Al ₂ O ₃	28,08
CaO	6,51
Fe ₂ O ₃	5,05
MgO	1,99
TiO ₂	1,11
K ₂ O	0,54
P ₂ O ₅	0,21
Na ₂ O	0,09
MnO	0,06
S	0,05
Втрати при прожарюванні	5,36

Стадію плавлення використовували для вилучення алюмосилікатів із вихідного твердого залишку. Для цього твердий залишок змішували з гідроксидом натрію (NaOH) у співвідношенні 1:1,2 у ступці до отримання гомогенної суміші. Суміш нагрівали у попередньо нагрітій до 600 °С муфельну піч і плавили протягом 2 годин при даній температурі. Після завершення етапу плавлення продукт охолоджували до кімнатної температури в ексікаторі і знову подрібнювали у фарфоровій ступці.

Однорідний розплавлений продукт змішували з деіонізованою водою при гідромодулі 1:6. Ретельно перемішану суспензію витримували протягом 8 годин при кімнатній температурі для забезпечення так званого «старіння» суміші.

Аморфна алюмосилікатна суспензія, отримана в результаті «старіння» переводили у кристалічний стан у процесі гідротермальної кристалізації. Для цього суспензію поміщали в термостатичну піч з температурою 100 °С на 24 години. Потім кристалізований продукт охолоджували до кімнатної температури та виділяли твердий цеолітний продукт фільтруванням через паперовий фільтр «біла стічка» з використанням системи фільтрації Бюхнера і ретельно промивали великою кількістю деіонізованої води до отримання рН фільтрату 10–11. Отриманий ЦСМ висушували при 70 °С до постійної маси, охолоджували до кімнатної температури та зберігали в ексікаторі без доступу повітря.

Загальний план дослідження зображено на рис. 1.

У експериментах по доочищенню від іонів металів відбирали проби ШВ з рН \approx 3,0. До 5 г ЦСМ додавали 100 см³ води, отриманої в результаті контактування ШВ і ЗВ, перемішували та витримували суміш протягом 60 хвилин при постійній температурі (20 °С) на магнітній мішалці у термостаті. Суспензію фільтрували та виконували вимірювання концентрації відповідних іонів методом комплексонометричного титрування [22].

Виходячи з високої лужності ЦСМ, що обумовлюється методикою синтезу, спостерігалося підвищення рН ШВ з 3,0 до 6,0. Результатом цього стала зміна механізму зв'язування — від іонного обміну в кислому середовищі, до адсорбції одновалентних гідроксоформ в слабко-кислому. Цілком можливо, що видалення аніонів також може відбуватися за цим механізмом.

Результати, що відображають ефективність очищення ШВ за допомогою ЦСМ, наведені в табл. 3.

1 дм³ ШВ поміщали в колбу та додавали відповідну кількість ЗВ у співвідношенні ЗВ:ШВ = 1:3,5. Реакційну суміш перемішували механічною мішалкою. Вимірювання рН суміші проводили щопівгодини до досягнення рН \approx 7. Після цього реакційну суміш фільтрували за допомогою фільтрувального паперу «синя стрічка» з використанням системи фільтрації Бюхнера, після чого фільтрат збирали та зберігали в пластиковому контейнері при 4 °С для використання у експериментах по доочищенню від іонів металів. Виділений осад висушували при 70 °С до постійної маси, після чого твердий залишок зберігали в ексікаторі без доступу повітря. Цю речовину було використано як вихідний матеріал для синтезу цеоліт-подібного сорбційного матеріалу (ЦСМ).

Методика синтезу ЦСМ включала стадії сплавлення, старіння та кристалізації суміші [21].

