

Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

На правах рукописи

ГРАЙВОРОНСКАЯ ИННА ВАЛЕРЬЕВНА

УДК 504.064.4:658.567.1:574.63

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ В
СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ВОД**

21.06.01 – экологическая безопасность

Диссертация на соискание научной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Хоботова Элина Борисовна,

доктор химических наук, профессор

Харьков – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	7
Раздел 1	ТЕХНОГЕННЫЕ СОРБЕНТЫ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ СТАДИЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	14
1.1	Использование промышленных отходов в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод от загрязнителей неорганической природы	16
1.2	Поглощение органических соединений сорбентами искусственного происхождения	23
1.3	Методы переработки, утилизации и регенерации сорбентов после сорбции	28
1.4	Актуальность выбора металлургических шлаков как сорбентов органических соединений	31
	Выводы	33
Раздел 2	ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ	35
2.1	Методы изучения состава кристаллической компоненты шлаков	35
2.2	Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаков производства ферросплавов	36
2.2.1	Образцы шлака ООО Побужского ФНК производства сплавов FeNi	36
2.2.2	Образцы шлака ПАО НЗФ производства сплавов FeSiMn	40
2.2.3	Образцы шлака ПАО НЗФ производства сплавов FeMn	42
2.2.4	Образцы шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	42
2.3	Результаты электронно-зондового микроанализа	46
2.3.1	Образцы шлаков ПФНК и НЗФ	46
2.3.2	Образцы шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	47
2.4	Петрографическое и химическое спектральное исследование	50

образцов шлака ПФНК производства сплавов FeNi

2.5	Расчет массовой доли кристаллического и аморфного состояний в шлаке ПФНК производства FeNi	52
2.6	Определение удельной поверхности шлака с помощью метода воздухопроницаемости	55
2.7	Морфология поверхности шлаковых частиц	55
2.7.1	Образцы шлаков ПФНК и НЗФ	55
2.7.2	Образцы шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	56
2.8	Радиоактивность металлургических шлаков	58
2.8.1	Гамма-спектрометрический метод исследования	58
2.8.2	Радионуклидный состав шлаков	59
2.8.3	Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов шлаков ПФНК и НЗФ	60
2.8.4	Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	61
2.9	Присутствие примесей в шлаке ПФНК производства сплавов FeNi	63
2.10	Методы исследования сорбционных свойств шлаков	64
2.10.1	Определение концентраций сорбатов в растворах методами спектрофотометрическим и капиллярного электрофореза	64
2.10.2	Исследование модельных образцов растворов органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором	65
2.10.3	Определение концентрации анилина в растворах методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором	65
2.10.4	Определение концентрации ПАВ в растворах	66
	Выводы	67
Раздел 3	УСЛОВИЯ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ ШЛАКАМИ	70
3.1	Виды активации шлаковых сорбентов	70

3.1.1	Активация шлака ПФНК производства сплавов FeNi	71
3.1.2	Активация шлака НЗФ производства сплавов FeSiMn	79
3.1.3	Химическое модифицирование поверхности шлаков ПФНК производства сплавов FeNi и НЗФ производства сплавов FeSiMn	80
3.1.4	Активация гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	83
3.1.5	Поверхностные адсорбционные центры частиц шлака «АрселорМиттал Кривой Рог»	84
3.2	Заряд поверхности шлаковых частиц и величина электрокинетического потенциала	86
3.3	Процессы выщелачивания в жидкую фазу компонентов шлаков и десорбции поглощенных сорбатов	87
3.3.1	Процессы поступления компонентов шлака ПФНК и десорбции сорбатов в раствор	87
3.3.2	Процессы разрушения шлаков ПАО НЗФ и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в водных растворах и десорбции поглощенных сорбатов	90
	Выводы	91
Раздел 4	КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ШЛАКОВЫМИ СОРБЕНТАМИ ПФНК, НЗФ, «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ»	93
4.1	Кинетические характеристики сорбции органических красителей металлургическими шлаками	93
4.1.1	Порядок процесса адсорбции	93
4.1.2	Вид изотерм адсорбции	96
4.1.3	Уравнения адсорбции	98
4.2	Эффективность адсорбции органических красителей шлаком ПФНК на основе диоксида	99
4.2.1	Эффективность адсорбции МС шлаком ПФНК	99
4.2.2	Эффективность адсорбции КК и МВ шлаком ПФНК	103

