

УДК 66:628:669-154

Л.А. ФРОЛОВА, канд. хим. наук, доцент кафедры ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

Л.Б. АНИСИМОВА, канд. биол. наук, ученый секретарь Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД (ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ)

Обоснована возможность использования доменного шлака как сорбента для очистки сточных вод с получением пигментов зеленой, черной, коричневой, оранжевой цветовой гаммы. Представлены кинетические характеристики процесса очистки сточных вод, содержащих катионы тяжелых металлов, основные характеристики полученных продуктов. Установлено, что высокая степень превращения обеспечивается как химическим взаимодействием, так и адсорбцией. Разработана технологическая схема процесса.

Ключевые слова: ресурсосбережение, очистка сточных вод, доменный шлак, сорбенты, тяжёлые металлы, пигменты.

Ограничение негативного антропогенного воздействия на окружающую среду и рациональное использование природных ресурсов – важнейшая экологическая и экономическая проблема. Ежегодно образуются и накапливаются миллиарды кубометров сточных вод (СВ), содержащих соединения тяжелых металлов. Несмотря на сокращение промышленного производства и соответственно уменьшение сбросов в водные объекты, ситуация с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами остается достаточно сложной.

Производственные СВ зачастую являются многокомпонентными системами. Основным источником тяжелых металлов – концентрированные гальванические производства включают в себя тяжелые металлы, органические соединения, ингибиторы коррозии, поверхностно-активные вещества. Обеспечение высокой степени очистки – сложная научно-техническая задача [1-3]. Основные методы извлечения тяжелых металлов – реагентный, ионный обмен и сорбция. При очистке СВ, как правило, используются дорогостоящие химические вещества. Преимуществом адсорбентов является их высокая поглощающая способность, простые способы утилизации и возможность их использования как целевого продукта. Внимание исследователей привле-

кает поиск новых адсорбентов, не уступающих по своей эффективности существующим аналогам. Известны способы извлечения ионов тяжелых металлов гранулированным сорбентом с органическим связующим, предварительно обработанным бурым углем, сорбентом на основе торфа, золой ТЭЦ, естественным минералом вермикулитом [4,5]. Использование активированного угля и естественных материалов для очистки СВ сдерживается их невысокой поглотительной способностью, высокой стоимостью регенерации, которая составляет 50% от стоимости угольного материала, низкой прочностью сорбента и высокими потерями при фильтрации. Возможна очистка стоков от ионов никеля, меди, цинка путем пропускания раствора через слой сорбента. Регенерацию шлакосиликатного сорбента проводят обработкой раствором соляной кислоты. Недостатком используемых технологий является сложность регенерации и невысокая степень извлечения [6].

Наиболее перспективным является получение сорбентов из отходов производств [4]. В качестве подтверждающего примера можно привести использование сорбентов в Международном проекте с участием ИППЭ НАН Украины по очистке почв от токсичных загрязнителей CLEAN SOIL в условиях экспериментального полигона у поселка Новоалександровка. При этом в качестве сор-

бентов были использовать недорогие местные материалы и отходы от производственной и хозяйственной деятельности [7, 8]. Твердые отходы различных производств не используются или незначительно вовлекаются в процесс переработки, что обусловлено многокомпонентностью и непостоянством их состава, отсутствием надежных технологий утилизации, а также многогранностью технологических процессов и воздействием различных факторов на эти системы. Оптимальным является подход, при котором для очистки используются физико-химические свойства веществ, входящих в состав промышленных отходов, а сами отходы используются как сырье. В настоящее время накапливаются многотоннажные твердые отходы, включающие в себя сталеплавильные и доменные шлаки, отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов и др. На предприятиях черной металлургии образуется по разным оценкам более 20 млн. тонн шлаков в год. Шлаки черной металлургии используются для изготовления дорожного щебня, наполнителя бетонов, звукоизоляционных материалов [5, 6]. В связи с этим ра-

боты, направленные на решение проблем комплексной переработки и утилизации твердых и жидких промышленных отходов, являются своевременными и актуальными.

