



ПОЛИТЕХ

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

На правах рукописи

А. Чечевичкин

Чечевичкин Алексей Викторович

**Геоинженерные средства на основе природных цеолитов
для защиты природных сред**

1.6.21. Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный руководитель: **Масликов Владимир Иванович**, доктор технических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Ольшанская Любовь Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов.

Долбня Инна Валерьевна, кандидат технических наук, ведущий инженер-химик лаборатории методической поддержки пользователей, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова**», г. Белгород.

Защита состоится «26» ноября 2024 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета У.1.6.21.46 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, ул. Политехническая, д. 29, лит. А, к. 10, ГК-2, ауд. 411).

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://www.spbstu.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан «09» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета У.1.6.21.46,
кандидат технических наук, доцент



Чусов А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современные города оказывают отрицательное техногенное воздействие на окружающую среду. Поверхностные сточные воды (ПСВ) в процессе техногенеза интенсивно загрязняются различными формами тяжелых металлов (ТМ), опасными для человека и биоценозов водоемов, что делает крайне актуальными вопросы, связанные с очисткой этих вод и утилизацией отходов.

Очистка больших объемов ПСВ, при обязательном снижении концентраций ТМ в них на 1–2 порядка, не представляется возможной без использования недорогих, но эффективных материалов, обладающих свойствами геохимических барьеров (ГХБ), а также средств для их применения.

Перспективной основой для создания таких материалов являются клиноптилолитовые породы (КП-породы), относящиеся к природным цеолитам и обладающие свойствами сорбционного ГХБ, а также хорошими эксплуатационными характеристиками, доступностью на рынке и низкой ценой. Барьерные свойства их могут быть значительно усилены и расширены путем их химической модификации, а именно – получением модифицированных диоксидом марганца (MnO_2) КП-пород, обладающих свойствами комбинированного сорбционно-окислительного ГХБ.

Материалы и технические средства для их применения в системах очистки ПСВ (классифицируемые как искусственные ГХБ) относят к геоинженерным средствам для защиты водной среды.

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью как разработки доступных, простых и надежных в эксплуатации средств для геозащиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ на базе недорогих и высокоэффективных отечественных сорбционных материалов (СМ), так и разработки способа утилизации этих СМ после их использования.

Степень разработанности темы исследования. В работе использован опыт российских и зарубежных специалистов в области защиты природной среды.

Проблемами очистки ПСВ занимались: Швецов В.Н., Верещагина Л.М., Самонин В.В., Продоус О.А., Ким А.Н., Воронов Ю.В., Примин О.Г., Гогина Е.С., Стрелков А.И. и др. Исследованию свойств природных цеолитов посвящены работы Брека Д., Челищева Н.Ф., Овчаренко Г.И., Тарасевича Ю.И., в том числе при очистке

водных сред (Бочкарев Г.Р., Скитер Н.А.), а также для их геоэкологической защиты. (Никашина В.Л., Шершнева М.В.). Интерес представляет изучение возможностей использования отработанных после водоочистки КП-пород (Размахнин К.К., Руш Е.А.) в том числе как добавки в почвогрунты в агрокультуре (Куликова А.Х., Солдатов В.С.). Получению и применению MnO_2 -модифицированных материалов для очистки водных сред посвящены работы Баранчикова А.Е., Бойцовой О.В. и др., в том числе с использованием КП-пород (Тарасевич Ю.Н., Поляков В.Е., Челищев Н.Ф.).

Анализ научных публикаций свидетельствует о положительных результатах применения КП-пород и их модифицированных форм для очистки, однако данные о практическом их использовании для геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ малочисленны и несистематизированны. Решения по утилизации СМ на основе КП-пород, отработанных в процессе очистки ПСВ, мало проработаны.

Цель исследования – научное обоснование и разработка геоинженерных средств для защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ с использованием отечественных КП-пород с последующей безопасной их утилизацией.

Для достижения цели исследования необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить свойства КП-пород месторождений России и возможности их использования для создания средств геоинженерной защиты ПСВ от ТМ;
- исследовать возможности MnO_2 -модификации КП-пород и свойства модифицированных продуктов;
- разработать технологию получения СМ с улучшенными геозащитными свойствами на основе КП-пород;
- разработать технические средства для геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ путем применения СМ на основе КП-пород России;
- испытать разработанные технические средства и материалы при очистке ПСВ в лабораторных и натурных условиях;
- оценить возможность безопасной утилизации отработанных после водоочистки СМ на основе КП-пород при создании искусственных почвогрунтов.

Объект исследования – геоинженерные средства, конструкции и материалы на основе КП-пород.

Предмет исследования – свойства геоинженерных средств на основе КП-пород.

Научная новизна. Дополнены научные представления о геоэкологии в области создания искусственных ГХБ сорбционно-окислительного типа.

Предложен новый метод геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ.

Изучены особенности структуры и образования MnO_2 -фазы на поверхности КП-пород, позволившие дополнить теоретические представления в геоэкологии по механизмам работы ГХБ комбинированного действия.

Определена сорбционная емкость разработанных СМ по ионам ТМ (кадмия, меди, цинка, кобальта, марганца, свинца), позволившая оценить их геозащитную способность при очистке ПСВ.

Обоснована возможность безопасной утилизации СМ, отработанных после очистки ПСВ, в составе искусственных почвогрунтов.

Теоретическая значимость. Обоснована возможность создания эффективных искусственных ГХБ на основе КП-пород месторождений России и их MnO_2 -модифицированных форм для защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ.

Изучено строение и свойства γ - MnO_2 -фазы, образующейся на поверхности КП-пород при их модификации, и показана их связь с новыми геозащитными свойствами СМ.