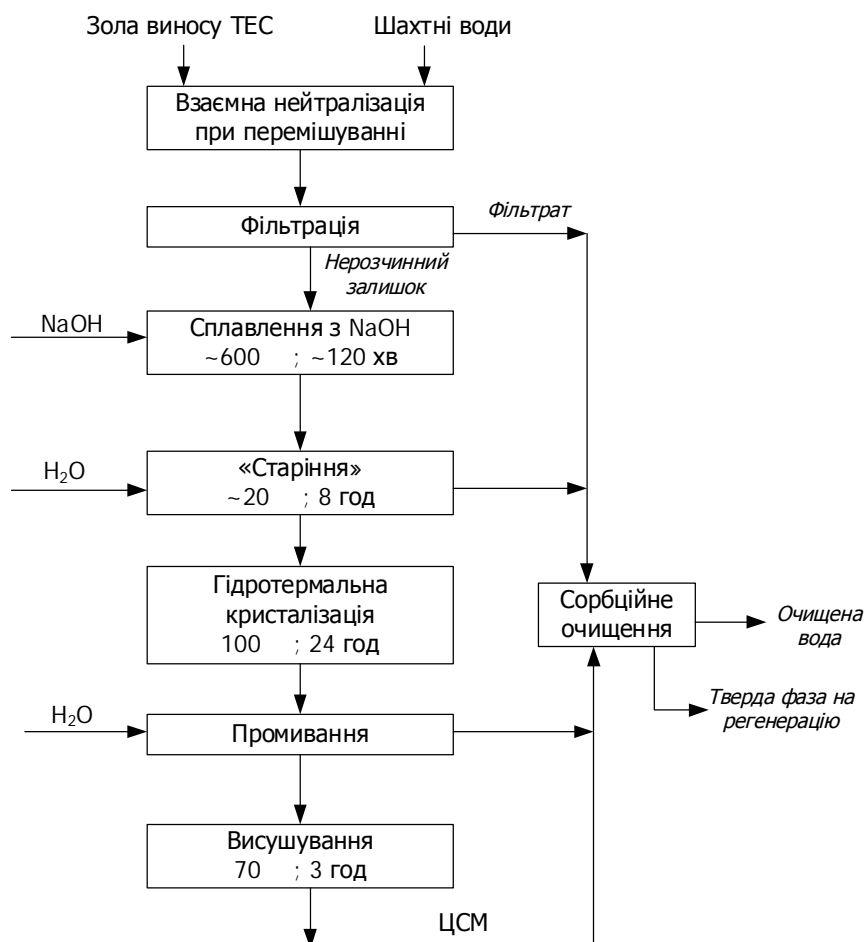


Рис. 1. Принципова схема утилізації високомінералізованих стічних вод та золи виносу ТЕС з отриманням цеоліт-подібного сорбційного матеріалу [21]

Таблиця 3. Результати очищення шахтних вод з використанням ЦСМ

Елемент	Концентрація, мг/дм ³		ГДК, мг/дм ³
	Вихідна	Кінцева	
Катіони			
Na	100	1500	50
Si	29	66	*
Al	22	6,5	*
K	7,3	8,4	*
Ca	349	104	*
Mg	234	231	*
Fe	856	644	0,3
Sr	11,9	11,7	5,0
Mn	100	101	0,05
Co	2,2	2,1	1,0
Cu	0,42	0,54	1,0
Zn	9,2	4,1	5,0
Pb	0,024	0,014	0,05
Ni	3,5	3,4	1,0

Продовження таблиці 3

Cr	7,1	0,05	0,05
Hg	0,150	0,045	0,002
Аніони			
AsO ₄ ³⁻	0,166	0,007	0,05
BO ₃ ³⁻	20,178	6,186	0,07
SeO ₄ ²⁻	0,178	0,062	0,01

*не регламентується

Зразок ЦСМ мав початковий рН 12, а після очищення рН ШВ знизився до значення 8. Передбачалось, що додавання цеоліту має призвести до підвищення рН ШВ і створення сприятливих умов для іонного обміну. Недостатня ефективність вилучення багатьох іонів металів пояснювалась, очевидно, занадто низьким рН середовища для досягнення іонної рівноваги. У кислому середовищі розчин перенасичений іонами Н⁺, при цьому ЦСМ, маючи амфотерні поверхневі групи [8], намагатиметься підвищити рН розчину, заміщуючи деякі зі своїх обмінних катіонів іонами Н⁺. В результаті цього кількість доступних активних центрів на поверхні ЦСМ зменшується, що призводить до зростання конкуренції між катіонами і зниження ефективності сорбції.

