

Оценка возможности использования карбонатного шлама для очистки карстового озера Большое Голубое

© 2022. Л. А. Николаева, д. т. н., профессор,

Р. Я. Исхакова, к. т. н., ст. преподаватель,

Казанский государственный энергетический университет,

420066, Россия, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51,

e-mail: lartisanik16@mail.ru, imreginaiskh@gmail.com

В статье предложена технология очистки озера Большое Голубое (Российская Федерация, Республика Татарстан) карбонатным шламом – отходом водоподготовки, образующимся на тепловых электрических станциях. Озеро Большое Голубое претерпело сильное антропогенное воздействие при проведении гидротехнических мероприятий, в результате чего были уничтожены места обитания представителей водной растительности и бентоса, а также произошло изменение химического состава воды. Поверхностное внесение отхода теплоэнергетики (щелочного карбонатного шлама) в озеро позволит изменить химический состав воды путём нейтрализации закисленных вод озера, что повлечёт за собой восстановление естественной флоры и фауны водоёма. Установлена сорбционная способность шлама по отношению к различным примесям, которая позволяет повышать эффективность естественной биологической очистки водоёма от органических веществ, а также интенсифицировать самовосстанавливающую способность озера, увеличивать pH и общую жёсткость природных вод.

Ключевые слова: очистка природных вод, карбонатный шлам, подщелачивание водоёмов, сорбционный материал, известковый материал.

The use of carbonate sludge for cleaning karst Lake Bol'shoye Goluboye

© 2022. L. A. Nikolaeva ORCID: 0000-0002-7200-2318[†]

R. Ya. Iskhakova ORCID: 0000-0003-0339-9849[†]

Kazan State Power Engineering University,

51, Krasnoselskaya St., Kazan, Russia, 420066,

e-mail: lartisanik16@mail.ru, imreginaiskh@gmail.com

The technology for cleaning Lake Bol'shoye Goluboye (Russian Federation, Republic of Tatarstan) with carbonate sludge, a waste of water treatment generated at thermal power plants is proposed. Inadequate water works, that are held on Lake Bol'shoye Goluboye had a strong anthropogenic impact. The destruction of habitats and representatives of aquatic vegetation and benthic organisms themselves, as well as a change in the chemical composition of water are the consequences of the negative impact. The article presents experimental results of Bol'shoye Goluboye lake's waters in the values changings of total hardness, permanganate oxidizability, concentration of sulfates, iron, pH value, five days biological oxygen demand (BOD₅) over 20 years. The surface introduction of carbonate sludge into the lake's water will allow changing the chemical composition of the water by neutralizing the acidified waters of the lake. It will entail the restoration of the natural flora and fauna of the lake's waters. The sorption capacity of the sludge with respect to various impurities was also established. It allows to increase the efficiency of the natural biological treatment and the adsorption cleaning of the lake from the content of organic matter, as well as increase the self-healing ability of the lake, increase the pH and general hardness of natural waters.

The article presents a toxicological assessment of waters containing carbonate sludge on the basis of water quality express control for acute lethal toxicity of the fish species *Poecillia reticulata* Pet. and crustaceans *Daphnia magna* Str. Based on the results of the conducted biotesting, it was found that the water extract of the sludge does not have an acute toxic effect on fish and crustaceans of these species. The sludge is proposed to be introduced into the lake by surface application using two-disc spreaders. According to the results of the studies, the prevented environmental damage to the reservoir of Lake Bol'shoye Goluboye will amount to 390.6 thousand rubles/year.

Keywords: purification of natural waters, carbonate sludge, alkalization of waters, sorption material, calcareous material.

В настоящее время в Российской Федерации (РФ) остро стоит проблема acidification водоёмов. Причинами данного явления являются: атмосферное образование кислотообразующих соединений серы и азота; вымывание соединений серы из пород и отвалов горных выработок (в основном пиритов), которое приводит к накоплению сульфатов в поверхностном стоке и в воде озёр в количествах, превышающих атмосферное поступление, и в конечном счёте приводит к значительному снижению уровня pH воды даже в высокоминерализованных водоёмах. Значительное антропогенное воздействие оказывает нерациональное землепользование, а именно, интенсивные вырубки, уничтожение растительного покрова и т. п.