4.2.3	Влияние рН жидкой фазы на процесс адсорбции шлаком ПФНК органических красителей	106
4.3	Адсорбция шлаком ПФНК низкомолекулярных ароматических соединений	110
4.4	Адсорбция ПАВ шлаковыми адсорбентами	119
4.5	Характер адсорбционного взаимодействия органических сорбатов с поверхностью шлаков на основе алюмосиликатов Са и Mg	124
4.6	Оценка целесообразности применения шлаковых адсорбентов в сорбционной очистке промышленных сточных вод от органических загрязнителей	128
	Выводы	129
Раздел 5	СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ШЛАКОВЫМИ СОРБЕНТАМИ	132
5.1	Методика определения сорбционных свойств металлургических шлаков	132
5.1.1	Стадии и методы исследования, основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов	132
5.1.2	Технологические характеристики металлургических шлаков как адсорбентов и определение направления практического использования	137
5.2	Способ получения адсорбента на основе металлургического шлака	138
5.3	Математическое моделирование адсорбции шлаковым сорбентом	140
5.3.1	Влияние соотношения «сорбат : шлак» и времени на протекание адсорбции МС	141

5.3.2	Влияние рН раствора сорбата и времени на протекание адсорбции МС	144
5.4	Противоточно-ступенчатая адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ПАВ в области высоких концентраций с использованием шлакового сорбента	146
5.5	Перекрестно-ступенчатая адсорбционная очистка промышленных сточных вод от органических загрязнений шлаковым сорбентом с обеспечением цикла оборотного водоснабжения	151
5.6	Эколого-экономическая целесообразность адсорбционной очистки промышленной сточной воды сорбентом на основе металлургического шлака с обеспечением оборотного водоснабжения	159
5.6.1	Эколого-экономический эффект адсорбционной очистки промышленных сточных вод шлаковым сорбентом при оборотном водоснабжении	159
5.6.2	Природоохранный эффект от загрязнения водоемов	161
	Выводы	162
	ВЫВОДЫ	164
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	167
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	193
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	199
	ПРИЛОЖЕНИЕ В	207
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г	216
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д	218
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е	220

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы заключается в улучшении экологической ситуации промышленных регионов при использовании металлургических шлаков в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод с существенной минимизацией их объемов. Внедрение малоотходных технологий стимулирует реализацию мероприятий по охране окружающей среды: выявление ресурсной ценности и полезных свойств металлургических шлаков, обоснование целесообразности их утилизации в качестве технических материалов и сорбентов при очистке промышленных сточных вод. Экологическая безопасность обеспечивается путем предотвращения сброса промышленных сточных вод при внедрении систем оборотного водоснабжения предприятий за счет использования металлургических шлаков в качестве сорбционного материала.

В настоящее время отсутствуют сведения об адсорбции шлаковыми адсорбентами органических соединений различной природы из водных растворов, что не дает возможности регулировать процесс сорбционной очистки промышленных сточных вод. Вместе с тем подобные вопросы возникают в технологиях очистки промышленных сточных вод и водоподготовки в связи с повышением требований к экологической безопасности промышленных предприятий. Является актуальным эмпирическое определение наиболее эффективных условий адсорбционной очистки сточных вод шлаковыми сорбентами: ООО Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК), ПАО Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», установление общих закономерностей, которые помогают повысить эффективность технологического режима.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Экологической основой для выполнения исследований по выбранной теме является Закон Украины «Про відходи», Постановления Верховной Рады

Украины «Про основні напрями державної політики України в сфері охорони навколишнього середовища, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки», «Стратегія державної екологічної політики України на період до 2020 року».

Диссертационная работа является составной частью исследований, осуществляемых по тематическим планам Министерства образования и науки Украины в рамках выполнения научно-исследовательских работ на кафедре химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, в которых соискатель была исполнителем ряда этапов: «Сорбционные свойства металлургических шлаков на основе алюмосиликатов кальция и магния» (государственный реестр № 0111U009852); «Определение сорбционных свойств металлургических шлаков» (государственный реестр № 0113U005176); «Ступенчатая адсорбционная очистка сточных вод шлаковым сорбентом» (государственный реестр № 0113U005762).

