

Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКА
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОНИКЕЛЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД**

Изучен минералогический состав шлака при производстве ферроникеля. Показано наличие аморфного состояния и сорбционных свойств по отношению к органическим соединениям. Определены оптимальные условия активации шлакового сорбента. Доказано практическое отсутствие десорбции поглощенного вещества.

Ключевые слова: диопсид, десорбция, сорбция, статическая обменная емкость, шлак.

Введение. Эффективным способом, позволяющим очищать сточные воды от нефте- и маслопродуктов до уровня ПДК независимо от их химической устойчивости и без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений, является сорбция. Безынерционный равновесный процесс сорбции успешно используется как при нормальной эксплуатации в производственных условиях, так и при ликвидации аварий. В связи с этим актуален правильный выбор сорбционного материала для решения конкретных задач очистки сточных вод на производстве. Так, в [1 – 4] изучены возможности применения отходов производства в качестве адсорбентов для очистки промышленных сточных вод от органических примесей. В [1] приведены примеры использования металлургических шлаков, гальванических шламов, сталеплавильной пыли, керамической крошки, отходов водоподготовки тепловых электростанций, древесных, слюдоподобных и ряда других отходов для адсорбции из сточных вод органических веществ и тяжелых металлов (ТМ). Отмечена эффективность совместной переработки сточных вод различных производств. Показано, что применение отходов производств существенно снижает затраты на очистку сточных вод, а в некоторых случаях даже повышает степень их очистки. В [2 – 4] исследованы сорбционные свойства шлаков различного происхождения. Предложена [4] предварительная соляно-кислотная активация шлаковых сорбентов.

Использование шламов и шлаков в качестве сорбентов требует тщательного предварительного исследования их свойств. Ранее [5 – 8] нами были изучены некоторые аспекты сорбции органических соединений

шлаком Побужского ферроникелевого комбината. Выявлено, что механизм сорбции органических красителей за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака обусловлен высоким содержанием в нем диоксида в аморфном состоянии (53%). Поверхностное поглощение подтверждается расчетом удельного адсорбционного объема шлака, равного 0,03 см³/г, что меньше в сравнении с наиболее эффективными микропористыми сорбентами (0,4 – 0,6 см³/г). Сорбция органических красителей на таком сорбенте является активированной, характеризуется специфичностью по отношению к молекулам органических соединений, имеет физическую природу и вызвана дисперсионными взаимодействиями адсорбента и сорбатов [5, 6]. Сорбция красителя метиленового синего (МС) шлаком является мономолекулярной и протекает с участием сорбционных центров с одинаковой активностью [8]. Для диоксида не характерны электростатические взаимодействия, как при ионном обмене, что подтверждается отсутствием адсорбции ионов ТМ. В работах [6 – 8] показано, что целесообразность химической активации шлака кислотой вызвано разрыхлением поверхности шлака и появлением дополнительного пика на ИК-спектрах, являющегося результатом новой координации молекул воды с кристаллической решеткой диоксида. Порядок процесса сорбции МС диоксидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения МС (сорбат) : шлаковый сорбент. Возможно количественное описание сорбции МС (*A*, ммоль/г) шлаком с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра [8]:

$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}$$

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств шлаков Побужского ферроникелевого комбината по отношению к красителю метиленовому синему, оптимизация условий активации шлакового сорбента.

Методика эксперимента. Методы исследования – рентгенофазовый и спектрофотометрический. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Первичный поиск фаз проведен по карте PDF-1 [9], после чего были рассчитаны рентгенограммы по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [10]. Сорбционные свойства тонкоизмельченного шлака изучали спектрофотометрическим методом с помощью СПЕКОЛ 11 относительно дистиллированной воды при длине волны $\lambda = 620$ нм. Концентрации МС определяли по предварительно построенной калибровочной кривой.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлака (сухой и вымоченный в воде в течение одного месяца) подобны и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, в каждой из катионных позиций которых могут содержаться катионы алюминия. Волнистый характер дифрактограмм подтверждает наличие аморфного состояния вещества, характеризующегося высоким потенциалом к сорбции. Для дополнительного повышения сорбционной способности шлака проводили его предварительную химическую активацию в растворах кислот и щелочи NaOH при разных температурах. Соотношение шлака и объема активирующего раствора – 5 г : 20 см³, продолжительность выдержки – одни сутки. Сорбцию проводили в статических условиях, при этом соотношение шлака и раствора ($C = 0,01$ г/дм³) МС составляло 5 г : 100 см³, продолжительность выдержки – трое суток. Согласно литературным данным [11] этого времени вполне достаточно для установления обменного равновесия при сорбции органического вещества на сорбенте неорганической природы. Статическую обменную емкость (СОЕ, мг/г) определяли по формуле

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}$$

Результаты и их обсуждение. Следует отметить, что активация шлака как сорбента в растворах кислот более эффективна по сравнению с щелочной обработкой и вымачиванием в воде (табл. 1). Для исследованных кислот наивысшие значения СОЕ и степени извлечения МС из раствора достигаются при предварительной выдержке МС в растворе 1 М H_2SO_4 . Такая концентрация кислоты является оптимальной, так как ее повышение вызывает лишней расход реактива, а снижение уменьшает емкость шлака.