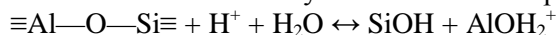
Попередніми дослідженнями встановлено, що ступінь протонного обміну цеолітів можна розрахувати за допомогою кореляційної залежності між $C_{H/Al}$ і $C_{Me/Al}$, яка виражається у мг/г [23]. Концентрація протонів може бути розрахована за формулою:

$$C_{H/Al} = ([Al] - [Na] - n[Me])/[Al], \quad (1)$$

де n — валентність іонів металу.

В результаті відповідних розрахунків було встановлено, що для більшості досліджених металів значення $C_{H/Al}$ становило < 1 , що вказує на те, що частина активних обмінних центрів ЦСМ була зайнята протонами.

Як вказано в табл. 3, концентрація Si зросла більш ніж удвічі, що вказує на розчинення цеоліту. Однак, оскільки кислотність розчину була доволі високою, розчинення фази цеоліту цілком вірогідно каталізувалося кислотою за наступним механізмом реакції [24]:



Логічне припустити, що гідроліз ЦСМ призведе до збільшення позитивного заряду функціональних груп, що в свою чергу створить несприятливі умови для сорбції катіонів.

Разом з тим, слід враховувати, що підвищена кислотність середовища може викликати селективне вилуговування певних елементів з каркасу ЦСМ, і як свідчать дані табл. 3, Ba, Sr і Cu дійсно вилуговуються в розчин у доволі суттєвій кількості.

Вміст Hg і Cr, які є одними з найтоксичніших елементів, було суттєво знижено. Таким чином, можна дійти висновку, що на відміну від інших металів, кисле середовище є сприятливим для сорбції важких металів, про повідомлялося у попередніх дослідженнях [25].

Оскільки сорбція відбувалася в діапазоні рН 3—4, а Fe, як відомо, випадає в осад при рН 3,5—5,0; можна дійти висновку, що окрім іонного обміну, важливу роль у видаленні заліза відігравав процес осадження твердої фази на поверхні ЦСМ. Крім того, враховуючи високу концентрацію Fe у вихідному розчині, утворення залізовмісних аніонних комплексів також не виключене. Відомо, що осади гідроксидів заліза часто виступають зародками кристалізації для видалення інших металів зі стічних вод. Також враховуючи той факт, що кислотний гідроліз ЦСМ призвів до збільшення позитивного заряду у функціональних групах його поверхні, ймовірність видалення аніонних форм Fe шляхом утворення поверхневого комплексу на поверхні ЦСМ є значною [26].

Ефективність видалення арсену можна пояснити поверхневим комплексоутворенням, при якому протон з недисоційованого арсенат-аніону утворює молекулу води з гідроксильною групою гідратованого оксиду на поверхні сорбенту, після чого останній заміщується арсеном [27]. Попередні дослідження [28] показали, що в кислому середовищі As є відносно малорухо- мим утворення водневих зв'язків з оксигідроксидами заліза, тому аніони арсену утворюють ста-

більші арсенати типу $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co,Ni(AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ тощо з елементами тріади заліза, а також з Zn і Pb. Беручи до уваги високу концентрацію заліза в розчині, припущення, що видалення арсену відбувалось шляхом утворення гідроксокомплексів (таких як $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та/або $\text{Co,Ni(AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) на поверхні ЦСМ набуває сенсу.