В работе представлены результаты изучения озера Большое Голубое, находящегося в Республике Татарстан, у населённого пункта Щербаково. Озеро Большое Голубое является старично-карстовым водоёмом сложной удлиненной формы [1]. В 2014 г. озеро претерпело сильное антропогенное воздействие в результате гидротехнических мероприятий, в ходе которых произошли разрушение подпорной плотины и значительное снижение уровня воды в озере. Последствия негативного воздействия на водоём выражаются в уничтожении мест обитания представителей водной растительности и бентоса, а также изменении химического состава воды. В прибрежной зоне оз. Большое Голубое отмечается нерегулярный выпас скота с биогенной нагрузкой около 126 кг азота/год и 13 кг фосфора/год [2]. В настоящее время озеро активно используется для рекреационных целей, в связи с чем в водоёме оказывается большое количество бытовых отходов и мусора. Всё это приводит к антропогенному загрязнению и значительной acidification водного объекта.

Одним из эффективных методов, применяемых для «оздоровления» закисленных водоёмов, является химическая нейтрализация водных объектов путём внесения известковых материалов [3]. Этот метод позволяет проводить нейтрализацию водных сред для поддержания и восстановления естественной флоры и фауны и повышать уровень pH выше 6 единиц для обеспечения отдельных видов водопользования (водоснабжение, рекреация, рыбная ловля). Для этих целей могут быть использованы: карбонат кальция (CaCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), кальцинированная сода (Na_2CO_3), оливин (Mg_2SiO_4), гашёная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [3].

Одним из эффективных методов очистки природных и сточных вод от антропогенных примесей является сорбционная очистка, которая в настоящее время имеет широкое применение как в РФ, так и за рубежом. Для её проведения традиционно используются активированные угли [4–6], модифицированные бентониты [7] и наноматериалы на основе диатомита [8]. Особый интерес представляют материалы, являющиеся отходами производства, в связи с их доступностью. Кроме того, использование отходов производства в качестве вторичных материальных ресурсов снижает антропогенное воздействие на окружающую среду. Примером таких материалов является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве, а также пористые керамические материалы на основе красного шлама [9, 10].

На тепловых электрических станциях (ТЭС) на стадии предварительной очистки воды в процессе снижения окисляемости, жёсткости, кремнесодержания и взвешенных веществ образуется шлам, который является многотоннажным отходом и складывается на шламоотвалах в течение десятилетий. В связи с этим на ТЭС проводятся изыскания различных возможных путей утилизации карбонатного шлама.

Целью работы является оценка возможности использования шлама химической водоподготовки ТЭС в качестве сорбционного и известкового материала для подщелачивания и повышения эффективности биологической очистки воды оз. Большое Голубое.

Объекты и методы исследования

Озеро Большое Голубое расположено в тыловой части пойменной террасы р. Казанки. Площадь озера составляет 4,60 га, объём воды – 59,8 тыс. м³. Питание озера происходит за счёт разгрузки глубокозалегающих водоносных горизонтов пермской системы через две карстовые воронки.

До 2014 г. озеро имело хорошо выраженный пояс водно-болотной растительности. По химическому составу воды в озере характеризовались как сульфатно-кальциевые с минерализацией около 2,2–2,5 г/л [1]. В настоящее время для оз. Большое Голубое наблюдаются признаки заболачивания берегов вследствие эвтрофирования водоёма.

