

УДК 628.316:54:544.72

Е. Г. Сапон

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ
ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫМ ШЛАКОМ**

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от фосфатов является применение сорбционных материалов. Целью работы было оценить вклад хемосорбции и реакций с участием ионов металлов, переходящих в воду при ее контакте с сорбционным материалом, в качестве которого использовался электросталеплавильный шлак (ЭШ), в механизм удаления фосфатов.

Установлено, что основным путем удаления фосфатов ЭШ является их связывание в виде труднорастворимых соединений на основе кальция. В результате гидролиза соединений кальция с поверхности шлака в жидкой фазе образуется гидроксид кальция, связывающий фосфаты в осадок, частицы которого могут задерживаться в фильтрующей загрузке на основе ЭШ.

Определены знак поверхностного заряда и размер частиц малорастворимых фосфатов кальция, формирующихся в процессе очистки. Показано, что дзета-потенциал и размер частиц зависят от исходной концентрации фосфатов. Рост концентрации фосфатов в диапазоне 2–8 мгР/дм³ приводит к увеличению размеров частиц от 0,94 до 4,06 мкм, а также к увеличению их дзета-потенциала от 3,5 мВ до 11,8 мВ, при этом знак поверхностного заряда – отрицательный.

Для ЭШ фракцией 5–10 мм определено предельное количество кальция, который может переходить в раствор с единицы массы шлака, – 23,4 мг/г, что составляет 13% от его общего содержания, на основе которого рассчитана предельная емкость ЭШ по фосфору, составляющая 20 мгР/г.

Ключевые слова: электросталеплавильный шлак, механизм сорбции, фосфаты, потенциал удаления фосфатов.

Ye. G. Sapon

Belarusian State Technological University

**INVESTIGATION OF PHOSPHATE REMOVAL MECHANISM
BY ELECTRIC ARC FURNACE SLAG**

All over the world special attention is paid to limiting phosphates supply to water bodies by sorption materials with high phosphorus removal potential (PRP). One of these materials is electric arc furnace steel slag (EAF slag). The conditions for the technological process of wastewater treatment from phosphates by granular filters based on EAF slag depends of the processes underlying sorption. The aim of this work was evaluated as a contribution adsorption by EAF slag and chemical precipitation to his phosphate removal mechanism.

The result is shown that main phosphate removal mechanism is the chemical precipitation of sparingly soluble calcium phosphates. As a result of the hydrolysis of calcium compounds into a surface slag calcium hydroxide is formed, which binds phosphates in the precipitate, which can be retained in the filtering bed of EAF slag.

The sign of the surface charge and particle size of poorly soluble calcium phosphate are determined. It has been shown that their zeta potential and particle size depend on the initial concentration of phosphates. An increase the concentration of phosphates in the range of 2–8 mgP/dm³ leads to an increase in particle sizes from 0,94 to 4,06 μm. The sign of the surface charge is negative, zeta potential increases in from 3,5 mV to 11,8 mV.

For EAF slag with fraction of 5–10 mm, the limiting amount of calcium, which can go into solution from a unit mass of slag, is determined to be 23,4 mg/g. On the basis of which PRP of slag is 20 mg/g.

Key words: electric arc furnace slag, sorption mechanism, phosphates, phosphate removal potential.

Введение. Сброс фосфора со сточными водами приводит к его безвозвратным потерям и эвтрофированию водных объектов. В связи с этим во всем мире особое внимание уделяют ограничению поступления фосфатов в поверхностные водные объекты [1] и использованию технологий, позволяющих не только удалять фосфор из сточных вод, но и замкнуть его антропогенный цикл за счет возврата в хозяй-

ственный оборот. Одним из возможных решений данной проблемы является использование в процессе очистки сточных вод сорбционных материалов с высоким потенциалом удаления фосфора (ПУФ), которые после исчерпания сорбционной емкости могут использоваться в качестве источника фосфора. Исследования в этом направлении проводятся начиная с 70-х годов прошлого столетия [2, 3]. К настоящему

времени изучено более тридцати таких материалов. Результаты по их исследованию обобщены в нескольких обзорах [2–4].

Особенно привлекательно использование таких сорбционных материалов на небольших очистных сооружениях производительностью не более 10 000 ЭН (эквивалентное население), на которых реализовать другие технологии удаления фосфора не представляется возможным. Отработанные материалы могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок в почву и частичной замены удобрений [2, 5]. Как показано в работе [6], их применение в качестве источника фосфора позволяет сократить количество вносимых удобрений.