Разработка научных основ процессов сорбционной очистки СВ от тяжелых металлов позволит не только создать новые способы и технологии по их утилизации, но и целенаправленно регулировать эффективность процессов и значительно расширить области практического использования отходов. Использование доменных шлаков в качестве адсорбентов ставит перед исследователями проблему изучения влияния состава сточных вод на степень очистки шлака.

Важным является химико-технологическое обоснование использования доменного шлака в качестве сорбента тяжелых металлов, технологий его регенерации или целевого использования. Известно, что катионы тяжелых металлов – широко используемые хромофоры, входящие в состав пигментов. Можно предположить, что отработанный сорбент может быть использован как исходное сырье для получения пигментов разнообразной цветовой гаммы.

Методика эксперимента

В работе использовали модельные растворы на основе сульфата никеля, сульфата железа и сульфата хрома разных концентраций (0,7 моль/л, 0,5 моль/л та 0,25 моль/л). Эксперимент проводили в термостатируемой ячейке при температуре 30°C. Постоянную температуру поддерживали при помощи термостата УТ-5. Концентрацию катионов металлов в растворе определяли комплексонометрически. Фазовый состав высушенных порошков определялся методом рентгенофазового анализа (ДРОН-2.0, Си-K_α-излучение). Цветовые характеристики пигментов изучали колориметрическим методом.

В качестве адсорбента использовали предварительно измельченный доменный шлак. Перспективность использования доменного шлака, как адсорбента, обусловлена его высокой удельной поверхностью, а также высокой основностью. Вышеперечисленные свойства определяют адсорбционные свойства шлака.

Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом была реализована на приборе РЕММА-102 (SELMI, Украина). В режиме микроанализа элементного состава пигментов использовался энергодисперсионный спектрометр EDX (ЭДАР).

Результаты и их обсуждение

В работе изучалось влияние природы катиона, исходной концентрации и продолжительности процесса на остаточную концентрацию тяжелых металлов в растворе. Условия проведения и обоснование основных режимов проведения экспериментов приведены в работе [9].

Высокие значения модуля основности доменного шлака обеспечивает поддержание в растворе значений рН, необходимых для образования малорастворимых гидроксидов Me(OH)_n. Кроме того, присутствие поликремниевых кислот повышает эффективность процесса [10-13]. Имея высокоразвитую поверхность, поликремниевые кисло-

ты образуют коллоидные частицы, способные взаимодействовать с ионами металлов с

образованием гидросиликатов по схеме:



На первом этапе исследований определяли способность шлака связывать катионы железа, хрома, никеля. Результаты исследований представлены на рисунках 1,2,3.

Исходя из полученных данных, можно сказать, что ход кривых определяется природой катиона тяжелого металла и носит сходный характер. Для зависимостей степени очистки от времени для катионов хрома наблюдается высокая скорость процесса на первом участке, соответствующем химическому взаимодействию, и медленная вторая

стадия – коагуляция и адсорбция продукта реакции на поверхности шлака. Для катионов железа при всех исходных концентрациях не достигается высокая степень очистки. Это можно объяснить, прежде всего, образованием устойчивого коллоидного раствора гидроксида железа, плохо коагулирующегося и адсорбирующегося на поверхности шлака. В данном случае для достижения высокой степени очистки необходимо длительное отстаивание суспензии.

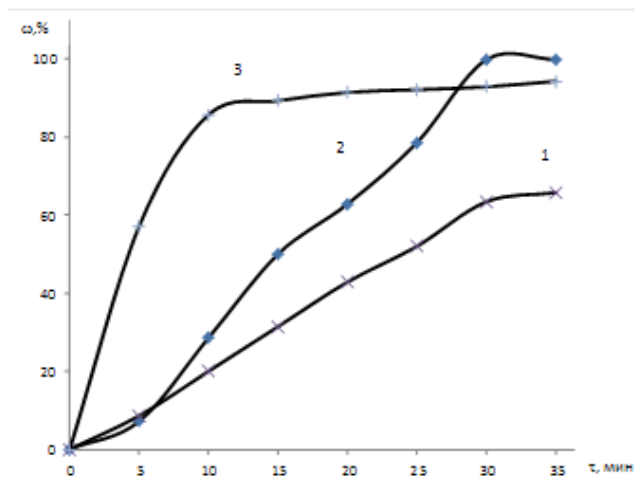


Рисунок 1 - Зависимость концентрации катионов тяжелых металлов от времени: 1-раствор сульфата железа, 2-раствор сульфата никеля, 3-раствор сульфата хрома $C_{me}^0 = 0,7 \text{ моль/л}$