По результатам обследования оз. Большое Голубое в 2014 г. было обнаружено 14 видов

макрофитов, относящихся к 10 семействам. Преобладали семейства Lemnaceae – Рясковые и Potamogetonaceae – Рдестовые. Для сравнения, в 1998–2002 гг. в озере был обнаружен 31 вид из 18 семейств, преобладали виды из семейств Амблистегиевые мхи (Amblystegiaceae), Рдестовые (Potamogetonaceae), Рясковые (Lemnaceae) и Бурачниковые (Borraginaceae) [2]. Таким образом, за период с 2002 по 2014 гг. отмечено значительно уменьшение видового богатства макрофитов. В 2014 г. из видового состава исчезли 2 вида водных растений: уруть колосистая (*Myrophyllum spicatum* L.) и шелковник завитой (*Batrachium circinatum* (Sibth.) Spach.).

Спуск воды и частичное высыхание оз. Большое Голубое при реконструкции плотины в 2014 г. привели к исчезновению редких видов, уменьшению зарослей зелёных мхов и массовому развитию зелёных водорослей рода *Cladophora*.

В ходе выполнения исследования проведён химический анализ проб воды из оз. Большое Голубое по основным показателям качества воды, а также проведено их сравнение с показателями, полученными в 1998 и 2014 гг. Для этого были отобраны пробы воды из оз. Большое Голубое в летний период 2019 г. на 3 участках озера на расстоянии 4–5 м от берега. Глубина отбора проб составляла 2 м. В отобранных пробах воды определяли рН, общую жёсткость, содержание железа, сульфатов, перманганатную окисляемость, биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК₅). Данные показатели позволяют оценить степень закисления и заболачивания озера. Гидрохимический анализ выполнен в лаборатории ФГБОУ ВО «КГЭУ» на кафедре «Технология воды и топлива» с использованием методов титриметрического и фотоколориметрического анализов, рекомендованных министерствами и ведомствами при проведении ведомственного экологического контроля. Все лабораторные исследования были проведены в трёх повторностях.

В работе исследовали физико-химические и технологические свойства карбонатного шлама Казанской ТЭЦ-1. Исследования шлама проводили с применением гравиметрического анализа, а также метода газовой хроматомасс-спектрометрии.

Для получения эколого-экономической оценки вреда, предотвращаемого в результате введения карбонатного шлама в оз. Большое Голубое, использовали методику [11]. Оценку величины предотвращённого вреда от загряз-

нения водной среды проводили на основе региональных показателей удельного вреда, представляющих собой удельные стоимостные оценки вреда на единицу (1 условную тонну) приведённой массы загрязняющих веществ. В соответствии с [11] оценка осуществляется на основе данных годовых отчётов территориальных природоохранных органов за рассматриваемый период, нормативных стоимостных показателей, аналитических материалов, а оценка планируемой величины предотвращаемого ущерба проводится на основе планируемых (прогнозируемых) оценок величин, используемых при расчёте показателя предотвращённого вреда.

Результаты и обсуждение

Результаты проведённого физико-химического анализа проб воды из оз. Большое Голубое и ранее выполненных исследований представлены в таблице.

Согласно полученным данным (табл.) значения общей жёсткости снизились с 1998 г. по 2019 г. в 2 раза, значения рН за исследуемый период также стали ниже. Это свидетельствует о подкислении воды в оз. Большое Голубое.

В результате исследования отмечено повышение перманганатной окисляемости воды от 34 до 50 мгО/дм³ в 2014 г. (на 32%), а затем – до 79 мгО/дм³ в 2019 г. (на 36% по сравнению с 2014 г.). Повышение значения перманганатной окисляемости связано с увеличением содержания органических примесей в воде по причине зарастания и заболачивания водоёма.

Содержание сульфатов в воде озера изменяется незначительно и имеет достаточно высокое значение, что объясняется происхождением озера и поступлением сульфатсодержащих грунтовых вод в водоём.

В результате сравнения содержания железа в 2019 г. установлено увеличение концентрации в 24 раза по сравнению с 1998 и 2014 гг. Повышение содержания железа может быть обусловлено заболачиванием озера.