Выявлено изменение структуры и состава отработанных клинотилолитовых пород в составе искусственных почвогрунтов под влиянием корневой системы растений.

Практическая значимость. Разработаны средства для геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ на основе КП-пород, которые позволяют осуществлять их высокоэффективную очистку.

Разработан и реализован промышленно-технологический подход к получению СМ заданного фракционного состава на основе КП-пород месторождений России, а также их MnO_2 -форм.

Предложен способ утилизации СМ на основе КП-пород, отработанных в процессах очистки ПСВ путем добавки их в искусственные почвогрунты.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.6.21. Геоэкология по областям исследования:

– 17. Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ.

– 24. Теория и методы геоэкологической оценки существующих и создаваемых технологий добычи и переработки полезных ископаемых природного и техногенного происхождения, инженерная защита экосистем, прогнозирования, предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды.

Методология и методы исследования. В основу работы был положен методический подход комплексного решения задачи геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ, для чего был использован комплекс современных методов определения состава и структуры материалов, а также проведения необходимых агрофизических испытаний.

В дополнение к ним использовались методики лабораторных и натурных испытаний СМ, определения состава водных сред, а также необходимые сорбционные, потенциометрические, фотометрические, атомно-абсорбционные и другие измерения и методы статической обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод комплексного использования СМ на основе КП-пород, позволяющий улучшить геоинженерную защиту природных сред.

2. Технология получения новых СМ на основе КП-пород месторождений России, позволяющая получать материалы, обладающие свойствами сорбционно-окислительного ГХБ, в том числе на основе их MnO_2 -модификации, приводящей к увеличению их прочности и сорбционной способности, а также к приобретению окислительно-каталитических свойств.

3. Технические средства для геоинженерной защиты, дающие возможность эффективно использовать СМ на основе КП-пород для глубокой очистки больших объемов ПСВ.

4. Метод безопасной утилизации СМ на основе КП-пород после очистки ПСВ путем добавки их в искусственные почвогрунты.

Степень достоверности результатов обеспечена использованием различных аттестованных приборов и методик, подтверждающих и дополняющих друг друга, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, сопоставимых с результатами исследований других авторов.

Апробация результатов. Результаты, изложенные в работе, обсуждались на международных и российских научных конференциях, в том числе на: II–Всероссийской конференции с международным участием «Новые подходы в химии и технологии минерального сырья» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.); Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию рождения Т.Г. Плаченова «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); Научной конференции, посвященной 186-й годовщине СПбГТИ (ТУ) (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); V– Научно-технической конференции с международным участием «Неделя науки – 2015» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); II – Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (г. Москва, г. Клязьма, 2015 г.), XIV – международной научно-практической конференции «Технологии очистки воды» («ТЕХНО-ВОД – 2023») – (г. Кисловодск, 2023 г.), а также на различных семинарах.

Внедрение в практику. Результаты исследований были использованы: при создании практического пособия «Проектирование и применение локальных очистных сооружений поверхностного стока на основе фильтров ФОПС» (2017), предназначенного для инженеров-проектировщиков и экологов, а также технических специалистов в области строительства и эксплуатации сооружений очистки ПСВ; в продукции, выпускаемой коммерческой организацией.

Личный вклад автора. Автором сформулирована цель и поставлены задачи исследования, обобщены литературные сведения, получены экспериментальные данные, разработана технология получения нового сорбционного материала, оценена его эффективность, разработана конструкция технических средств, проанализированы результаты исследований, написаны статьи, тезисы.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, в том числе: 3 в изданиях, включенных совместно

в перечень ВАК и наукометрическую базу Scopus; 1 в издании, включенном в перечень ВАК; 2 в изданиях, включенных в наукометрическую базу Scopus; 4 в изданиях, включенных в перечень РИНЦ; 6 в материалах конференций; а также получены 1 патент на изобретение и 6 патентов на полезные модели.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников, приложения. Основное содержание изложено на 153 страницах машинописного текста, включающих 47 рисунков, 22 таблицы, 8 приложений. Библиографический список содержит 250 наименований цитируемых работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор информации по структуре и свойствам КП-пород на территории России, а также по возможностям их применения в качестве искусственных ГХБ сорбционного типа для очистки водных сред. На территории России преобладают КП-породы, барьерные свойства которых могут быть значительно усилены и расширены путем модификации их поверхности химическими методами.

Схема возможных ГХБ на основе КП-пород для удаления ТМ из водных сред представлена на рисунке 1, разработанном автором.

Установлено, что наиболее перспективным направлением усиления барьерных свойств КП-пород является получение на их основе MnO_2 -модифицированных СМ, обладающих одновременно сорбционными свойствами КП и окислительно-каталитическими свойствами MnO_2 . Такие материалы, обладающие свойствами комплексного искусственного ГХБ, могут быть эффективно использованы для очистки загрязненных ТМ ПСВ.

Во **второй главе** описаны методы исследования, свойства изучавшихся КП-пород, а также результаты выбора наиболее эффективного способа улучшения их сорбционной способности.

В экспериментах использован комплекс стандартных методов оценки структурно-морфологических, механических и сорбционных свойств материалов в водных средах, а также современные инструментальные методы физико-химических исследований: элек-

тронная сканирующая микроскопия («Supra SSVP», ФПГ), термogrавиметрический и дифференциально-термический («Setys Evolution-175», Франция), рентгеноспектральный микрозондовый («X-taх», Великобритания) и рентгенофазовый («Дрон-4М», Россия) методы анализа.