Аніони селену і бору також були вилучені на 70 %. Проте цього було недостатньо для досягнення ГДК. Це можна пояснити вилуговуванням, спричиненим взаємодією з кислотними ШВ, що каталізувало їх дисоціацію.

Таким чином, зменшення кількості поверхневих груп на поверхні ЦСМ в результаті потрапляння у сильнокислотне середовище призвело до посилення іммобілізації аніонних поліютантів шляхом утворення комплексних сполук з іонами Fe, Co і Ni.

Висновки

1. Ключовим фактором, що визначає ефективність вилучення іонів металів з ШВ при використанні ЦСМ є рН середовища, від значення якого залежить формування гідроксидів металу і характер фізико-хімічної взаємодії між ЦСМ та іонами поліютантів.

2. Вилучення іонів металів з ШВ при застосуванні ЦСМ здебільшого базується на іонному обміні; також передбачається наявність специфічної адсорбції і утворення комплексних сполуки, що в цілому обумовлює ефективність процесу очищення ШВ як від катіонних, так і аніонних поліютантів.

3. ЦСМ демонструє досить високу селективність щодо ртуті, хрому та арсену, що дозволяє рекомендувати його для економічної обробки ШВ.

Список використаної літератури

1. Грабітченко В. М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні : автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01. Київ, 2017, 20 с.
2. Sharshir S. W. et al. New hydrogel materials for improving solar water evaporation, desalination and wastewater treatment: A review. *Desalination*. 2020. Т. 491. Art. no. 114564. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114564>
3. Masindi V. et al. Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. *Ecological engineering*. 2022. Т. 183. Art. no. 106740. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106740>
4. Gupta V. et al. Study on the mineral phase characteristics of various Indian biomass and coal fly ash for its use in masonry construction products. *Construction and Building Materials*. 2020. Т. 235. Art. no. 117413. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117413>
5. Dindi A. et al. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage. *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Т. 29. С. 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.11.011>
6. Mikyskova E. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of Pb²⁺ removal from aqueous solution by waste brick dust. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Т. 634. Art. no. 127939. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127939>
7. Tauanov Z., Azat S., Baibatyrova A. A mini-review on coal fly ash properties, utilization and synthesis of zeolites. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2022. Т. 42. №. 7. С. 1968–1990. <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1788545>
8. Ndlovu N. Z. N. et al. Synthesis and characterisation of pure phase ZSM-5 and sodalite zeolites from coal fly ash. *Materials Today Communications*. 2023. Т. 34. Art. no. 105436. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105436>
9. Ighalo J. O. et al. A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Т. 157. С. 37–58. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.11.008>
10. Jiang C. et al. A hydrochemical and multi-isotopic study of groundwater sulfate origin and contribution in the coal mining area. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022. Т. 248. Art. no. 114286. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114286>
11. Sánchez-España J. et al. Fe (III) Biomineralization in the Surface Microlayer of Acid Mine Waters Catalyzed by Neustonic Fe (II)-Oxidizing Microorganisms. *Minerals*. 2023. Т. 13. №. 4. Art. no. 508. <https://doi.org/10.3390/min13040508>