Изучена зависимость эффективности активации шлака от температуры. При активации шлака водой СОЕ и степень извлечения МС из жидкой фазы изменяются незначительно. Максимум эффективности активации достигается при 40°C, однако СОЕ при этом повышается лишь на 3,7% по сравнению с 20°C. При обработке паром в течение одного часа СОЕ составляет 0,11 мг/г, что близко к таковому при 20°C. Кроме того, структура шлака изменяется до пылевидной. Данный фактор не благоприятствует использованию шлака как сорбента в питьевом водоснабжении.

При активации в растворе кислоты минимальная СОЕ шлака по МС наблюдается в температурном интервале 50 – 60°C. Повышение температуры до 70 – 80°C приводит к незначительному увеличению СОЕ. Наивысшее значение СОЕ наблюдается при 20°C (рис. 1).

Таблица 1. Изменение сорбционной емкости шлака ферроникелевого производства по метиленовому синему (МС) при кислотной и щелочной активации

Предварительное вымачивание шлака в растворе	T °С	Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³	Степень извлечения МС из раствора, %	СОЕ шлака по МС, мг/г
1 М НСl	20	0,0028	72	0,144
1 М ННО ₃	20	0,0028	72	0,144
0,5 М Н ₂ SO ₄	20	0,0023	77	0,154
0,25 М Н ₂ SO ₄	20	0,0031	69	0,138
0,125 М Н ₂ SO ₄	20	0,0032	68	0,136
0,05 М Н ₂ SO ₄	20	0,0033	67	0,134
0,025 М Н ₂ SO ₄	20	0,0038	62	0,124
0,005 М Н ₂ SO ₄	20	0,0039	61	0,122
0,5 М Н ₂ SO ₄	40	0,0049	51	0,102
То же	50	0,0061	39	0,078
– “ –	60	0,006	40	0,08
– “ –	70–80	0,0056	44	0,088
1 М NaOH	20	0,0039	61	0,122
То же	40	0,0056	44	0,088
– “ –	50	0,0054	47	0,092
– “ –	60	0,0052	48	0,096
– “ –	70–80	0,003	70	0,14
Н ₂ О	20	0,0046	54	0,108
То же	40	0,0044	56	0,112
– “ –	50	0,0051	49	0,098
– “ –	60	0,0059	41	0,082
– “ –	70–80	0,0054	46	0,092
Н ₂ О (пар)	100	0,0045	55	0,110

Для раствора щелочи минимальное значение СОЕ наблюдается при 40 – 50°С, максимальное – при 70 – 80°С (см. рис.1). Причем величина данного максимума 0,14 мг/г ниже, чем для кислотной активации при

20°C – 0,154 мг/г. Степень извлечения МС из раствора снижается на 7%. Таким образом, наиболее целесообразной является химическая кислотная активация при 20°C.

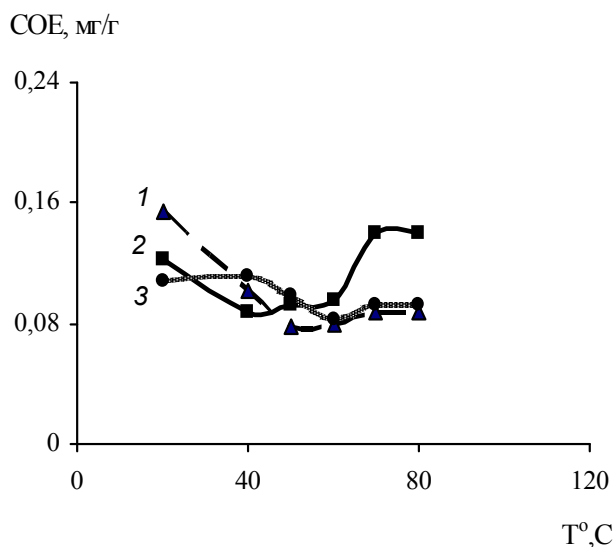


Рис. 1. Изменение сорбционной емкости шлака по метиловому синему при его активации в растворах: 1 – 1 M H₂SO₄; 2 – 1 M NaOH; 3 – в воде при разных температурах

Обработка в растворе кислоты требует последующей промывки шлака, которую проводили при разной длительности и в разных режимах. Исследования показали, что сорбционная емкость не зависит от длительности и режима промывки (табл. 2). Поэтому рекомендован наиболее простой вариант двухразовой промывки водой.

Таблица 2. Влияние режима и длительности промывки шлака на его сорбционную активность (1 г шлака на 100 см³ раствора 0,01 г/дм³ метиленового синего)

Режим промывки	Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³
Двухразовая промывка	0,0044
Выдержка в воде 1 сут	0,0046
Выдержка в воде 2 сут	0,0045
Выдержка в воде 3 сут	0,0042
Выдержка в воде 4 сут	0,0043

Максимальное значение СОЕ шлака в статических условиях установлено экспериментально при выдержке 5 г шлака после кислотной активации в 100 см³ раствора 0,01 г/дм³ МС с измерением оптической плотности раствора в течение 20 сут (рис. 2). В течение 10 сут достигается значение СОЕ 0,194 мг/г, составляющее 96,9% очистки.