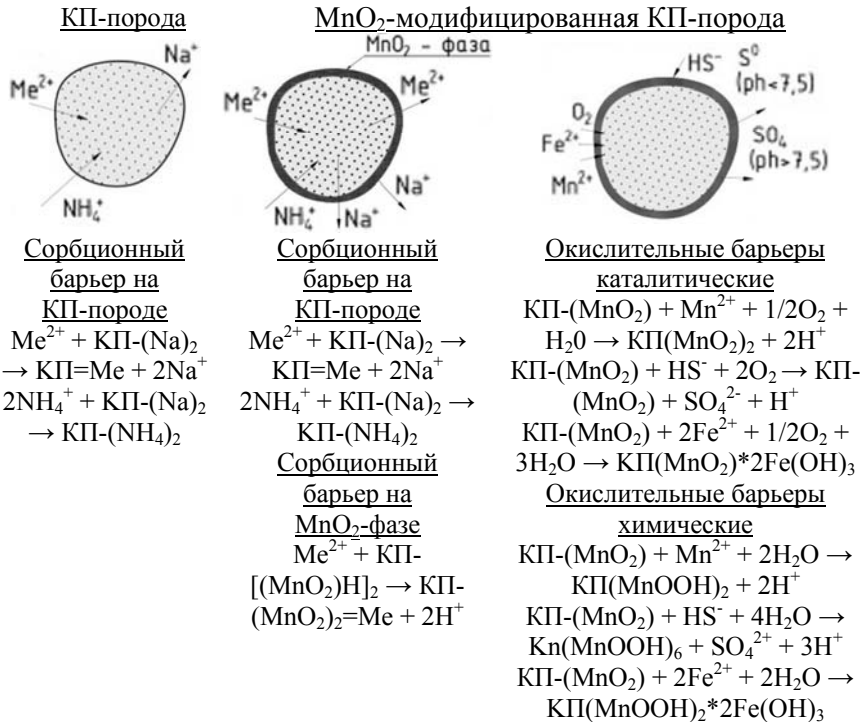


Рисунок 1 – Схема ГХБ основе КП-пород для ТМ в водных средах

Из значительного количества КП-пород различных месторождений России (исходя из максимальной механической и химической устойчивости, сорбционной способности и т.д.) были отобраны наиболее типичные (Бадинская (БАД), Чугуевская (ЧУГ), Шивыртуйская (ШИВ), Холинская (ХОЛ), а также Сокирницкая (СОК), для сравнения), которые и использовали в работе.

КП-породы условно можно разделить на высококремнистые, с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 5,19\text{--}5,50$, и низкокремнистые, где $\text{Si}/\text{Al} = 4,01\text{--}4,86$. Для первых (БАД, ЧУГ) характерна плотная сцементированная структура, высокая прочность при истирании, а для вторых

(СОК, ШИВ, ХОЛ) – рыхлая структура и более низкие значения прочности.

Третья глава посвящена разработке технологии получения СМ на основе КП-пород и их MnO_2 -форм (блок-схема представлена на рисунке 2, состоящая из известных стадий, объединенных автором в оптимальную совокупность), которая состояла из трех основных этапов (подготовка исходного сырья, отработка условий гетерогенного синтеза MnO_2 -фазы, опытно-промышленная реализация).

Подготовка исходных КП-пород заключается в дроблении последовательно на щековой и валковой дробилках с отсевом товарных фракций 1,2–5,0 мм (для использования в сорбционных колоннах) и 0,25–1,20 мм (для использования в скорых фильтрах). Суммарный выход товарных фракций (0,25–5,00 мм) составил для различных типов КО-пород 83,4–90,3 % масс.



Установлено, что из основных способов модификации КП-пород (обработка кислотами и щелочами, термообработка) только обработка раствором NaCl увеличивала сорбционную способность по иону Mn^{2+} , что позволило получать СМ с высоким содержанием сорбционно-активной γ - MnO_2 -фазы через их Mn^{2+} -сорбционные предшественники.

Условия проведения разработанного технологического процесса были оптимизированы по концентрациям растворов, времени обработки ими КП-пород, значениям рН и соотношения твердой и жидкой фаз, а также температуры, что защи-

Рисунок 2 – Блок-схема технологии получения СМ на основе КП-пород

щено патентом РФ 2676977 (Способ получения фильтрующего материала для очистки вод от марганца и сероводорода).

Технология MnO_2 -модификации КП-пород (рисунок 2) состоит из следующих стадий: получения Na^+ -формы подготовленных и отмытых от пыли товарных фракций КП-породы; получения Mn^{2+} -формы КП-породы из Na^+ -формы путем ионного обмена; получения MnO_2 -формы КП-породы путем обработки Mn^{2+} -форм раствором KMnO_4 ; получения готового продукта путем удаления избытка иона Mn^{2+} из MnO_2 -формы ионным обменом и его сушки.

Разработанная технология была практически реализована в виде опытно-производственной установки, на которой был осуществлен выпуск товарной партии фракций КП-пород (0,25–5,0 мм) в количестве 2000 кг, а также их MnO_2 -форм в количестве 900 кг, использовавшихся в дальнейшем для научных исследований.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований состава и структурно-морфологических, а также прочностных и сорбционных свойств СМ на основе КП-пород и их MnO_2 -форм.