Целью диссертационной работы является обеспечение экологической безопасности путем минимизации накопления промышленных сточных вод и использование металлургических шлаков как техногенного сырья в технологиях сорбционной очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей.

Для достижения цели поставлены и решены такие задачи:

– обоснование экологической безопасности за счет использования металлургических шлаков в качестве адсорбентов, определение элементного, минералогического и радионуклидного составов шлаков и изменения морфологии поверхности частиц в различных условиях;

– выявление корреляции между условиями активации шлаков и изменением природы поверхностных функциональных групп, увеличением скорости адсорбции и сорбционной активности по ряду органических веществ, подбора интервала рН промышленных сточных вод, обеспечивающего повышение эффективности адсорбции;

– изучение кинетических характеристик процесса адсорбции органических соединений разного происхождения шлаковыми адсорбентами и количественное описание протекания адсорбции в реальных условиях;

– обоснование экологической безопасности шлаков после сорбции путем исследования процессов десорбции сорбатов из шлаков;

– разработка схем оборотного водоснабжения при использовании сорбционной очистки шлаковыми адсорбентами сточных вод, содержащих органические загрязнители.

Объект исследования – процессы адсорбционной очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей при использовании металлургических шлаков в качестве адсорбентов для обеспечения экологической безопасности.

Предмет исследования – повышение эффективности адсорбционной очистки промышленных сточных вод сорбентами на основе металлургических шлаков путем установления корреляции между оксидным, минералогическим составом фракций, видом ее активации и количественными показателями адсорбции, характеризующими ресурсную ценность металлургических шлаков как адсорбентов.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовали комплекс современных методов теоретических и экспериментальных исследований. Минералогический состав техногенного сырья определен при помощи рентгенофазового и петрографического анализа. Элементный состав и морфология поверхности частиц шлаков исследованы методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе. Гамма-спектрометрическим методом установлены показатели радиационной активности шлаков. Природа и состояние поверхностных функциональных групп шлаковых частиц определялись при помощи ИК-спектрофотометрии. Адсорбционные свойства образцов определены следующими методами: спектрофотометрическим, хроматографическим, флуориметрическим и общего углерода. Вымывание собственных компонентов шлака в раствор и процессы

десорбции поглощенных сорбатов исследованы методом капиллярного электрофореза.

Научная новизна полученных результатов. Теоретически обоснована и экспериментально доказана высокая эффективность адсорбционной очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей полученными шлаковыми сорбентами на основе металлургических шлаков.

Впервые:

- научно обоснованы критерии экологически безопасного использования металлургических шлаков в производстве адсорбентов и выявлено варьирование элементного, оксидного, минералогического и радионуклидного составов гранулометрических фракций металлургических шлаков, на основе которых расширена база данных относительно полезных свойств и содержания естественных радионуклидов в металлургических шлаках;

- установлены условия повышения эффективности адсорбционного процесса очистки промышленных сточных вод при выявлении взаимосвязи между частью аморфной фазы и адсорбционных центров, степенью разрыхленности и зарядом поверхности частиц шлаков, видом химической активации фракций шлаков и их адсорбционной активностью;

- исследован механизм процесса адсорбции органических соединений шлаковыми адсорбентами в различных условиях, причины его изменения во времени и получены математические модели процесса адсорбции;

- получило дальнейшее развитие научное направление относительно повышения эффективности адсорбции органических соединений различного происхождения шлаковыми сорбентами, что позволяет создавать высокоэффективные технологические режимы адсорбционной очистки промышленных сточных вод.

Практическое значение полученных результатов. По результатам выдвинутых в работе научных положений и полученных экспериментальных данных разработана методика определения сорбционных свойств

металлургических шлаков, что позволяет наиболее эффективно и полно изучить сорбционные свойства шлаков, спрогнозировать перспективы использования шлаков в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод, сэкономить водные ресурсы при дальнейшем использовании шлаков в качестве адсорбентов техногенного происхождения.