Для оценки перспективности использования новых материалов для очистки сточных вод от фосфатов используют показатель ПУФ, который представляет собой сорбционную емкость по фосфатам – массу удаленных фосфатов, отнесенную к единице массы использованного материала. По классификации, предложенной Кукареллой и Ренманом, за высокое и очень высокое значение ПУФ принята емкость более 1 мгР/г и 10 мгР/г соответственно [4]. Кроме того, материал должен быть доступным и недорогим, обеспечивать фиксацию фосфора в биологически доступной форме [5, 7].

Среди испытанных в лабораторных и производственных условиях материалов с высоким ПУФ наиболее полно представлены кальцийсодержащие [2]. К ним относится электросталеплавильный шлак (ЭШ) – крупнотоннажный отход металлургического производства, образующийся при выплавке стали в электродуговых сталеплавильных печах. Он представляет собой многофазный материал, в составе которого преобладают силикаты и алюмосиликаты кальция, магния и железа (шеннонит, ларнит, мервинит, монтичеллит, ранкинит, гиленит, андрадит), оксид железа – магнетит и карбонат кальция [8]. Особенностью ЭШ является то, что его физико-химические и минералогические свойства сильно зависят от условий производства [9, 10]. В настоящее время он находит применение в дорожном строительстве и производстве строительных материалов [11].

Дризо с соавторами была первой, кто исследовал эффективность удаления фосфатов ЭШ, производимом в Контрекере (Канада) [12]. Она показала, что при его использовании может быть достигнута степень очистки более 95% в диапазоне концентрации от 20 до 400 мг Р/л. Кроме этого, благодаря щелочной природе ЭШ способен снижать концентрацию патогенных микроорганизмов [13]. В последующих исследованиях в качестве сорбентов для фосфатов

были испытаны ЭШ металлургических заводов США [9, 14], России [15], Новой Зеландии [10] и Западной Европы (Испания, Франция, Люксембург и Германия) [16]. В Республике Беларусь на Белорусском металлургическом заводе ежегодно образуется более 500 тыс. т ЭШ [11]. Как показано в работах [8, 17], данный шлак также обладает высоким ПУФ и может рассматриваться в качестве материала для удаления фосфатов.

В некоторых работах ЭШ называют сорбентом фосфатов, однако его нельзя в полной мере характеризовать как классический сорбент, обладающий определенным набором характерных свойств. Механизм извлечения фосфатов ЭШ достаточно сложен и не укладывается в рамки обычной сорбции. Описание процессов, лежащих в основе извлечения фосфатов из сточных вод ЭШ, нуждается в дальнейшем теоретическом и экспериментальном подтверждении. Глубокое понимание особенностей механизма, лежащего в основе удаления фосфатов ЭШ, позволит обосновать оптимальные технологические параметры его использования для очистки сточных вод.

Выдвинуто несколько предположений о механизме удаления фосфатов шлаком. Так, по мнению Дризо, фосфаты могут фиксироваться на поверхности шлака в результате хемосорбции гидроксидами металлов [12]. Может иметь место кристаллизация фосфатов на поверхности ЭШ, о чем свидетельствует рост кристаллов фосфатов кальция на малых участках поверхности кальцита [18]. Кроме того, металлы, содержащиеся в составе шлака, способны переходить в жидкую фазу и образовывать с фосфатами малорастворимые соединения [9].

Для выбора условий проведения процесса и аппаратурного оформления очистки сточных вод от фосфатов с помощью ЭШ необходимо знать, какой механизм удаления фосфатов является преобладающим – хемосорбция или образование труднорастворимых соединений, задерживаемых в слое фильтрующей загрузки или удаляемых осаждением.

Цель работы состояла в оценке вклада хемосорбции и реакций с участием металлов, переходящих в воду при контакте с ЭШ, в механизм удаления фосфатов.

За рабочую гипотезу было принято, что основным механизмом удаления фосфатов ЭШ является их связывание в жидкой фазе с последующим отделением из раствора. В данном случае можно выделить следующие основные стадии процесса:

– переход в водную фазу ионов металлов в результате растворения (гидратации) поверхности ЭШ;

- протекание химических реакций и образование малорастворимых соединений;
- формирование зародышей твердой фазы;
- агрегация частиц;
- фиксация на поверхности ЭШ или осаждение частиц твердой фазы.

Основная часть. В качестве объекта исследования использовали ЭШ фракцией 5–10 мм, который наиболее пригоден для использования в качестве загрузки фильтров [4, 12]. Шлак для исследований был любезно предоставлен производственным унитарным предприятием «БМЗ-Экосервис». Химический состав используемого в работе шлака показан в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, в ЭШ преобладают кремний, кальций, железо и кислород. Суммарное их количество превышает 80 мас. %.