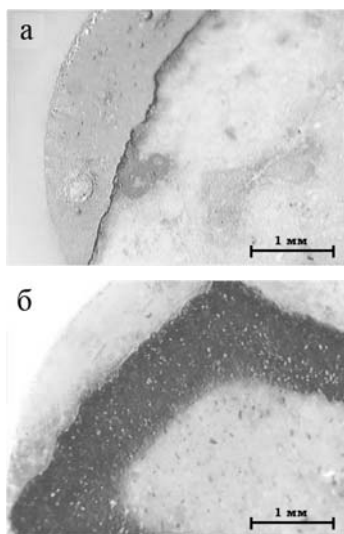


Рисунок 3 – Расположение γ - MnO_2 -фазы по сечению частиц: высококремнистой (а) и низкокремнистой (б) КП-породы

Установлено, что MnO_2 -фаза во всех образцах СМ, полученных по разработанной технологии, представляет из себя наиболее гидратированную ее разновидность – γ - MnO_2 (рамсделит), практически без примеси фаз других оксидов марганца. Микрофотографирование шлифов образцов в отраженном свете показало, что образование γ - MnO_2 -фазы на поверхности частиц КП-пород (рисунок 3) у высококремнистых образцов происходит в небольшом по толщине (12–50 мкм) слое, с высокой ее концентрацией (22,6–27,1 % масс.), а у низкокремнистых образцов – в слое значительной толщины (800–1100 мкм), с малой концентрацией (2,7–3,6 % масс.).

Электронно-микроскопический анализ показал, что γ - MnO_2 -фаза, располагаясь на внешней поверхности частиц высококремнистых КП-пород, со-

стоит из большого числа цилиндров (стержней) диаметром 30–40 нм, спаянных между собой в гирляндоподобные структуры, образующие сплошной макропористый слой войлокоподобного строения (рисунок 4). γ - MnO_2 -фаза в структуре низкокремнистых КП-пород, распространялась в глубь зерна на значительную толщину, имеет островково-глобулярное строение, находится внутри транспортных макропор и образована единичными глобулами или их агрегатами размером 50–200 нм.

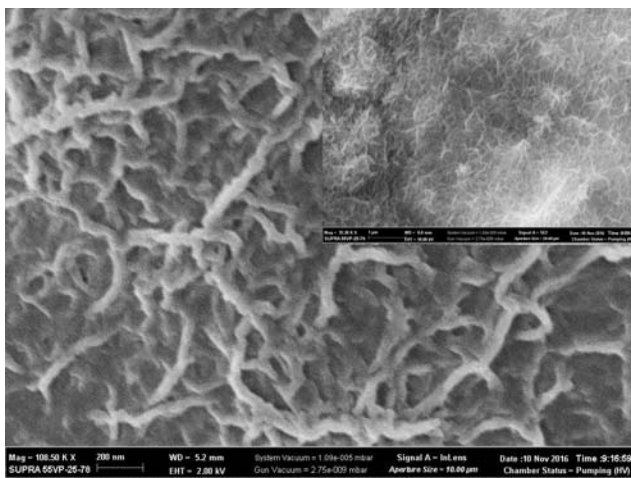


Рисунок 4 – Морфология γ - MnO_2 -фазы на внешней поверхности частиц высококремнистых КП-породы при увеличении (получено совместно с Боричевой И. К., 2017 г.)

Обнаружено, что на процесс образования γ - MnO_2 -фазы на поверхности частиц КП-пород определяющее влияние оказывает их пористая структура и диффузионный транспорт ионов Mn^{2+} , K^+ и MnO_4^- в ней. Установлено, что максимальный выход γ - MnO_2 -фазы наблюдается при 80 ± 5 °С.

Для всех КП-пород MnO_2 -модификация приводит к улучшению эксплуатационных характеристик: увеличению прочности при истирании и уменьшению измельчаемости (таблица 1), а также увеличению сорбционной емкости по различным катионам (таблица 2).

Каталитическая активность (определявшаяся как константа скорости K (мин^{-1}) в реакции разложения H_2O_2) для всех MnO_2 -модифицированных КП-пород на 3 порядка выше чем для исходных (немодифицированных) КП-пород (таблица 3).

Таблица 1 – Показатели прочности при истирании и измельчаемости КП-пород до и после их MnO_2 -модификации

КП-породы									
БАД		СОК		ЧУГ		ШИВ		ХОЛ	
Исх.	Мод.	Исх.	Мод.	Исх.	Мод.	Исх.	Мод.	Исх.	Мод.
Прочность при истирании (% масс.) ГОСТ 16188–70									
99,7	99,9	95,4	98,2	95,3	99,9	92,0	93,9	93,5	95,7
Измельчаемость (% масс.) ГОСТ Р 51641									
0,3	0,1	1,2	0,5	3,5	0,8	4,1	2,5	3,2	2,6

Исх. – исходная КП-порода; Мод. – MnO_2 -модифицированная;
БАД – Бадинское месторождение; СОК – Сокирницкое; ЧУГ – Чугуевское; ШИВ – Шивыртуйское; ХОЛ – Холинское.

Таблица 2 – Сорбционная емкость (А, мг/г) КП-пород и их MnO_2 -форм по различным катионам

КП-породы	Форма	Катионы					
		NH_4^+	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}
БАД	Исх.	4,2	2,5	4,5	1,8	2,3	1,6
	Мод.	5,1	5,8	6,9	4,3	5,4	5,0
СОК	Исх.	5,1	2,8	4,7	1,4	2,9	1,2
	Мод.	8,4	5,1	6,1	2,8	5,3	4,8
ЧУГ	Исх.	4,5	3,1	5,1	2,0	2,6	4,8
	Мод.	8,7	6,1	8,1	4,7	5,8	5,7
ШИВ	Исх.	3,2	2,7	3,8	1,7	2,7	1,7
	Мод.	9,4	5,2	7,1	3,4	5,4	6,2
ХОЛ	Исх.	4,6	3,7	5,4	2,3	2,8	1,7
	Мод.	10,3	5,7	6,9	3,2	5,1	5,9

Условия: $\text{C}_{\text{иона}}^0 = 100 \pm 5 \text{ мг/дм}^3$; $t^0 = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Таблица 3 – Сравнение значений констант скорости К (мин^{-1}) реакции разложения перекиси водорода различными MnO_2 -содержащими материалами

	Коммерческие MnO ₂ -материалы			MnO ₂ -модифицированные КП-породы				
Форма	«МЖФ»	«Birm»	«Pirolox»	БАД	СОК	ЧУГ	ШИВ	ХОЛ
Исх.	-	-	-	< 0,00003				
Мод.	0,003	0,059	0,091	0,010	0,008	0,013	0,025	0,016

Условия: $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 75 \pm 5 \text{ г/дм}^3$; $t^0 = 20 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Пятая глава посвящена изучению процессов сорбционной очистки ПСВ от ТМ материалами на основе КП-пород и их MnO_2 -модифицированных форм, а также разработке технических средств для их реализации.