Разработан способ получения сорбента на основе металлургического шлака с высокими показателями адсорбции. Разработанная методика расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом на основе диоксида в различных условиях процесса, обоснованная на достоверных уравнениях регрессии, включает основные количественные показатели и параметры протекания адсорбционного процесса, позволяет определить оптимальные условия адсорбции органических соединений, рассчитать эффективность и величину адсорбции, рекомендуется для прогнозирования протекания сорбционной очистки промышленных сточных вод в реальных условиях.

Разработан способ перекрестно-ступенчатой адсорбционной очистки промышленных сточных вод шлаковым сорбентом с обеспечением цикла обратного водоснабжения. Разработан способ противоточно-ступенчатой адсорбционной очистки промышленных сточных вод от ПАВ в области высоких концентраций.

Приоритет разработок защищен 2 патентами Украины на полезные модели, 1 патентом Украины на изобретение и 2 свидетельствами о регистрации авторских прав на научные и практические сочинения. Результаты исследований внедрены в научно-производственном ООО «МАТЭКО» (акт внедрения от 28 февраля 2013 г.), ООО НПП «Ноосфера» и используются в системе водоподготовки и водоотведения ООО «ПФК» (пгт. Побужское) и на объекте «Водоснабжение г. Бердянска из Каховского магистрального канала» (акт внедрения от 30 мая 2011 г.), в учебном процессе Харьковского национального автомобильно-дорожного университета при подготовке бакалавров по направлению 6.040106 «Экология, охрана окружающей среды и сбалансированное природопользование», 6.060101 «Строительство».

Личный вклад соискателя. Основные идеи, теоретические положения, результаты экспериментальных исследований, обобщения и выводы диссертационной работы принадлежат автору. Автором проведен анализ литературных источников по теме диссертации, определены цель и задачи работы, проведен научный анализ и обработка экспериментальных результатов, сделан вклад в обоснование и формулирование выводов. Соискателем определены адсорбционные свойства металлургических шлаков, разработаны способ получения сорбента на основе металлургического шлака и методика расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом. Разработана схема адсорбционной ступенчатой очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей с обеспечением цикла оборотного водоснабжения.

Апробация результатов исследований. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V Международной научно-практической конференции "Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов" (г. Днепропетровск, 2009 г.); VI-X Всеукраинских научных конференциях студентов, магистров и аспирантов "Современные проблемы экологии и геотехнологии" (г. Житомир, 2009-2013 гг.); XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Экология. Человек. Общество" (г. Киев, 2011 г.); VI, VII Международных научно-практических конференциях при участии молодых ученых и студентов "Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов" (г. Харьков, 2011, 2012 гг.); IV, V Международных научно-практических конференциях "Человек – природа – общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии" (г. Симферополь, 2011, 2012 гг.); XVIII, XIX Международных научно-практических конференциях "Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов" (г. Щелкино, 2010, 2011 гг.); VII, IX Международных конференциях "Сотрудничество для решения проблем отходов" (г. Харьков, 2010, 2012 гг.); XVIII-XX Международных научно-технических конференциях "Экологическая

и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов" (г. Бердянск, 2010-2012 гг.); IV Международной научно-практической конференции "Экология – образование, наука, промышленность и здоровье" (г. Белгород, 2011 г.); III Международной научно-практической конференции "Современные проблемы биологии, экологии и химии" (г. Запорожье, 2012 г.); III, IV Всеукраинских съездах экологов с международным участием (г. Винница, 2011, 2013 гг.); VI Международной научно-практической конференции "Формы жизни и вопросы их сосуществования" (Лондон – Одесса – Киев, 2011 г.); VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых "Экологический интеллект – 2013" (г. Днепропетровск, 2013 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 40 научных работах, среди них 2 монографии (в соавторстве), 13 статей в специализированных изданиях, 4 статьи в зарубежных изданиях, 16 материалов конференций, 2 патента Украины на полезные модели, 1 патент Украины на изобретение и 2 свидетельства Украины о регистрации авторского права.