В результате сравнения значений показателя БПК₅ в 2014 и 2019 гг. установлено увеличение его значения на 40%, что также как и значения перманганатной окисляемости свидетельствует о повышении содержания органических примесей в оз. Большое Голубое.

Исходя из вышесказанного, на сегодняшний день озеро остро нуждается в восстановлении. Для биологической очистки и восстановления экологического баланса оз. Большое Голубое в данной работе предлагается использовать карбонатный шлам ТЭС.

Значения исследуемых показателей за 1998, 2014 и 2019 гг.
The values of the studied indicators (1998, 2014 and 2019 years)

Показатель Indicator	Значения / Value		
	1998	2014	2019
Общая жёсткость, мг-экв/дм ³ Total hardness, mEq/dm ³	36,1±0,1	32,5±0,1	18,3±0,1
pH	6,9±0,1	6,9±0,1	6,6±0,1
Перманганатная окисляемость, мгО/дм ³ Permanganate oxidation, mgO/dm ³	34,2±0,5	50,5±0,5	79,3±0,5
Концентрация сульфатов, мг/дм ³ Sulfate concentration, mg/dm ³	1752,4±1,5	1782,7±1,9	1788,5±1,1
Концентрация железа (суммарно), мг/дм ³ Iron concentration (total), mg/dm ³ .	0,010±0,001	0,010±0,001	0,240±0,001
БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³ BOD ₅ , mgO ₂ /dm ³	не определялось not determined	32,4±0,1	54,6±0,3

Карбонатный шлам представляет собой отход водоподготовки ТЭС, содержит 97–99% влаги. Для его использования и дозирования материал предварительно обезвоживается в цехе термоосушки до влажности 3%. Согласно [12], шлам имеет следующий химический состав, %: кальцит CaCO₃ – 70, брусит Mg(OH)₂ – 11, портландит Ca(OH)₂ – менее 2, кварц SiO₂ – 0,8, прочие вещества – 16,2. Шлам содержит соединения никеля, свинца, меди, кадмия и хрома, однако водная вытяжка шлама не оказывает токсичное действие на гидробионтов, шлам относится к V классу опасности. Содержание гуминовых веществ составляет до 11% общей массы шлама. На поверхности шлама присутствует типовой набор функциональных групп гуминовых веществ – OH, =NH, –CH₃, =CH₂, ароматических связей, карбоксильных и спиртовых групп. Основные физико-технические характеристики шлама [12]: насыпная плотность – 535 кг/м³; зольность – 86% (масс.); влагоёмкость – 53% (масс.); pH водной вытяжки – 8,8. Гранулометрический состав представлен в основном фракцией 0,09–0,50 мм (более 61%), имеющей развитую удельную поверхность.

Показано [13], что карбонатный шлам является сорбционным материалом с ориентировочной эффективной дозой – 600 мг/дм³. Данная доза установлена ранее авторами на основании модельного эксперимента, воспроизводящего работу сооружений биологической очистки. В ходе эксперимента высушенный шлам вводили в модельные растворы природной воды из оз. Большое Голубое в количестве от 100 до 900 мг/дм³, после чего в модельных растворах определяли БПК₅, общую жёсткость и pH. Полученные результаты по определению БПК₅ в модельных растворах представлены на рисунке 1.

Максимальный эффект биосорбции при очистке природных вод по показателю БПК₅ достигается при дозе 600 мг/дм³ (рис. 1). После введения карбонатного шлама в модельный раствор жёсткость составила 34,57 мг-экв./дм³, а показатель pH повысился до 7,9.

Так как карбонатный шлам при дозировании в воду создаёт щелочную реакцию среды, то введение его в водоём в количестве 600 мг/дм³ позволит повысить pH до фоновых значений для водоёмов рыбохозяйственного назначения, а также снизить содержание органических веществ и повысить общую жёсткость воды.

Процесс адсорбционно-биологической очистки природных и сточных вод карбонатным шламом представляет собой совокупность процессов биохимического окисления и сорбции загрязнений, находящихся в воде. Как показали наши исследования, он является эффективным для повышения pH, снижения содержания органических веществ, а также повышения самовосстанавливающей способности озера.