Разработаны конструктивные решения для реализации этого подхода (рисунок 5) в виде компактных фильтров-картриджей (фильтропатронов) для КП-пород (Патент РФ 151523) и для MnO_2 -КП-пород (Патент РФ 157322), размещаемых внутри канализационных колодцев при помощи опорных колец (Патенты РФ 150047, 151186 и 185171) в виде установок (Патент РФ 150523).

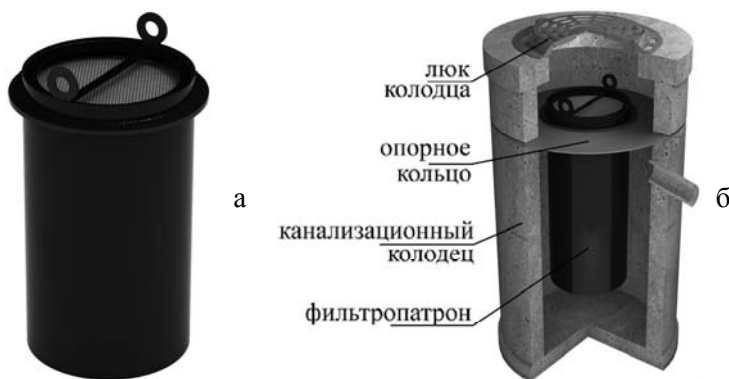


Рисунок 5 – Внешний вид фильтропатрона (а) и способ его размещения в канализационном колодце (б)

Исследования проводили комплексно, используя лабораторно-стендовые испытания СМ в промышленных фильтропатронах на модельных растворах и натурные испытания на ПСВ с реальных территорий.

Лабораторно-стендовые испытания проводили на специально разработанном стенде с использованием реальных фильтропатронов с производительностью $2,0 \pm 0,1 \text{ м}^3/\text{час}$ диаметром 0,5 м и высотой 0,9–1,8 м, используя модельные растворы иона Mn^{2+} ($C_0^{\text{Mn}^{2+}} = 100 \pm 5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$).

Установлено, что сорбционная очистка модельных растворов от растворенных форм ТМ (на примере иона Mn^{2+}), осуществляющаяся в прерывистом режиме (что происходит в реальных условиях при периодических дождях), позволяет увеличить динамическую

сорбционную емкость фильтропатронов в 1,8–2,0 раза (рисунок 6) по сравнению с непрерывным режимом.

Были определены условия применения средств на основе КП-пород (по параметрам: фракционный состав, пропускная способность, высота слоя СМ, гидравлические условия работы фильтропатронов в колодцах), которые использовались при составлении пособия по проектированию локальных очистных сооружений ПСВ.

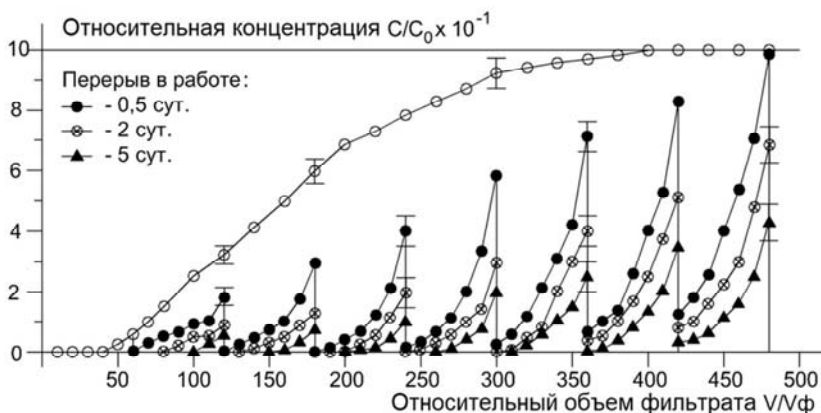


Рисунок 6 – Выходные кривые сорбции иона Mn^{2+} на фильтропатроне с загрузкой из КП-породы в непрерывном (-o-) и прерывистом режиме ($C_0 = 100 \pm 5 \text{ мг/дм}^3$)

В натурных исследованиях ПСВ с реальной селитебной территории (объект I) был испытан (время испытаний 18 месяцев) фильтропатрон с загрузкой из КП-породы, который показал эффективность очистки: по железу общему – 99,6–78,4 % масс., по марганцу – 99,5–95,4 % масс., по алюминию – 99,8–98,0 % масс., по цинку 93,1–95,5 % масс., по свинцу – 99,7–76,7 % масс., по кадмию – 95,0–88,0 % масс. (рисунок 7).

Очистка реальных ПСВ с другой территории (объект II) на фильтропатроне с загрузкой из КП-породы показала эффективность: по железу общему – до 93,2 % масс., по марганцу – до 75,8 % масс., алюминию – до 93,0 % масс., цинку – до 86,3 % масс., меди – до 90,6 % масс.. При использовании MnO_2 -модифицированной КП-породы было выявлено увеличение степени очистки по железу – до 95,2 % масс. и марганцу – до 98,4 % масс.