Для определения вклада упомянутых выше процессов в извлечение фосфатов из раствора был составлен план эксперимента, реализация которого позволила их разделить и оценить вклад каждого. За общую эффективность удаления фосфатов принимали степень очистки при непосредственном контакте шлака и раствора фосфатов. Ее оценивали по определению остаточной концентрации фосфатов в растворе с исходной концентрацией 8 мгР/дм³. Для оценки вклада жидкофазных реакций проводили предварительное выщелачивание компонентов ЭШ в дистиллированной воде в течение 24 ч. Затем в раствор выщелачивания дозировали фосфаты в количестве, соответствующем концентрации 8 мгР/дм³, после 24 ч определяли их остаточную концентрацию. Также на всех этапах контролировали содержание растворенных веществ, кальция и рН. В экспериментах использовали два образца шлака: исходный (ЭШ1) и прошедший более 100 стадий выщелачивания дистиллированной водой (ЭШ2). Контакт ЭШ с дистиллированной водой и раствором фосфатов проводили при массовом отношении жидкой и твердой фаз 20 : 1 (шейкер LS-110 ЛАБ-ПУ-01, 24 ч) в закрытых стеклянных емкостях, для предотвращения поглощения СО₂ из воздуха. Продолжительность контакта была выбрана исходя из результатов исследования кинетики удаления фосфатов ЭШ [8]. Для разделения жидкой и твердой фазы использовали мембранные фильтры с размерами пор 0,2 мкм.

С целью определения влияния концентрации фосфора на характеристики образующейся

дисперсной фазы в растворы выщелачивания ЭШ1 дозировали фосфаты. Диапазон концентраций фосфатов соответствовал диапазону концентраций в хозяйственно-бытовых сточных водах – 2–8 мгР/дм³. После перемешивания в растворе определяли наличие дисперсной фазы, ее дзета-потенциал и размеры частиц.

Наличие дисперсной фазы контролировали на мутномере AQ4500 Thermo Scientific Orion (США). Концентрацию кальция определяли титрованием ЭДТА, фосфаты – фотометрически с молибдатом аммония, рН – потенциометрически [19]. О содержании растворимых веществ в растворах судили по общей минерализации в перерасчете на ppm NaCl, которую определяли кондуктометром Thermo Scientific Orion Star A112. Элементный состав ЭШ определяли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios (PANalytical, Нидерланды). Определение дзета-потенциала и размера частиц, образующихся в результате дозирования растворов и дистиллированной воды после контакта с ЭШ, проводили на анализаторе размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы 90 Plus Practicle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA) с использованием программы The Mas option.

Так как при непосредственном контакте раствора фосфатов с ЭШ задействованы оба механизма их удаления, а при взаимодействии фосфатов с компонентами, перешедшими в раствор при выщелачивании, лишь химическое осаждение, то, сравнивая остаточное содержание фосфатов в соответствующих растворах, можно сделать вывод о преобладании того или иного механизма. В табл. 2 представлены характеристики растворов фосфатов, исходной дистиллированной воды и растворов выщелачивания.

О процессе выщелачивания компонентов шлака дистиллированной водой судили по изменению рН и общей минерализации. Как видно из данных табл. 2, при контакте шлака и дистиллированной воды, общая минерализация в ней возрастает более чем в 10 раз. Вместе с тем растет концентрация кальция и рН, что объясняется гидратацией и растворением компонентов ЭШ с поверхности. Химические реакции гидратации шлака аналогичны тем, что лежат в основе гидратации силикатов и алюмосиликатов кальция портландцемента [20], и описываются уравнениями реакций (1)–(3).

Таблица 1

Элементный состав ЭШ фракции 5–10 мм, мас. %

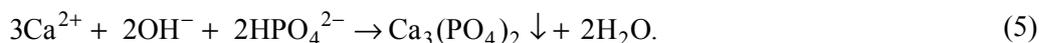
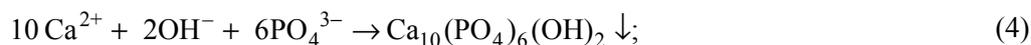
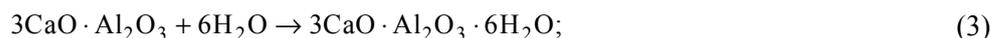
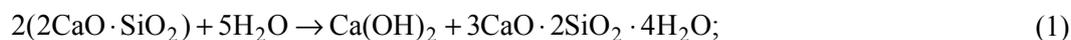
О	Fe	Ca	Si	Mn	Al	Mg	Cr	Na	S	Cl	Ti	K	P
33,8	31,1	17,8	6,7	4,0	2,3	1,6	0,9	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1