Для проведения экологической экспертизы предлагаемой технологии очистки природных вод оз. Большое Голубое карбонатным шламом и токсикологической оценки вод, содержащих карбонатный шлам (600 мг/дм³), проведён экспресс-контроль качества воды на острую летальную токсичность для рыб (*Poecilia reticulata* Pet.) и ракообразных (*Daphnia magna* Str.). Для биотестирования использовали воду из оз. Большое Голубое без добавок шлама и воду из озера, в которую добавляли карбонатный шлам в концентрации 600 мг/дм³. Согласно результатам биотестирования водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического действия на рыб и ракообразных данных видов. Полученные

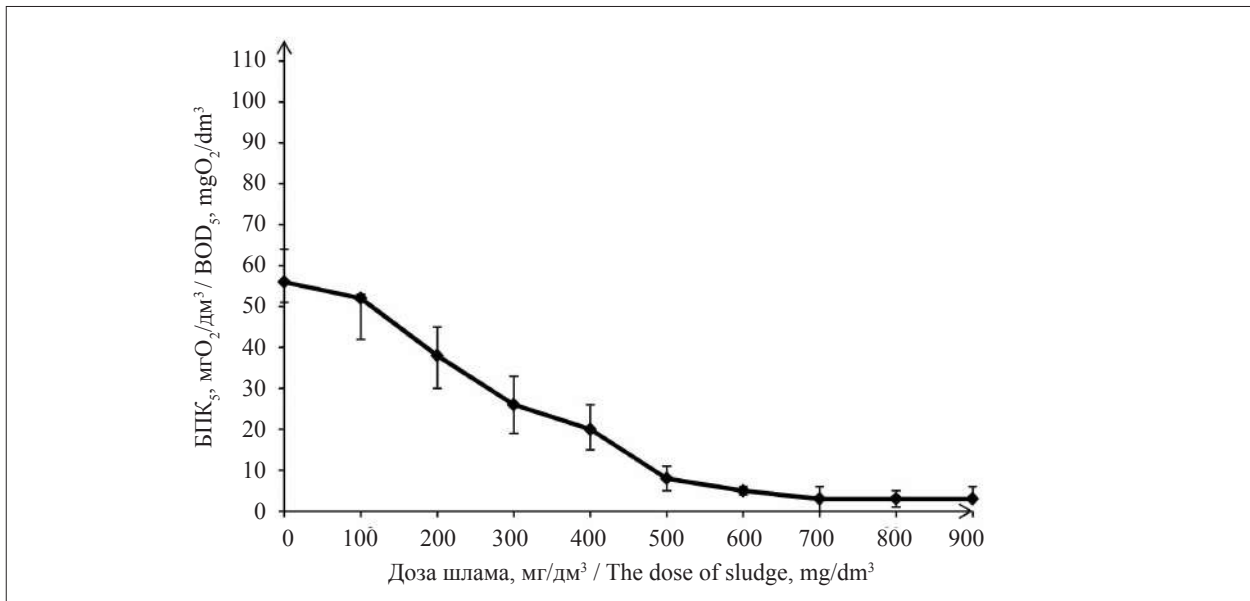


Рис. 1. Изменение показателя БПК₅ природной воды при биосорбционной очистке шламом
Fig. 1. Changing the BOD₅ index by biosorption cleaning with sludge