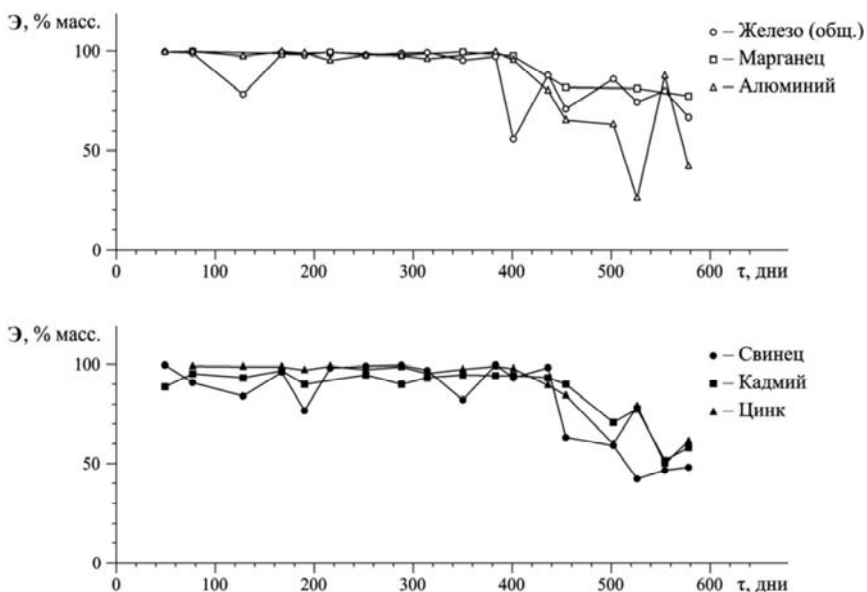


Рисунок 7 – Изменение эффективности очистки реального ПСВ от ТМ во времени, для объекта I

Глава 6 посвящена разработке подхода к утилизации отработанных после водоочистки материалов на основе КП-пород в агрокультуре в составе искусственных почвогрунтов.

Материалы на основе КП-пород после их использования при очистке ПСВ с селитебных территорий накапливают ТМ в количествах, не превышающих предельно-допустимые концентрации этих ТМ в почвах и осадках сточных вод (Таблица 4), кроме марганца, изначально внесенного в виде MnO_2 -фазы. При внесении отработанных КП-пород в искусственные почвогрунты в количествах не более 20 % об. содержание ТМ в этих ПГ будет гарантировано ниже ПДК.

Методом фитотестирования установлено, что добавки отработанных КП-пород в почвогрунты в количестве до 20 % об. не влияют на всхожесть семян тест-культуры (редис) и оказывают стимулирующее действие на развитие ее корневой системы. Накопление ТМ в побегах и корнеплодах даже в случае внесения высоких количеств отработанных материалов в почвогрунты (40 % об.) происходит незначительно (таблица 5).

Таблица 4 – Содержание (мг/кг) ТМ в отработанных после водоочистки материалах на основе КП-пород

Материалы	КП-породы		MnO ₂ -КП-породы		ПДК	
	Исх.	Отр.	Исх.	Отр.	Почва	ОСВ
Fe	4740	9900	3980	13670	–	–
Mn	465	510	2790	2560	1500	–
Zn	49	80	19	74	55–220	220
Ni	12	20	3	15	20–80	–
Pb	21	28	12	26	32–130	130
Cd	0,24	0,30	0,11	0,18	0,5–2,0	2,0

Отр. – отработанные после водоочистки;

ОСВ – осадок сточных вод (по ГОСТ 54651).

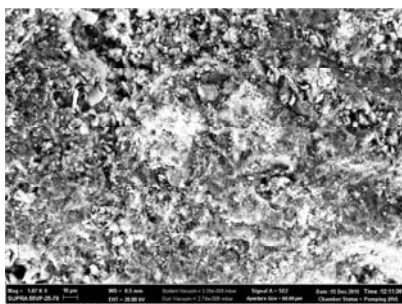
Таблица 5 – Содержание (мг/кг) ТМ в сырой биомассе редиса при добавке отработанных КП-породы и ее MnO₂-формы в почвогрунты (в количестве 40 % об.)

Добавки в ПГ			ТМ, мг/кг						
			Fe	Mn	Pb	Cd	Zn	Ni	
КП-порода	Поб.	ПГ ₁ + КП	18,6	19,4	0,24	0,20	17,2	1,42	
		ПГ ₁	3,3	2,5	0,08	0,03	1,4	0,06	
	Кор.	ПГ ₁ + КП	25,3	23,4	0,38	0,25	21,9	0,31	
		ПГ ₁	6,3	7,6	0,21	0,03	4,7	0,11	
MnO ₂ -КП-порода	Поб.	ПГ ₂ + MnO ₂ -КП	13,1	10,3	0,16	0,05	15,8	0,11	
		ПГ ₂	4,2	3,1	0,13	0,01	0,6	0,01	
	Кор.	ПГ ₂ + MnO ₂ -КП	18,8	16,2	0,18	0,07	17,8	0,24	
		ПГ ₂	8,9	8,1	0,12	0,01	0,8	0,02	
Нормативы	Сочные корма		Поб.	100	—	5	0,3	50	3
			Кор.	100	—	5	0,3	100	3

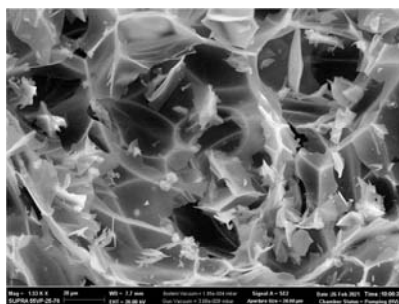
Поб. – побеги; Кор. – корнеплоды. Почвогрунты на основе: дерново-подзолистого суглинки (ПГ₁) дерново-подзолистой супеси (ПГ₂).