Таблица 2

Характеристики состава исследуемых растворов

Наименование	Общая минерализация, ppm NaCl	pH	Кальций, мг/дм ³	Фосфаты, мгР/дм ³	Степень очистки от фосфатов, %
Раствор фосфатов	20 ± 2	5,3 ± 0,1	–	8,0 ± 0,2	–
Раствор фосфатов после контакта с ЭШ1	81 ± 5	10,3 ± 0,06	14,3 ± 0,7	0,53 ± 0,11	93,2 ± 1,4
Раствор фосфатов после контакта с ЭШ2	44 ± 4	6,2 ± 0,2	8,4 ± 0,7	6,39 ± 0,61	19,8 ± 7,4
Дистиллированная вода	5 ± 2	5,1 ± 0,2	–	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ1)	95 ± 5	10,62 ± 0,03	21 ± 1,92	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ2)	51 ± 3	8,62 ± 0,1	9 ± 0,4	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ1) после дозирования фосфатов	64 ± 3	9,6 ± 0,08	10,8 ± 0,7	2,47 ± 0,24	68,3 ± 3,1

Примечание. ЭШ1 – исходный шлак; ЭШ2 – шлак после 100 стадий выщелачивания дистиллированной водой.



Гидратация силикатов кальция приводит к образованию гидроксида кальция и, соответственно, повышению pH раствора. Растворенный в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает во взаимодействие с фосфатами, образуя малорастворимые соединения: гидросилапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), октакальцийфосфат ($\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) – и брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [21].

Для оценки доли фосфатов, удаляемой в данном случае, в раствор выщелачивания дозировали их раствор. После добавления фосфатов в растворе зафиксировано снижение содержания, связанное с образованием твердой фазы. Одновременно наблюдалось снижение pH и количество растворенных фосфатов и кальция, что обусловлено протеканием реакций (4)–(5).

Образовавшиеся малорастворимые соединения отделяли фильтрованием через фильтры с разным размером пор. Наличие твердой фазы контролировали путем определения мутности растворов. Установлено, что при использовании мембранных фильтров (0,2 мкм) в фильтрате отсутствовали частицы дисперсной фазы. Это свидетельствует о том, что размер образующихся частиц превышает 0,2 мкм. Как указа-

но выше, соотнеся степени очистки раствора фосфатов после контакта с ЭШ1 и ЭШ2, а также в растворе выщелачивания после дозирования в него раствора фосфатов, можно определить вклад жидкофазных реакций в механизм удаления фосфатов. Степень удаления фосфатов в растворе, непосредственно контактирующем с ЭШ1, составила 93,2%, соответствующий ПУФ – 0,186 мг/г. В то же время выщелачивание ЭШ дистиллированной водой привело к снижению достигаемой степени очистки до 19,8% и уменьшению ПУФ до 0,04 мг Р/г. Дозирование в раствор выщелачивания раствора фосфатов приводит к снижению концентрации фосфатов на 68,3%, что соответствует ПУФ – 0,137 мгР/г. Таким образом, можно утверждать, что основной вклад в механизм удаления фосфатов ЭШ вносят жидкофазные реакции. Отметим также, что образование новой фазы сопровождается снижением pH и концентрации растворенного кальция. Это подтверждает протекание указанных выше реакций и может свидетельствовать о том, что именно кальций, перешедший в раствор, играет ключевую роль в удалении фосфатов. Это подтверждает предположение о том, что ЭШ является источником гидроксида кальция, который в жидкой фазе

способен образовывать с фосфатами малорастворимые соединения [14, 22].

Образование фосфатов кальция в результате контакта ЭШ и сточной воды является сложным многостадийным физико-химическим процессом. Кинетика процесса очистки определяется скоростью перехода кальция в раствор и образования твердой фазы, а полнота реакций – растворимостью фосфатов кальция [23].

Для оценки количества кальция, который доступен для растворения с поверхности шлака, проводили его выщелачивание дистиллированной водой, которую заменяли при достижении значения $pH = 10$. Скорость выщелачивания кальция оценивали по результатам определения содержания кальция в отделяемой воде и продолжительности контакта. На рис. 1 представлена зависимость скорости перехода кальция в раствор при увеличении количества циклов выщелачивания, которая моделирует условия использования ЭШ на очистных сооружениях.

Как видно из представленной зависимости, первые 20 циклов выщелачивание кальция идет интенсивно, но по мере истощения легкодоступных соединений кальция – замедляется, что согласуется с результатами работы [22]. Скорость перехода кальция в жидкую фазу определяется кинетикой процесса гидратации соответствующих силикатов и удельной поверхностью. Суммарное количество кальция, перешедшего в жидкую фазу за 140 циклов, составило 23,4 мг/г шлака, или 13% от массового содержания кальция в ЭШ. При полном связывании такого количества кальция в гидроксипатит максимальный ПУФ ЭШ составит 20 мгР/г.