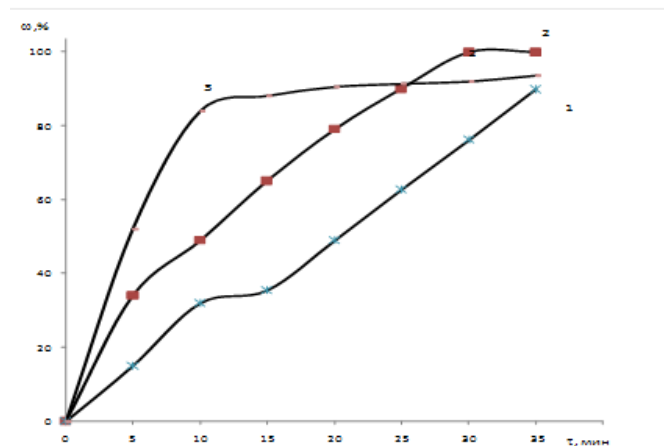


Рисунок 2 - Зависимость концентрации катионов тяжелых металлов от времени: 1-раствор сульфата железа, 2-раствор сульфата никеля, 3-раствор сульфата хрома $C_{me}^0 = 0,5 \text{ моль/л}$

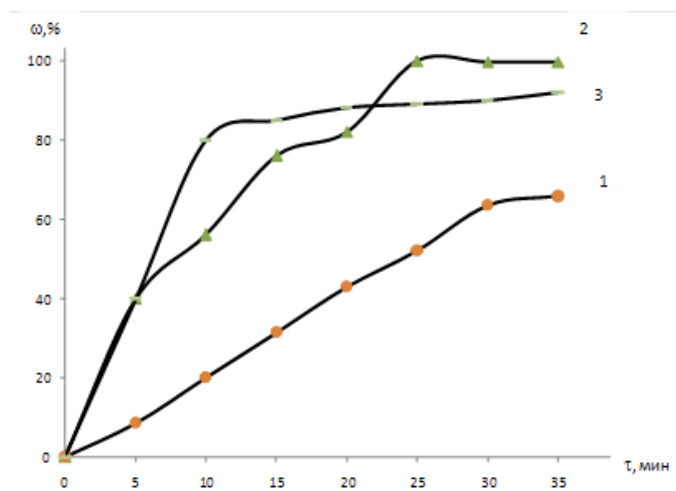


Рисунок 3 - Зависимость концентрации катионов тяжелых металлов от времени: 1-раствор сульфата железа, 2-раствор сульфата никеля, 3- раствор сульфата хрома
 $C_{те}^0 = 0,25 \text{ моль/л}$

Очистка от катионов никеля проходит с высокой степенью при всех исходных концентрациях, но также требует длительного отстаивания. Поскольку гидроксиды тяжелых металлов образуют стойкие коллоидные системы, для интенсификации процесса их осаждения в СВ обычно вводят коагулянты и флокулянты. Коллоидные частички гидроксидов имеют отрицательный заряд, поэтому использование для коагуляции электролитов с многозарядными катионами (традиционно это сульфаты алюминия или трехвалентного железа, поликремневые кислоты) может значительно ускорить процесс. Можно предположить, что в данном случае роль флокулянта, ускоряющего процесс очистки, выполняет шлак (прежде всего, для коллоидных соединений хрома и никеля).