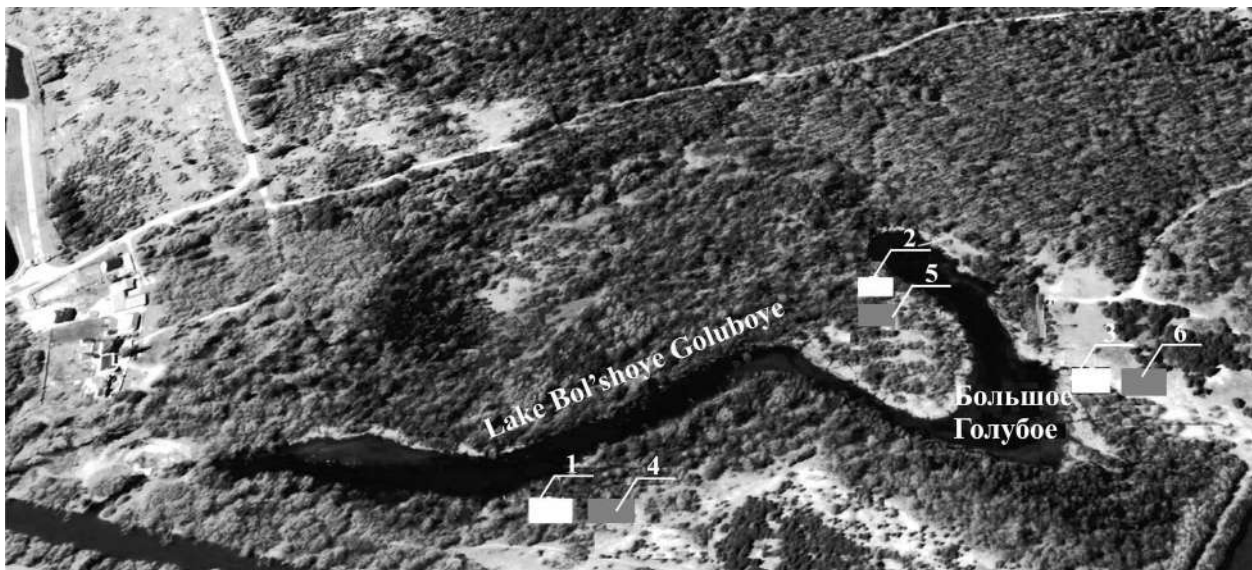


Рис. 2. Расположение разбрасывателей и бункеров хранения карбонатного шлама на территории оз. Большое Голубое: 1, 2, 3 – разбрасыватели «Simpra N-049»; 4, 5, 6 – бункеры хранения шлама
Fig. 2. The location of spreaders on the territory of Lake Bol'shoje Goluboye: 1, 2, 3 – Simpra N-049 spreaders; 4, 5, 6 – sludge storage bunkers

результаты подтверждают, что отход относится к V классу опасности для окружающей природной среды [12] и его внесение в водоём не повлечёт за собой изменение видового состава флоры и фауны озера.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности поверхностного внесения карбонатного шлама в оз. Большое Голубое. Для внесения шлама предлагается применять разбрасыватели. Расположение разбрасывателей и бункеров хранения шлама представлено на рисунке 2.

Места установки разбрасывателей и бункеров хранения определены исходя из наиболее заиленных мест озера. Шлам предлагается вводить в водоём путём поверхностного внесения при помощи двухдисковых разбрасывателей «Simpra N-049», предназначенных для минеральных, гранулированных, кристаллических удобрений и материалов. Объём бункера одного разбрасывателя составляет 1000 дм³, максимальная грузоподъёмность – 1100 кг, скорость вращения дисков – 706 об./мин, рабочая скорость – 6–12 км/ч, расход мощнос-

ти – 108,77 л. с. Предполагается вносить шлам в озеро во время летней межени с частотой 1 раз в год. Общая масса шлама, вводимого в водоём ежегодно в период межени, составит 35800 кг. Для хранения карбонатного шлама предполагается установка бункеров хранения рядом с каждым разбрасывателем.

По результатам проведённых исследований был оценён предотвращённый экологический ущерб оз. Большое Голубое. Он составляет 390,6 тыс. руб./год. При расчёте предотвращённого ущерба учитывалось возможное изменение по показателю БПК₅, а также величина предотвращённого в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель.