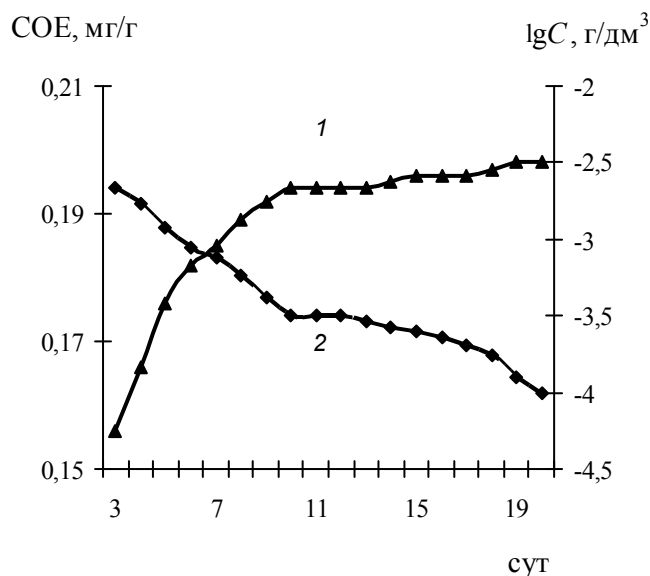


Рис. 2. Изменение СОЕ шлака и концентрации сорбата метиленового синего в растворе во времени: 1 – СОЕ; 2 – lgC

Эффективность сорбции подтверждается практическим отсутствием десорбции МС из шлака без предварительной его активации. При месячной выдержке отработанного шлака в дистиллированной воде МС десорбировался в воду с установлением концентрации 0,0003 г/дм³, что соответствует уменьшению емкости шлака на 5,56%. Отсюда можно заключить, что сорбция обеспечивается установлением достаточно прочных связей. Практическое отсутствие обратного процесса десорбции способствует безопасности захоронения отработанного шлака и его утилизации в производстве строительных материалов.

Выводы. Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что шлак Побужского ферроникелевого комбината обладает сорбционными свойствами в результате присутствия в его составе аморфной фазы. Определены оптимальные условия активации шлакового сорбента. Изучена сорбция МС шлаковым сорбентом в статических условиях с установлением максимального значения СОЕ шлака. Доказано практическое отсутствие десорбции органического сорбата.

Резюме. Досліджено мінералогічний склад шлаку виробництва феронікелю. Показано наявність аморфного стану і сорбційних властивостей по відношенню до органічних сполук. Визначено оптимальні умови активації шлакового сорбенту. Доведено практичну відсутність десорбції поглиненої речовини.

E.B. Khobotova, I.V. Grayvoronskaya, V. V. Datsenko, V.N. Baumer

ESTIMATION OF POSSIBILITY OF FERRONICKEL PRODUCTION SLAG UTILIZATION FOR SEWAGE TREATMENT

Summary

The mineralogical composition of ferronickel production slag was researched. The availability of amorphous state and sorption properties as regards the organic substances was shown. The optimal conditions of slag sorbent activation were determined. The practical absence of desorption of absorbed substance was demonstrated.

1. *Касиков А.Г.* // Экология и пром-сть. – 2006. – № 4. – С. 28 – 36.
2. *Василенко Т.А., Порожнюк Л.А., Свергузова С.В.* // Экология ЦЧО РФ. – 1999. – № 2. – С. 108 – 112.
3. *Кирюшина Н.Ю., Тарасова Г.И., Свергузова С.В.* // Материалы V Междунар. научно-практ. конф. "Эколого-правовые и эконом. аспекты техноген. безопасности регионов" (Харьков, 20 – 22 октября 2010 г.). – Харьков, 2010. – С. 23 – 25.
4. *Свергузова С.В.* // Сб. науч. статей XIII Междунар. научно-практ. конф. "Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов"/ УркГНТЦ "Энергосталь" (Щелкино, 6 – 10 июня 2005 г.). – Харьков: Райдер, 2005. – С. 55.
5. *Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н.* // Экология и пром-сть. – 2009. – № 4. – С. 68 – 72.
6. *Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н.* // Вісн. Донец. нац. ун-ту, Сер. А. – 2009. – Вип. 2. – С. 400 – 406.
7. *Грайворонская И.В.* // Экология и пром-сть. – 2010. – № 3. – С. 46 – 52.
8. *Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Юрченко О.И.* // Вісн. нац. техн. ун-ту "ХПИ". – 2010. – № 52. – С. 36 – 45.
9. *JCPDS PDF-1 File.* International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.– www.icdd.com.

10. *Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T.* FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May – August), 1998.
11. *Маковчук В.П., Сермягина К.Н., А.Д. Караван А.Д. и др.*// Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 150 – 159.

Нац. автомобил.-дорож. ун-т,
г. Харьков, Украина

Поступила 05.11.2010