12. Ogden D. D., Tremblay J. P. Desalination of hypersaline brines via Joule-heating: Experimental investigations and comparison of results to existing models. *Desalination*. 2017. Т. 424. С. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.006>
13. Masjedi M. R. et al. Post-consumption waterpipe tobacco waste as an unrecognized source of toxic metal (loid) s leachates into aquatic environments. *Science of The Total Environment*. 2023. Т. 879. Art. no. 163207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163207>
14. Shumilova O. et al. Impact of the Russia–Ukraine armed conflict on water resources and water infrastructure. *Nature Sustainability*. 2023. С. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41893-023-01068-x>
15. Hu X. et al. Treatment and recovery of iron from acid mine drainage: A pilot-scale study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Т. 10. №. 1. Art. no. 106974. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106974>
16. Ye S. et al. Effect of temperature on mixing and separation of stirred liquid/liquid dispersions over a wide range of dispersed phase fractions. *Chemical Engineering Science*. 2023. Т. 274. Art. no. 118676. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118676>
17. Sarker S. K. et al. Recovery of strategically important critical minerals from mine tailings. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Т. 10. №. 3. Art. no. 107622. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107622>
18. Li Z. H. et al. Fouling characteristic of reverse osmosis membrane for reclaimed water treatment operating under cold winter condition. *Desalination*. 2023. Т. 549. Art. no. 116309. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116309>
19. Ochedi F. O., Liu Y., Hussain A. A review on coal fly ash-based adsorbents for mercury and arsenic removal. *Journal of cleaner production*. 2020. Т. 267. Art. no. 122143. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122143>
20. Somerset V., Petrik L., Iwuoha E. Alkaline hydrothermal conversion of fly ash filtrates into zeolites 2: Utilization in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2005. Т. 40. №. 8. С. 1627–1636. <https://doi.org/10.1081/ESE-200060675>
21. Манойленко Д. А., Слатонцев Д. О., Гуляев В. М. Екохімічні проблеми комплексної утилізації високомінералізованих стічних вод та золи виносу ТЕС. *Formation of innovative potential of world science: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the IV International Scientific and Theoretical Conference, December 23, 2022. Tel Aviv, State of Israel: European Scientific Platform*. С. 74–76. <https://doi.org/10.36074/scientia-23.12.2022>
22. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения а аналитической химии. Теория и практика применения. Москва : МИР, 1975. 531 с.
23. Akgül M., Karabakan A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Т. 145. №. 1–3. С. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.012>
24. Abbas Q. et al. Transformation pathways and fate of engineered nanoparticles (ENPs) in distinct interactive environmental compartments: A review. *Environment international*. 2020. Т. 138. Art. no. 105646. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105646>
25. Uliana A. A. et al. Ion-capture electro dialysis using multifunctional adsorptive membranes. *Science*. 2021. Т. 372. №. 6539. С. 296–299. <https://doi.org/10.1126/science.abf5991>
26. Álvarez-Ayuso E. Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2022. Т. 52. №. 20. С. 3720–3752. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1944588>
27. Annaduzzaman M. et al. Sequential Fe²⁺ oxidation to mitigate the inhibiting effect of phosphate and silicate on arsenic removal. *Groundwater for Sustainable Development*. 2022. Т. 17. Art. no. 100749. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100749>
28. Charykova M. V. et al. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: Part III: Eh-pH diagrams of the Me-As-H₂O systems (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 25°C. *Geology of Ore Deposits*. 2011. Т. 53. С. 501–513. <https://doi.org/10.1134/S1075701511070051>

APPLICATION OF COAL FLY ASH-BASED SORPTION MATERIALS IN HIGHLY MINERALIZED WASTEWATER TREATMENT

Abstract

The results of the study showed that Ukrainian coal fly ash (CFA) and acid mine drainage (AMD) can be successfully processed into zeolite-like sorptive material (ZSM) to extract pollutants from AMD. This approach provides a twofold benefit: firstly, the interaction between CFA with AMD provides an alternative method of conditioning AMD. Secondly, the solid residues contain a lot of Al and Si so they can be used for the synthesis of ZSM. The synthesis was done via alkaline conversion followed by hydrothermal crystallization. ZSM can be effectively used as an ion exchanger and sorbent for the conditioning of highly saline wastewater. Mercury, which is considered a priority pollutant, can be removed to levels below the permission level. Anion species were also removed from the solution by mechanisms other than ion exchange, e. g. arsenic.

Studies discovered the following results:

- pH plays a key role in the formation of metal ions as well as the charge of the surface functional groups of the ZSM, thus changing the physicochemical interactions between the ZSM and pollutant ions.

- in addition to ion exchange, other mechanisms are also suggested, including adsorption, and the formation of complex compounds that significantly contribute to the purification process.