В условиях, моделирующих засушливый период, растения тест-культуры, при наличии в почвогрунтах отработанных КП-пород, не погибают (поглощая воду из пористой структуры КП), а их корневая система становится более разветвленной и связанной с зернами КП-породы.

Обнаружено, что корневая система растений усваивает элементы КП-пород (K, Ca, Mg, Al, Si). На рисунке 8 представлена структура отработанной КП-породы после ее длительного контакта с корневой системой растения *Chlorophytum comosum* Thunb. Растение использовало 4 / 5 массы внесенной КП-породы, при этом мало потребляя Fe и Mn (таблица 6), что приводит к их накоплению в остатках породы.



а



б

Рисунок 8 – Сравнение структуры КП-породы до (а) и после (б) длительного контакта с корневой системой растения (получено совместно с Боричевой И. К., 2017 г.)

Таблица 6 – Состав (% масс.) КП-породы при контакте ее с корневой системой растения

Оксиды	Состав		Изменение состава, %
	до конт.	после конт.	
SiO ₂	77,78	76,78	–1,3
Al ₂ O ₃	12,27	11,67	–4,9
TiO ₂	0,21	0,20	–4,8
MgO	0,56	0,38	–32
CaO	1,22	1,74	+43
Na ₂ O	0,13	0,70	+438
K ₂ O	6,71	3,73	–44
Fe ₂ O ₃	1,03	4,54	+351
MnO ₂	0,05	0,25	+400
Si / Al	5,58	5,79	+3,8

Следовательно, отработанные СМ на основе КП-пород могут использоваться в качестве источника микроэлементов для питания растений.

Накопление Fe и Mn в отработанных КП-породах при внесении их в почвогрунтах будет способствовать появлению в почвах локальных концентрированных Fe/Mn-образований (типа почвенных ортштейнов), на которых возможна дополнительная локализация ТМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обоснована возможность применения доступных КП-пород месторождений России для защиты природной среды.

1. Изучены свойства (пористая структура, фазовый и химический состав, морфология поверхности, а также сорбционные и каталитические свойства) КП-пород доступных месторождений России и возможности их использования для геоинженерной защиты ПСВ от ТМ.

2. Исследованы возможности MnO_2 -модификации КП-пород, позволившие создать новые материалы с увеличенной очищающей способностью по ТМ (свинцу – на 57–97 %, кадмию – 30–80 %, меди – 39–139 %, цинку – 82–135 %, кобальту 213–300 % масс.) и свойствами комплексного (сорбционно-окислительного) ГХБ.

3. Разработана технология получения СМ на основе КП-пород, которая не требует сложного оборудования и не имеет вредных выбросов, а создаваемые на ее основе материалы являются важными импортозамещающими продуктами.

4. Разработаны технические средства для геоинженерной защиты природной среды от загрязненных ТМ ПСВ, состоящие из размещаемых в фильтропатронах СМ на основе КП-пород и элементов обустройства канализационных колодцев, защищенные патентами России.

5. Испытаны технические средства в натуральных условиях на реальных ПСВ, загрязненных ТМ, в результате показавшие высокую эффективность удаления ТМ (более 75 % масс.) в течение 1 года непрерывной работы.

6. Проведена оценка возможности утилизации СМ на основе КП-пород отработанных в процессе очистки ПСВ в составе искусственных почвогрунтов, которая показала, что их добавка до 20 % об. в почвы стимулирует развитие корневой системы растений (при низком накоплении ТМ), а также повышает влагоудерживающую способность.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, включенных совместно в перечень ВАК и наукометрическую базу Scopus:

1. Федоров М. П. Универсальный стенд для натуральных испытаний фильтров ФОПС. Тяжелые металлы / М. П. Федоров, В. Н.

Чечевичкин, М. А. Тряскин, **А. В. Чечевичкин**, Л. А. Якунин // Журнал «Экология и промышленность России». – 2023. – Том 27, № 1. – С. 4–11.

2. Масликов В. И. Утилизация отработанных цеолитовых сорбентов очистки поверхностных сточных вод в составе искусственных почвогрунтов / В. И. Масликов, **А. В. Чечевичкин**, В. Н. Чечевичкин, Л. А. Якунин // Журнал «Экология и промышленность России». – 2022. – Том 26, № 6. – С. 16–21.

3. Федоров М. П. Применение отработанных сорбентов очистки поверхностных сточных вод для интенсификации роста растений / М. П. Федоров, В. И. Масликов, **А. В. Чечевичкин**, В. Н. Чечевичкин, Л. А. Якунин // Журнал «Экология и промышленность России». – 2021. – Том 25, № 7. – С. 26–31.

Публикации в изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Глухов В. В. Текущее состояние сооружений очистки поверхностного стока КАД Санкт-Петербурга и возможности их модернизации / В. В. Глухов, М. А. Греков, Г. Л. Козинец, В. Н. Чечевичкин, **А. В. Чечевичкин**, Л. А. Якунин // Журнал «Экология урбанизированных территорий». – 2020. – № 4. – С. 41–52.

Публикации в изданиях, включенных в наукометрическую базу Scopus:

1. Chechevichkin A. V. Liquid-phase MnO_2 -modification of clinoptilolite / **A. V. Chechevichkin**, V. V. Samonin, // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Volume 90, Release 1. – P. 15–21.