Общая эффективность удаления фосфатов ЭШ зависит не только от образования новой фазы, но и ее фиксации в слое фильтрующего материала [22]. Это обусловлено тем, что реакции, сопровождающиеся образованием осадка, как правило, протекают быстро, и лимитирующей стадией процесса удаления фосфатов является рост размера частиц и фиксация их на поверхности зерен и в межзерновом пространстве фильтрующего слоя, или скоростью оседания частиц (при отделении их осаждением).

Образование новой фазы приводит к формированию дисперсной системы, стабильность которой определяется электрокинетическим потенциалом поверхности и размером частиц дисперсной фазы [24]. Фиксация взвешенных частиц в фильтрующем слое возможна за счет механического перехвата, осаждения на поверхности зерен фильтрующей загрузки под действием сил тяжести и инерции, гетероадагуляции и др. [25].

Определив размер и дзета-потенциал частиц, можно обоснованно подойти к выбору условий отделения их от жидкой фазы. Для изучения свойств образующейся дисперсной системы в раствор выщелачивания ЭШ1 вводили раствор фосфатов, доза которого соответствовала концентрации фосфатов 2–8 мгР/дм³ и после перемешивания определяли размер и дзета-потенциал образующихся частиц. Диапазон концентраций выбран на основе концентраций фосфатов в хозяйственно-бытовых сточных водах [6]. На рис. 3 и 4 представлены зависимости эффективного диаметра и дзета-потенциала частиц дисперсной фазы, образующейся в растворе, от исходной концентрации фосфатов.