Given its simplicity, this technology can be implemented as the first stage in the treatment of metal-containing wastewater at an operating or decommissioned coal mining enterprise. This technology can also be implemented as part of the desalination stages at TPP treatment plants. The proposed method is based on waste utilization, so it can be considered an eco-friendly low-cost method of wastewater treatment. However, on an industrial scale, hydrothermal activation will lead to increased operating costs due to increased energy consumption. Therefore, future research should be conducted on the application of ZSM in a pilot plant.

Since this technology can be applied to the removal of both cations and anions, it will undoubtedly attract interest, provided the synthesis technology is optimized. First of all, it is necessary to optimize the synthesis method in order to use low-temperature activation methods to lessen operating costs.

References

- [1] Hrabitchenko, V.M. (2017). Kompleksna pererobka vysokomineralizovanykh stokiv v ekolo-hichno bezpechenomu promyslovomu vodospozhyvanni [Complex processing of highly mineralized wastewater in ecologically safe industrial water consumption]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Kyiv: KPI [in Ukrainian]
- [2] Sharshir, S.W., Algazzar, A.M., Elmaadawy, K.A., Kandeal, A.W., Elkadeem, M.R., Arunkumar, T., ... & Yang, N. (2020). New hydrogel materials for improving solar water evaporation, desalination and wastewater treatment: A review. *Desalination*, 491, 114564.
- [3] Masindi, V., Foteinis, S., Renforth, P., Ndiritu, J., Maree, J.P., Tekere, M., & Chatzisyneon, E. (2022). Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. *Ecological engineering*, 183, 106740.
- [4] Gupta, V., Pathak, D.K., Siddique, S., Kumar, R., & Chaudhary, S. (2020). Study on the mineral phase characteristics of various Indian biomass and coal fly ash for its use in masonry construction products. *Construction and Building Materials*, 235, 117413.
- [5] Dindi, A., Quang, D.V., Vega, L.F., Nashef, E., & Abu-Zahra, M.R. (2019). Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, 82–102.
- [6] Mikyskova, E., Dousova, B., Mikysek, P., Lhotka, M., & Kolousek, D. (2022). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of Pb²⁺ removal from aqueous solution by waste brick dust. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127939.
- [7] Tauanov, Z., Azat, S., & Baibatyrova, A. (2022). A mini-review on coal fly ash properties, utilization and synthesis of zeolites. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 42(7), 1968–1990.