Для определения химического состава образующихся соединений был выполнен микроскопический анализ, который показал, что до прокаливания система двухфазна (рисунок 4). На микрофотографии четко видно гидратированную аморфную стеклофазу и хорошо ограненные кристаллы образовавшихся солей. Фаза №1 – обедненная катионами металла и содержит силикаты и сульфаты кальция, фаза №2 – обогащена катионами и, по-видимому, представлена гидроксидами и силикатами. Наличие на кинетических кривых многочисленных пе-

регибов и плато (особенно для СВ, содержащих катионы железа и никеля) подтверждает совмещение химического взаимодействия на первом этапе с дальнейшей флокуляцией и хемосорбцией осадка на поверхности шлака с суммарной степенью извлечения катионов никеля 98-99%, катионов хрома – 89-93%, катионов железа – 60-80%.

Основными технологическими свойствами пигмента являются его цветовые характеристики. Катионы хрома, никеля и железа традиционно используют в качестве хромофоров в технологии получения пигментов. Поэтому далее исследовали влияние условий синтеза на цветовую гамму и интенсивность окраски. Фазовый состав исходного шлака, непрокаленного и прокаленного осадка имеет принципиальные различия: исходный шлак – аморфный; обработанный в растворе имеет пики, соответствующие соединениям кремния и алюминия; конечный продукт – имеет пики, соответствующие сложным цветообразующим соединениям, формирующимся при спекании.

Установлено, что цветовые характеристики обусловлены природой извлекаемого катиона. Интенсивность окрашивания пигмента зависит в большей степени от соотношения $n = \text{Шлак}/\text{Me}^{n+}$, а в меньшей от продолжительности процесса (рисунок 5).

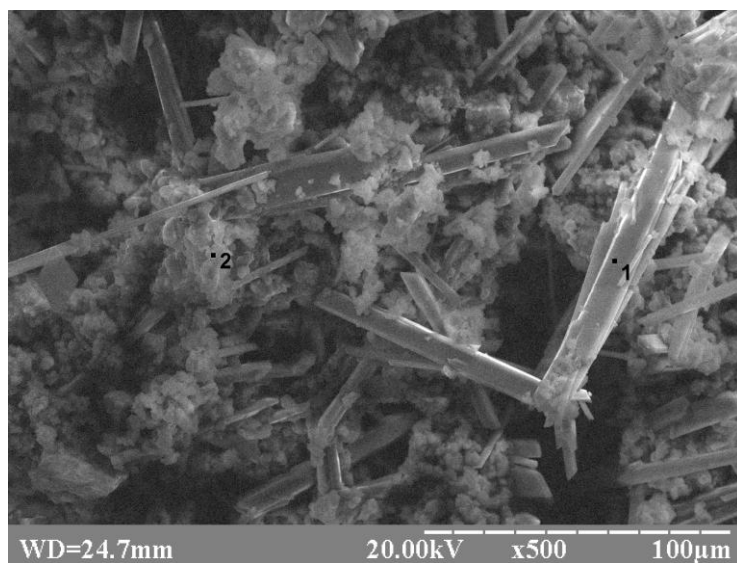


Рисунок 4 - Микрофотография частиц полученного пигмента на основе доменного шлака