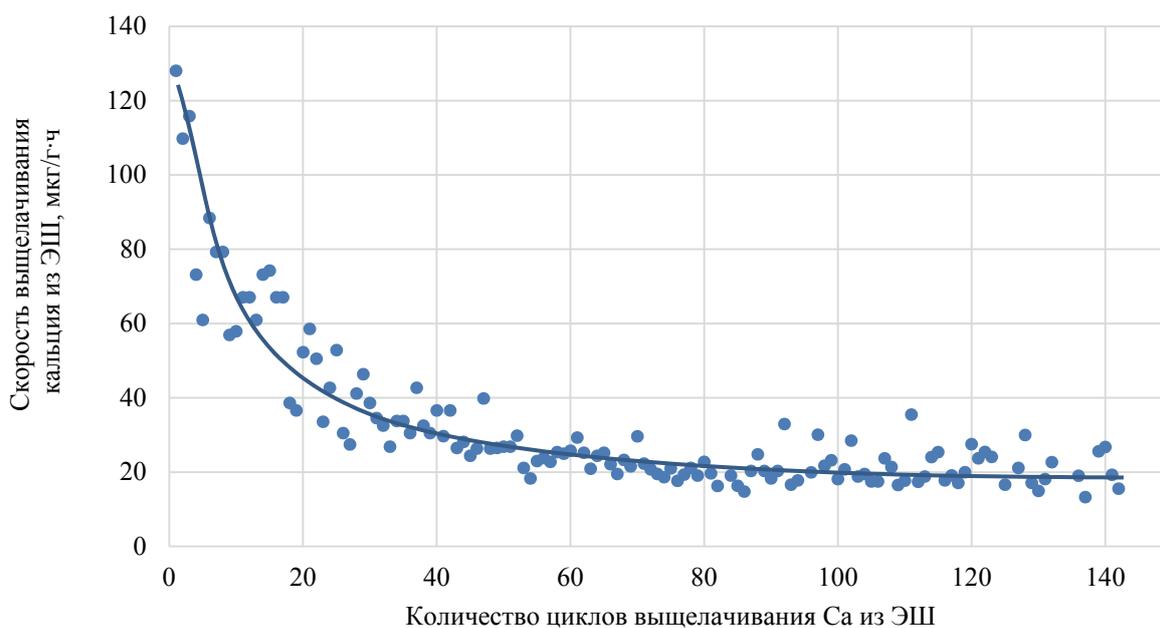


Рис. 1. Интенсивность растворения кальция с поверхности ЭШ

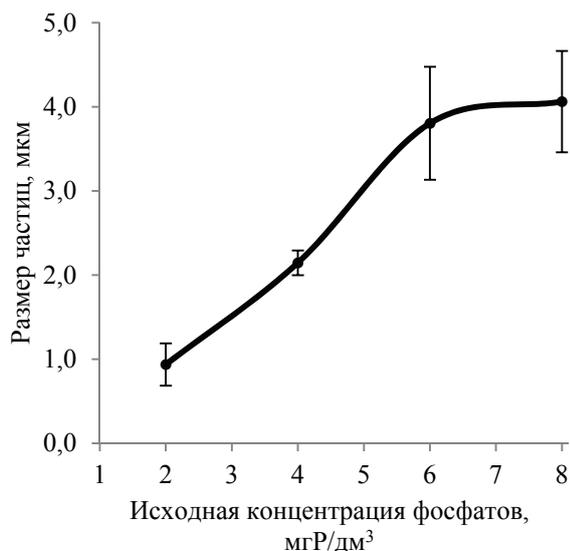


Рис. 2. Зависимость размера частиц от исходной концентрации фосфатов

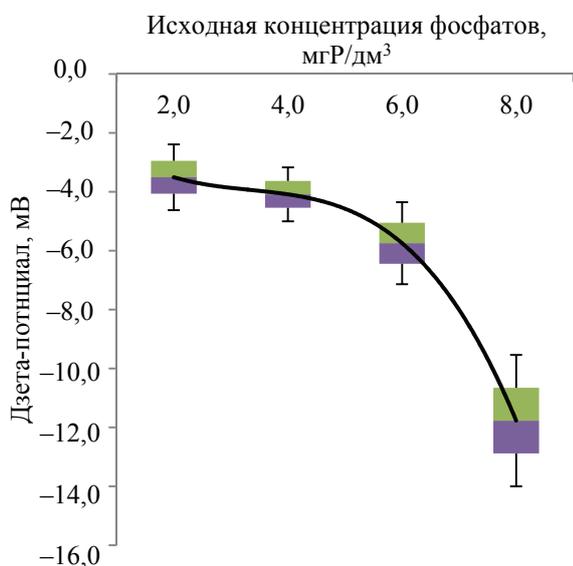


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала от исходной концентрации фосфатов

Как видно из рис. 2 и 3, концентрация фосфатов в растворе, контактирующем с ЭШ, оказывает существенное влияние как на размер образующихся частиц, так и их дзета-потенциал. В исследуемом диапазоне концентраций эффективный диаметр частиц увеличивается от 0,94 до 4,06 мкм с ростом исходной концентрации от 2 до 8 мгР/л. Известно, что при извлечении из воды взвешенных частиц в слое фильтрующей загрузки преобладающую роль играют: для частиц с размерами до 0,10 мкм – броуновское движение и молекулярные силы притяжения; для частиц с размерами 0,1–1,0 мкм – сила тяжести и молекулярные силы притяжения; для частиц с размерами 1,0–25,0 мкм – сила тяжести, инерции и захват касанием; для частиц с размерами более 25,0 мкм – ситовой эффект [25].

На степень закрепления частиц в зернистом слое фильтрующей загрузки также оказывают влияние молекулярные силы притяжения и силы ионно-электростатического отталкивания. Область действия и преобладание тех или иных сил зависят от характера структуры фильтрующего слоя, удельной поверхности зерен и порового пространства, физико-химических свойств частиц, извлекаемых из потока, гидродинамических характеристик фильтрационного потока [25].

Исследование влияния исходной концентрации фосфатов на дзета-потенциал показало, что рост концентрации приводит к увеличению абсолютной его величины от 3,5 до 11,8 мВ, при этом знак поверхностного заряда – отрицательный. Согласно теории устойчивости дисперсных систем, при величине зарядов коллоидов менее 20 мВ по абсолютной величине, коллоидная система термодинамически не устойчива, что может приводить к образованию микроагрегатов, их объединению и седиментации [26]. Кроме того, следует отметить сильную обратную корреляцию между размерами образующихся частиц и дзета-потенциалом, которая может объясняться заполнением поверхности отрицательно заряженными фосфат-ионами.

Выводы. Показано, что основным путем удаления фосфатов ЭШ является химическое осаждение труднорастворимых фосфатов кальция. Гидролиз соединений кальция на поверхности шлака приводит к их диссоциации и последующему образованию гидроксида кальция, который в растворе вступает в реакцию с фосфатами. В результате реакции осаждения образуются частицы новой фазы, которые способны увеличиваться в размере и задерживаться в фильтрующем слое из ЭШ.

На основе данных о выщелачивании кальция с поверхности шлака рассчитана предельная емкость по фосфору ЭШ, составляющая 20 мгР/г.