Заключение

Таким образом, эффективным решением для подщелачивания и «оздоровления» оз. Большое Голубое является поверхностное внесение карбонатного шлама в количестве 600 мг/дм³ с помощью двухдисковых разбрасывателей, которое позволит повысить эффективность природных процессов биологической очистки и будет выступать в качестве известкового материала для подщелачивания вод. Также карбонатный шлам может быть использован в качестве сорбционного материала для повышения эффективности очистки воды от органических веществ, а также для интенсификации самовосстанавливающей способности озера, увеличения рН и общей жёсткости воды.

Для улучшения экологического состояния оз. Большое Голубое необходимо запретить мероприятия, ведущие к антропогенному эвтрофированию водоёма: выпас скота, несанкционированное размещение бытовых отходов; уменьшить туристическую нагрузку на озеро, усилить экологический контроль для поддержания гидрохимического режима озера. Необходимо провести восстановительные мероприятия: изымать из озера гниющие маты водорослей, преимущественно представленные отмирающими зелёными водорослями рода *Cladophora*, очищать побережье от мусора, не допускать попадания продуктов жизнедеятельности крупного рогатого скота в озеро путём установки ограждений, способствовать восстановлению зелёных мхов.

References

1. Unique ecosystems of brackish-water karst lakes of the Middle Volga / Eds. A.F. Alimov, N.M. Mingazova. Kazan: Izd-vo Kazansk. un-ta, 2001. 256 p. (in Russian).
2. Palagushkina O.V., Zaripova N.R., Mingazova N.M., Yartukin T.O. Influence of unreasoned economic activity on the condition of macrophytes of the Bol'shoye Goluboye Lake // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2017. No. 107. P. 1–4. doi: 10.1088/1755-1315/107/1/012133
3. Hansen E., Doehne E., Fidler J., Larson J. A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials // Studies in Conservation. 2003. No. 4. P. 13–25. doi: 10.1179/sic.2003.48
4. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoshuk I.V., Buyanova I.V. Study of the adsorption kinetics of trichlorethylene from aqueous solution // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
5. Nageeb Rashed M. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, organic pollutants – monitoring, risk and treatment. IntechOpen, 2013. 156 p. doi: 10.5772/54048
6. Shaheed R., Melini W.H., Mohtar W., El-Shafie A. Ensuring water security by utilizing roof-harvested rainwater and lake water treated with a low-cost integrated adsorption-filtration system // Water Science and Engineering. 2017. No. 10. P. 115–124. doi: 10.1016/2017.05.0021674-2370
7. Tikhomirova E.I., Plotnikova O.A., Atamanova O.V., Istrashkina M.V., Koshelev A.V., Podolsky A.L. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent control of ecotoxicant content // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 73–81 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-073-081
8. Xie F., Wu F., Liu G., Mu Y., Feng Ch., Wang H., Giesy J. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by *in situ* formation of magnesium hydroxide from diatomite // Environ. Sci. Technol. 2014. No. 48. P. 582–590. doi: 10.1021/es4037379
9. Zhang Y., Wang C., He F., Liu B., Xu D., Xia S., Zhou Q., Wu Z. *In situ* adsorption-biological combined technology treating sediment phosphorus in all fractions // Scientific Reports. 2014. No. 6. P. 297–325. doi: 10.1038/srep29725
10. Glushankova I.S., Kalinina E.V., Demina E.N. Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 100–108 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-100-108
11. Danilov-Danilyan V.I. Temporary method for determining prevented environmental damage. Moskva: Gosudarstvennyj komitet Rossijskoj Federacii po ohrane okruzhayushchej sredy, 1999. 41 p. (in Russian).
12. Nikolaeva L.A., Iskhakova R.Ya. Integrated wastewater treatment for a GRES // Thermal Engineering. 2019. V. 66. No. 8. P. 587–592. doi: 10.1134/S00406015190007X
13. Nikolaeva L.A., Iskhakova R.Ya. Environmental aspects of waste management, wastewater treatment and gas emissions in industrial enterprises. Kazan: KGEU, 2015. 120 p. (in Russian).