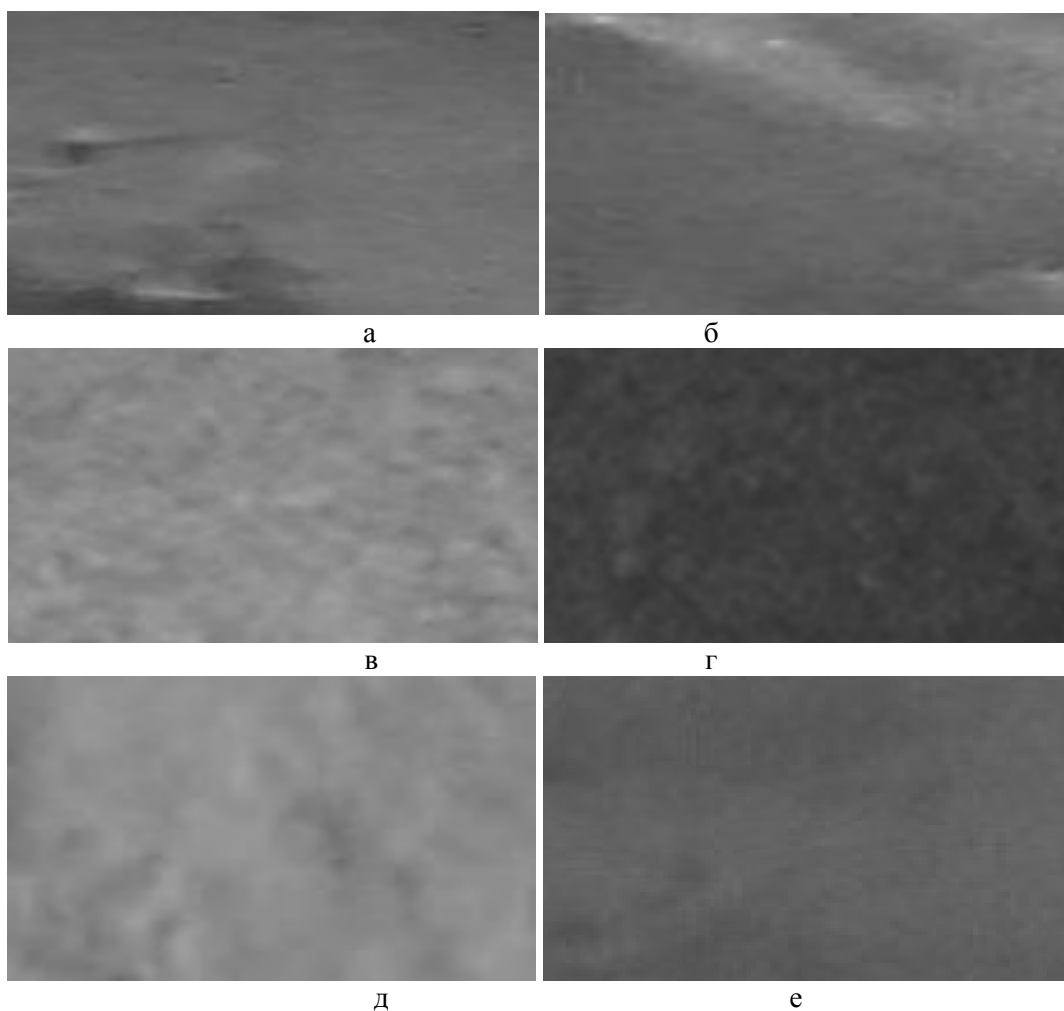


Рисунок 5 – Фотографии сорбента после термообработки при различных условиях проведения очистки: а,в,д - $t=20^{\circ}\text{C}$, $n=1$, $\tau=20$ мин; б,г,е - $t=20^{\circ}\text{C}$, $n=3$, $\tau=30$ мин, а,б- адсорбент , содержащий катионы железа; в,г,- адсорбент , содержащий катионы никеля; д,е - адсорбент , содержащий катионы хрома

Проведенные исследования позволили разработать принципиальную схему процесса очистки СВ (рисунок 6), основными стадиями которого являются следующие: 1 - приготовление высокодисперсного ад-

сорбента; 2 - извлечение ИТМ хемосорбцией; 3- отстаивание и сгущение полученной суспензии; 4 - фильтрация и промывка полученного осадка; 5 - сушка осадка; 6 - стадия дополнительной очистки сточных вод.