Установлены знак поверхностного заряда и размер частиц твердой фазы, образующейся в результате формирования малорастворимых фосфатов кальция, имеющие важное значение для характеристики дисперсной системы. Показано, что дзета-потенциал и размер образующихся частиц зависят от исходной концентрации фосфатов. Рост концентрации фосфатов приводит к увеличению размеров частиц, а также к увеличению абсолютной величины дзета-потенциала. Полученные зависимости имеют определяющее значение для обоснования технологического режима удаления фосфатов из сточных вод ЭШ.

Литература

1. Глобальная экологическая перспектива 5 (ГЕО-5): пятый доклад Программы ООН по окружающей среде. ЮНЕП. 2012. 572 с. URL: www.unepcom.ru (дата обращения: 12.11.2019).
2. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands / C. Vohla [et al.] // *Ecological Engineering*. 2011. Vol. 37, no. 1. P. 70–89.
3. Johansson Westholm L. Substrates for phosphorus removal – potential benefits for on-site wastewater treatment? // *Water Res.* 2006. Vol. 40, no. 1. P. 23–36.
4. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study // *Journal of Environmental Quality*. 2009. Vol. 38, no. 2. P. 381–392.
5. Bird S. C., Drizo A. Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters // *J. Environ. Sci. and Health Part A*. 2009. Vol. 44, no. 13. P. 1476–1483.
6. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
7. Leader J. W., Reddy K. R., Wilkie A. C. Optimization of low-cost phosphorus removal from wastewater using co-treatments with constructed wetlands // *Water Science & Technology*. 2005. Vol. 51, no. 9. P. 283–290.
8. Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Использование электросталеплавильного шлака в качестве сорбента для очистки сточных вод от фосфатов // *Природные ресурсы: межведомств. науч.-практ. бюл.* 2015. № 1. С. 117–123.
9. New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag / Drizo A. [et al.] // *Environmental science & technology*. 2008. Vol. 42, no. 16. P. 6191–6197.
10. Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent / Pratt C. [et al.] // *Environmental science & technology*. 2007. Vol. 41, no. 9. P. 3296–3301.
11. Панковец А. И., Мироевский С. В. Утилизация электросталеплавильных шлаков // *Литье и металлургия*. 2013. № 1 (69). С. 26–27.
12. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems / A. Drizo [et al.] // *Environmental Science and Technology*. 2002. Vol. 36, no. 21. P. 4642–4648.
13. Drizo A., Picard H. System for removing phosphorus from wastewater. Patent US 8721885, 2014.
14. Claveau-Mallet D., Wallace S., Comeau Yv. Steel Slag Filtration for Extensive Treatment of Mining Wastewater // *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2011. Vol. 18. P. 188–201.
15. Свергузова С. В., Василенко Т. А. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината // *Наука производству*. 2001. Т. 41, № 3. С. 38–40.
16. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe / Barca C. [et al.] // *Water research*. 2012. Vol. 46, no. 7. P. 2376–2384.
17. Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов // *Труды БГТУ*. 2015. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 20–28.
18. Freeman J. S., Rowell D. L. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite // *Journal of Soil Science*. 1981. Vol. 32, no. 1. P. 75–84.
19. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* / Eugene W. Rice [et al.]. Washington, DC, 2012. 1445 p.
20. Дубровин В. К., Заславская О. М., Чесноков А. А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2010. Т. 189, № 13. С. 59–63.
21. Evaluation of the role of inherent Ca^{2+} in phosphorus removal from wastewater system / C. Han [et al.] // *Water Science and Technology*. 2016. Vol. 73, no. 7. P. 1644–1651.
22. Modeling phosphate transport and removal in a compact bed filled with a mineral-based sorbent for domestic wastewater treatment // I. Herrmann [et al.] // *Journal of contaminant hydrology*. 2013. Vol. 154, no. 11. P. 70–77.
23. Савостин А. В., Шурай П. Е., Пильников А. Ф. Исследование электрокинетических свойств известкового молока // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2008. № 5–6 (305–306). С. 38–41.
24. Определение дзета-потенциала систем на основе Fe(II) , Fe(III) , Al(III) , SO_4^{2-} , Cl^- - H_2O - OH^- и оценка его влияния на процесс коагуляции / И. Д. Сорокина [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 7. С. 43–45.

25. Журба М. Г., Нежлукченко В. М. Адгезионные процессы и формирование осадка в зернистых слоях загрузки контактных фильтров // *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 4. С. 444–459.

26. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

References

1. *Global'naya ekologicheskaya perspektiva 5 (GEO-5): pyatyy doklad Programmy OON po okruzhayushchey srede* [The Global Environment Outlook (GEO-5): Environment for the future we want]. UNEP. 2012. 572 p. Available at: www.unepcom.ru (accessed 12.11.2019).
2. Vohla C., Kõiv M., Bavor H. J., Chazarenc F., Mander Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 70–89. Doi:10.1016/j.ecoleng.2009.08.003.
3. Johansson Westholm, L. Substrates for phosphorus removal – potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Res.*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 23–36. Doi:10.1016/j.watres.2005.11.006.
4. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study. *Environ. Qual*, 2009, vol. 38, no. 2, pp. 381–392. DOI: 10.2134/jeq2008.0192.
5. Bird S. C., Drizo A. Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2009, vol. 44, no. 13, pp. 1476–1483. Doi: 10.1080/10934520903217922.
6. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.
7. Leader J. W., Reddy K. R., Wilkie A. C. Optimization of low-cost phosphorus removal from wastewater using co-treatments with constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 2005, vol. 51, no. 9, pp. 283–290.
8. Sapon Ye. G., Martsul V. N. Phosphate sorption from wastewater by the electric arc furnace steel slag. *Prirodnyye resursy* [Natural resources], 2015, no. 1, pp. 117–123 (In Russian).
9. Drizo A., Cummings J., Weber D., Twohig E., Druschel G., Bourke B. New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag. *Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 42, no. 16, pp. 6191–6197.
10. Pratt C., Shilton A., Pratt S., Haverkamp R. G., Bolan N. S. Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent. *Environmental Science & Technology*, 2007, vol. 41, no. 9, pp. 3296–3301.
11. Pankovets A. I., Miroyevskiy S. V. Utilization of electric steel-smelting slags. *Lit'ye i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2013, no. 1, pp. 26–27 (In Russian).
12. Drizo A., Comeau Yv., Forget C., Chapuis R. P. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 21, pp. 4642–4648.
13. Drizo A., Picard H. System for removing phosphorus from wastewater. Patent US 8721885, 2014.
14. Claveau-Mallet D., Wallace S., Comeau Yv. Steel Slag Filtration for Extensive Treatment of Mining Wastewater. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2011, vol. 18, pp. 188–201.
15. Sverguzova S. V., Vasilenko T. A. Phosphate wastewater treatment by slag from the Oskol Electrometallurgical Plant. *Nauka proizvodstvu* [Science for manufacturing], 2001, vol. 41, no. 3, pp. 38–40 (In Russian).
16. Barca C., Gérente C., Meyer D., Chazarenc F., Andrès Y. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water research*, 2012, vol. 46, no. 7, pp. 2376–2384.
17. Sapon Ye. G., Martsul V. N. Phosphates purification of waste water by natural materials and industrial wastes (comparative study). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 20–28 (In Russian).
18. Freeman J. S., Rowell D. L. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *Journal of Soil Science*, 1981, vol. 32, no. 1, pp. 75–84.
19. Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Lenore S. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC, 2012. 1445 p.
20. Dubrovin V. K., Zaslavskaya O. M., Chesnokov A. A. Hydration mechanism of crystallohydrated calcium silicate investments. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University, Series Metallurgy], 2010, vol. 189, no. 13, pp. 59–63 (In Russian).

21. Han C., Wang Z., Wu Q., Yang W., Yang H., Xue X. Evaluation of the role of inherent Ca^{2+} in phosphorus removal from wastewater system. *Water Science and Technology*, 2016. vol. 73, no. 7, pp. 1644–1651.

22. Herrmann I., Jourak A., Gustafsson J. P., Hedström A., Lundström T. S., Viklander M. Modeling phosphate transport and removal in a compact bed filled with a mineral-based sorbent for domestic wastewater treatment. *Journal of contaminant hydrology*, 2013, vol. 154, pp. 70–77.

23. Savostin A. V., Shuray P. Ye., Pil'nikov A. F. Research of electrokinetic properties of lime milk. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya* [News of institution of higher education. Food Technology], 2008, no. 5–6 (305–306), pp. 38–41 (In Russian).

24. Sorokina I. D., Dresvyannikov A. F., Petrova Ye. V., Kamaliyeva A. R. Determination of the zeta potential of systems based on Fe (II), Fe (III), Al (III), SO_4^{2-} , Cl^- – H_2O – OH^- and assessment of its influence on the coagulation process *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2012, vol. 15, no. 7, pp. 43–45 (In Russian).

25. Zhurba M. G., Nezhlukchenko V. M. The adhesive properties and sludge formation in contact filter granular beds. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 2008, vol. 30, no. 4, pp. 444–459 (In Russian).

26. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Colloid chemistry course. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 464 p.

Информация об авторе

Сапон Егор Геннадьевич – ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sapon@belstu.by

Information about the author

Sapon Yehor Gennad'yevich – assistant lecturer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sapon@belstu.by

Поступила 20.12.2019