- [8] Ndlovu, N.Z., Ameh, A.E., Petrik, L.F., & Ojumu, T.V. (2023). Synthesis and characterisation of pure phase ZSM-5 and sodalite zeolites from coal fly ash. *Materials Today Communications*, 105436.
- [9] Ighalo, J.O., Kurniawan, S.B., Iwuozor, K.O., Aniagor, C.O., Ajala, O.J., Oba, S.N., ... & Igwegbe, C.A. (2022). A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). *Process Safety and Environmental Protection*, 157, 37–58.
- [10] Jiang, C., Cheng, L., Li, C., & Zheng, L. (2022). A hydrochemical and multi-isotopic study of groundwater sulfate origin and contribution in the coal mining area. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 248, 114286.
- [11] Sánchez-España, J., Ilin, A. M., Yusta, I., van der Graaf, C. M., & Sánchez-Andrea, I. (2023). Fe (III) Biomineralization in the Surface Microlayer of Acid Mine Waters Catalyzed by Neustonic Fe (II)-Oxidizing Microorganisms. *Minerals*, 13(4), 508.
- [12] Ogden, D.D., & Trembly, J.P. (2017). Desalination of hypersaline brines via Joule-heating: Experimental investigations and comparison of results to existing models. *Desalination*, 424, 149–158.
- [13] Masjedi, M.R., Arfaeinia, H., Dobaradaran, S., Keshtkar, M., Soleimani, F., Novotny, T.E., & Torkshavand, Z. (2023). Post-consumption waterpipe tobacco waste as an unrecognized source of toxic metal (loid) s leachates into aquatic environments. *Science of The Total Environment*, 163207.
- [14] Shumilova, O., Tockner, K., Sukhodolov, A., Khilchevskiy, V., De Meester, L., Stepanenko, S., ... & Gleick, P. (2023). Impact of the Russia–Ukraine armed conflict on water resources and water infrastructure. *Nature Sustainability*, 1–9.
- [15] Hu, X., Yang, H., Tan, K., Hou, S., Cai, J., Yuan, X., ... & Yan, S. (2022). Treatment and recovery of iron from acid mine drainage: A pilot-scale study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106974.
- [16] Ye, S., Hohl, L., Charlafti, E., Jin, Z., & Kraume, M. (2023). Effect of temperature on mixing and separation of stirred liquid/liquid dispersions over a wide range of dispersed phase fractions. *Chemical Engineering Science*, 118676.
- [17] Sarker, S. K., Haque, N., Bhuiyan, M., Bruckard, W., & Pramanik, B. K. (2022). Recovery of strategically important critical minerals from mine tailings. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 107622.
- [18] Li, Z. H., Ni, G. W., Wang, J. L., Zhou, L., Yang, Q., Li, P. Z., ... & Bi, X. J. (2023). Fouling characteristic of reverse osmosis membrane for reclaimed water treatment operating under cold winter condition. *Desalination*, 549, 116309.
- [19] Ochedi, F.O., Liu, Y., & Hussain, A. (2020). A review on coal fly ash-based adsorbents for mercury and arsenic removal. *Journal of cleaner production*, 267, 122143.
- [20] Somerset, V., Petrik, L., & Iwuoha, E. (2005). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash filtrates into zeolites 2: Utilization in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(8), 1627–1636.
- [21] Manoylenko, D.A., Yelatontsev, D.O., & Hulyayev, V.M. (2022). Ekokhimichni problemy kompleks-snoyi utylizatsiyi vysokomineralizovanykh stichnykh vod ta zoly vynosu TES [Ecochemical problems of complex utilization of highly mineralized wastewater and TPP waste ash]. *Formation of innovative potential of world science: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the IV International Scientific and Theoretical Conference*, Tel Aviv, State of Israel: European Scientific Platform. 74-76. [in Ukrainian]
- [22] Umland, F., Yansen, A., Tirig, D., & Vyunsh, G. (1975). *Kompleksnyye soyedineniya a analitiche-skoy khimii. Teoriya i praktika primeneniya [Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of application]* Moskva: MIR [in Russian]
- [23] Akgül, M., & Karabakan, A. (2011). Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3), 157-164.

- [24] Abbas, Q., Yousaf, B., Ali, M.U., Munir, M. A. M., El-Naggar, A., Rinklebe, J., & Naushad, M. (2020). Transformation pathways and fate of engineered nanoparticles (ENPs) in distinct interactive environmental compartments: A review. *Environment international*, 138, 105646.
- [25] Uliana, A.A., Bui, N. T., Kamcev, J., Taylor, M.K., Urban, J.J., & Long, J.R. (2021). Ion-capture electrodialysis using multifunctional adsorptive membranes. *Science*, 372(6539), 296–299.
- [26] Álvarez-Ayuso, E. (2022). Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(20), 3720–3752.
- [27] Annaduzzaman, M., Rietveld, L.C., Hoque, B. A., & van Halem, D. (2022). Sequential Fe²⁺ oxidation to mitigate the inhibiting effect of phosphate and silicate on arsenic removal. *Groundwater for Sustainable Development*, 17, 100749.
- [28] Charykova, M.V., Krivovichev, V.G., Yakovenko, O.S., & Depmeier, W. (2011). Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: Part III: Eh-pH diagrams of the Me-As-H₂O systems (Me= Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 25° C. *Geology of Ore Deposits*, 53, 501–513.

Надійшла до редколегії 11.04.2023