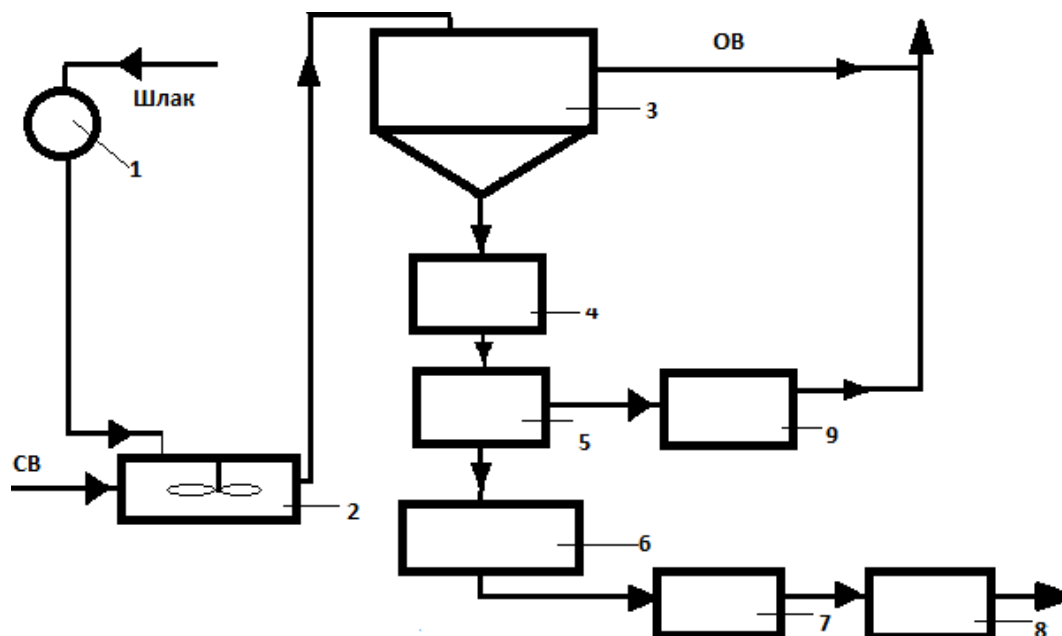


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод
1 - дозатор шлака; 2 - реактор; 3 - вертикальный отстойник; 4 - шламонакопитель; 5 - фильтр-пресс; 6 - сушилка; 7 - печь; 8 - мельница; 9 - механический фильтр; СВ - сточная вода; ОВ - очищенная вода

По технологической схеме в реактор 2 поступают СВ и при работающий мешалке дозированно подают предварительно измельченный шлак. Об окончании процесса свидетельствует отсутствие катионов тяжелых металлов в маточном растворе.

Далее суспензию подают в вертикальный отстойник 3, некоторое количество осветленной воды попадает в технологический процесс.

Осадок направляется в шламонакопитель 4 для сгущения, затем в фильтр-пресс 5

для отмывки и отжима. На выходе из фильтр-пресса паста отработанного сорбента поступает в сушилку 6, а маточный раствор – на механический фильтр 9. Вода из механического фильтра возвращается в основной технологический процесс или, если необходимо, на установку тонкой очистки.

Из сушилки отработанный сорбент попадает в печь 7, а в дальнейшем в мельницу 8. Готовый продукт идет в производство.

Выводы

Таким образом, показана возможность применения доменного шлака для извлечения ионов хрома, никеля и железа из водных растворов. Особенно перспективным является использование доменного шлака для извлечения ионов хрома. Степень очистки в этом случае достигает 97-98 %. Полученные закономерности дают возможность, варьируя параметры синтеза, полу-

чать пигменты от светло-оливкового до насыщенного зеленого, черного, коричневого цветов.

Извлечение хромофоров из сточных вод, кроме экологического значения - очищение воды, имеет и экономический эффект – это ценное вторичное сырьё, при этом утилизация компонентов извлечённых из сточных вод может составить до 50%. Наибольший

экономический эффект при очистке СВ будет достигнут при условии минимальных затрат электроэнергии, химических реагентов и утилизации тяжёлых металлов на ме-

сте образования СВ, а также использования недорогого технологического оборудования.