2. Samonin V. V. Specific features of the absorption of divalent manganese ions from aqueous solutions by zeolites / V. V. Samonin, **A. V. Chechevichkin** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Volume 86, Release 11. – P. 1676–1681.

Публикации в изданиях, включенных в перечень РИНЦ:

1. Чечевичкин А. В. Проектирование и применение локальных очистных сооружений поверхностного стока на основе фильтров ФОПС / **А. В. Чечевичкин** – СПб. : Изд-во «Любавич», 2017. – 176 с.

2. Греков М. А. Опыт всесезонной эксплуатации фильтра ФОПС с природным цеолитом при очистке поверхностного стока с техногенно нагруженной территории / М. А. Греков, С. В. Елагин, А. И. Клоков, Л. В. Леонов, М. А. Тряскин, **А. В. Чечевичкин**, Л. А. Якунин // Журнал «Водоснабжение и санитарная техника». – 2024. – № 1. – С. 44–51.

3. Кораблев В. В. Структура и морфологические свойства криноптилолита модифицированного диоксидом марганца / В. В. Кораблев, **А. В. Чечевичкин**, И. К. Боричева, В. В. Самонин // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2017. – № 10 (1). – С. 100–107.

4. Чечевичкин А. В. Оптимизация технологических параметров процесса измельчения клиноптилолитовых пород при получении сорбционно-каталитических материалов / **А. В. Чечевичкин**, В. В. Самонин // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2016. – № 32. – С. 105–108.

Публикации в других изданиях:

1. Чечевичкин А. В. Опыт очистки сильнозагрязненных поверхностных сточных вод сложного состава с применением фильтров ФОПС / **А. В. Чечевичкин**, Л. А. Якунин // Технологии очистки воды «ТЕХНОВОД-2023» : материалы XIV Международной научно-практической конференции, Кисловодск, 18–21 апреля 2023 г. – Новочеркасск, 2023. – С. 341–346.

2. Чечевичкин А. В. Оптимизация условий синтеза MnO_2 -фазы на поверхности клиноптилолита / **А. В. Чечевичкин**, В. В. Самонин // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности : материалы II Всероссийской конференции, Москва – Клязьма, 13–17 апреля 2015 г. – Москва, 2015. – С. 88.

3. Чечевичкин А. В. Изучение топологии образования MnO_2 -фазы в пористой структуре клиноптилолита при его химической модификации / **А. В. Чечевичкин**, В. В. Самонин // Неделя науки – 2015 : материалы V научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 25–27 марта 2015 г. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 217.

4. Чечевичкин А. В. Изучение процесса кислотной обработки MnO_2 -модифицированных клиноптилолитов / **А. В. Чечевичкин**, В. В. Самонин // Научная конференция посвященная 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) : материалы научной конференции, Санкт-Петербург, 2–3 декабря 2014 г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 237.

5. Чечевичкин А. В. Структура и свойства природных цеолитов России / **А. В. Чечевичкин**, В. В. Самонин // Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции : материалы Всероссийской конференции, Санкт-Петербург, 16–20 июля 2014 г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 19.

6. Самонин В. В. Структура и свойства MnO_2 -модифицированного клиноптилолита / В. В. Самонин, **А. В. Чечевичкин** // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Часть 2 : материалы 2-й Российской конференции, Апатиты, 03–06 июня 2013 г. – Апатиты, 2013. – С. 82.

Патенты:

1. Патент на изобретение № 2676977 РФ, МПК B01D39/06 (2006.01), B01J20/18 (2006.01), B01J20/06 (2006.01), B01J20/32 (2006.01). Способ получения фильтрующего материала для очистки вод от марганца и гидросульфид-иона : № 2018108351: заявлено 06.03.2018: опубликовано 14.01.2019 / **Чечевичкин А. В.**; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 20 с.

2. Патент на полезную модель № 157322 РФ, МПК B01D27/02 (2006.01). Фильтрующий патрон : № 2015131155: заявлено 27.07.2015: опубликовано 27.11.2015 / **Чечевичкин А. В.**, Чечевичкин В. Н.; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 9 с.: схема.

3. Патент на полезную модель № 151523 РФ, МПК B01D27/02 (2006.01), C02F1/28 (2006.01). Фильтрующий патрон : № 20141393501: заявлено 29.09.2014: опубликовано 10.04.2015 / **Чечевичкин А. В.**, Чечевичкин В. Н.; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 10 с.: схема.

4. Патент на полезную модель № 150047 РФ, МПК E03F5/14 (2006.01). Устройство для размещения фильтрующего патрона : № 2014138651: заявлено 24.09.2014: опубликовано 27.01.2015 / **Чечевичкин А. В.**; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 7 с.: схема.

5. Патент на полезную модель № 151186 РФ, МПК E03F5/14 (2006.01). Устройство для размещения фильтрующего патрона : № 2014138591: заявлено 22.09.2014: опубликовано 27.03.2015 / **Чечевичкин А. В.**; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 13 с.: схема.

6. Патент на полезную модель № 185171 РФ, МПК B01D27/00 (2006.01), E03F5/14 (2006.01). Устройство для размещения фильтрующего патрона : № 2018133037: заявлено 17.09.2018: опубликовано 23.11.2018 / **Чечевичкин А. В.**; патентообладатель: Чечевичкин А. В. 9 с.: схема.

7. Патент на полезную модель № 150523 РФ, МПК C02F1/28 (2006.01). Установка для очистки сточной воды : № 2014129475: заявлено 17.07.2014: опубликовано 20.02.2015/ **Чечевичкин А. В.**, Чечевичкин В. Н.; патентообладатель: Чечевичкин А.В. 11 с.: схема.