Перечень ссылок

1. Гошу Й.В., Царев Ю.В., Костров В.В. Кинетика адсорбции хрома из модельного раствора на оксиде железа / Й.В.Гошу, Ю.В.Царев, В.В.Костров // ЖПХ. - 2009. - № 5. - С.749-752.
2. Куцый В.Г. Удаление Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} из водных растворов сульфидами металлов / Куцый В.Г. // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2001. - №3. - С.46-48.
3. Афонский С.С., Губская Е.С., Скрипник С.В. Извлечение хрома из разбавленных хромосодержащих растворов гальванического производства / С.С.Афонский, Е.С.Губская, С.В.Скрипник // Экотехнологии и ресурсосбережение. -1998. -№ 1. - С.61-63.
4. Зосин А.П. О сорбционных свойствах шлакосиликата / А.П. Зосин, Б.И. Гуревич, И.Б. Милованова // Химия и технология силикатных материалов. - 1971. - №7. - С. 100 - 105.
5. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, Б.А. Маслобоев // Вестник МГТУ.- 2008. -Т.11, №3.- С.502-505.
6. Патент UA 65734 U, МКП B01J 20/10 (2006.01). Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку / Е.Б. Хоботова, І.В. Грайворонська, В.В. Даценко, І.С. Марченко, власник ХНАДУ. - Заявка U 2011 07071 від 06.06.2011; опубл.12.12.2011; Бюл.№23.
7. CLEANSOIL. An Innovate Method for the On-Site remediation of Polluted Soil Under Existing In-frastructures. INCO-STREP Project supported by the European Commission under the 6th Framework Programme (FP6). INCO-CT-2005-013420 // Verein zur Forderung des Technologie Transfers an der Hochschule Bremerhaven e.V. (TTZ – Bionord, Germany). – Bremerhaven, 2005. – 2 p.
8. Основные результаты опытно-промышленной проверки международного проекта по очистке почв от токсичных загрязнителей CLEANSOIL в условиях экспериментального полигона у поселка Новоалександровка / Н.А. Емец, О.К. Тяпкин, О.А. Скрипник, М. Hänel // Екологія і природокористування. - 2007, Вип. 10. – С. 112-126.
9. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / [Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В. и др.]. - М.: Металлургия, 1987. – 238 с.
10. Бобович Б.Б. Переработка промышленных отходов: учебник для вузов / Бобович Б.Б. – М.: «СП ИнтерметИнжиниринг», 1999. – 445 с.
11. Фролова Л. А. Синтез хромсодержащих пигментов на основе отхода металлургического производства / Л. А. Фролова, А. А. Пивоваров, Е. Г. Цепич // Праці Одеського політехнічного університету. - 2013. - Вип. 3. - С. 272-277.
12. Нестеренко С.В. Физические свойства металлургических шлаков. Справочное издание./ С.В.Нестеренко, Н.А. Овчинников, В.М. Хоменко.– Д.: Донецк.–2001. – 224 с.
13. Кулик В.А. Оптимизация составов закладочных смесей. Часть 1. Анализ химико-минералогического состава и физико-технических показателей шлаков Донецко-Приднепровского региона/ В.А.Кулик, А.А. Салей, А.А. Сигунов, И.С. Стрельченко// Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №2. – С. 54-60.

*Стаття надійшла до редколегії 11.11.2015 р. російською мовою
Стаття рекомендована членом редколегії канд. техн. наук М.А. Ємцем*

Л.А. ФРОЛОВА¹, Л.Б. АНІСІМОВА²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ, Україна

²Інститут проблем природокористування та екології НАН України,
м. Дніпропетровськ, Україна

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД (ВИКОРИСТАННЯ ДОМЕННОГО ШЛАКУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПІГМЕНТІВ)

Обґрунтовано можливість використання доменного шлаку як сорбенту для очищення стічних вод з одержанням пігментів зеленої, чорної, коричневої, жовтогарячої колірної гами. Представлено кінетичні характеристики процесу очищення стічних вод, основні характеристики отриманих продуктів. Встановлено, що високий ступінь перетворення забезпечується як хімічною взаємодією, так і адсорбцією. Розроблено технологічну схему процесу.

Ключові слова: ресурсозбереження, очистка стічних вод, доменний шлак, сорбенти, важкі метали, пігменти

L.A. FROLOVA¹, L.B. ANISIMOVA²

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine*

²*Institute for Nature Management Problems and Ecology of NAS of Ukraine,
Dnipropetrovsk, Ukraine*

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES IN WASTEWATER TREATMENT (USAGE OF BLAST FURNACE SLAG FOR PIGMENTS)

Usage of blast furnace slag as a sorbent for sewage treatment to obtain green, black, brown, orange color pigments was substantiated. Kinetic characteristics of a treatment process for the wastewater with heavy metals cations and the main characteristics for the obtained product are presented. There are established that high degree of conversion is provided like chemical interaction and as well adsorption. Process flow scheme was developed

Keywords: resource conservation, waste water treatment, blast furnace slag, sorbents, heavy metals, pigments