РАЗДЕЛ 1

ТЕХНОГЕННЫЕ СОРБЕНТЫ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ СТАДИЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Современная экологическая ситуация в Украине характеризуется высокой антропогенной нагрузкой на окружающую природную среду (ОПС). В ряде регионов сложилась кризисная ситуация, отдельная их часть объявлена регионами экологического бедствия. Многие факторы способствовали этому: хищническое отношение к природным ресурсам, несовершенство технологических процессов, практическое отсутствие оборудования по очистке сточных вод, накопление огромного количества отходов, экологическая безграмотность представителей производства. Экологические проблемы столь многочисленны и глубоки, что разрешить их можно только комплексно. Такой подход экономичен и экологичен [1, 2]. Он характеризуется двумя аспектами: улучшением экологической ситуации в районах накопления металлургических шлаков и обеспечением экологической безопасности в связи с уменьшением объемов стоков при использовании металлургических шлаков в технологиях очистки.

Особую значимость приобретает использование ценных компонентов, входящих в состав металлургических шлаков [3]. На современном технологическом уровне ресурсную ценность представляют около 120-150 млн т ежегодно образующихся отходов, что является значительным резервом и может создать основу при замене компонентов критического импорта Украины. Эти отходы образуют техногенные месторождения, пригодные по ряду оценок для промышленного освоения [4]. За счет комплексного использования техногенных отходов черной металлургии можно на 15 % увеличить годовой объем полезной продукции, на 20-30 % снизить ее себестоимость и на 40-50 % уменьшить капитальные вложения. [5]. Для выявления ресурсной ценности

шлаковых отходов необходимо изучение основных свойств экологически опасных отходов предприятий [6].

Интенсивное развитие промышленности приводит к значительному росту количества сточных вод. Сброс их в водоемы обуславливает загрязнение последних, уменьшение ресурсов чистой пресной воды, ухудшение состояния ОПС. В Украине на государственном уровне неоднократно принимались решения относительно повышения эффективности мероприятий по охране природы и рациональному использованию водных ресурсов. Для их внедрения в жизнь является важной разработкой замкнутых циклов водопотребления, обеспечивающих возвращение очищенных вод в технологический процесс.

Для успешного решения поставленных задач необходимо знание физико-химических технологических процессов очистки сточных вод. Одним из перспективных способов очистки вод является сорбционная технология. Достоинством сорбционного метода является высокая эффективность, достигающая 85-95 %, возможность очистки вод, содержащих различные загрязняющие компоненты, поддержание постоянства сорбционной емкости сорбента и возможность его регенерации, что обеспечивает цикличность работы. Вместе с тем, необходимо изучение свойств сорбентов. Важными характеристиками сорбции являются: скорость процесса и ее зависимость от температуры, изотерма сорбции, природа взаимодействия между сорбатом и сорбентом, ориентация сорбируемых молекул на межфазной границе.

Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов, отходов, среди которых выделяются шлаки различных производств [7]. В литературе имеются сведения об изучении сорбционных характеристик природных сорбентов и промышленных отходов различного происхождения по отношению к неорганическим и органическим загрязнителям при очистке промышленных сточных вод [8-13]. Рентабельность использования металлургических шлаков достигается за счет применения их в качестве сорбентов [14].

1.1 Использование промышленных отходов в сорбционных технологиях очистки сточных вод от загрязнителей неорганической природы

Сорбционно-активные техногенные материалы имеют большое значение для промышленной экологии при очистке сточных вод от минеральных загрязнителей [15]. Отходы, обладающие высокой эффективностью при очистке технологических растворов от токсичных веществ, весьма разнообразны. Во многих случаях по сорбционной активности они превосходят чистые реагенты за счет комплексности воздействия.

Практическое применение металлургических шлаков в качестве сорбентов требует тщательного предварительного научного исследования их химического состава, структуры и сорбционных емкостей по различным соединениям и ионам в меняющихся условиях. Эффективность очистки вод и сорбционные характеристики шлаков сравнивают с таковыми для традиционно используемых угольных сорбентов.

Активированный уголь (АУ) – материал с развитой пористой структурой относится к группе графитовых тел и представляет собой разновидность микрокристаллического углерода. АУ имеет удельную поверхность 500-1000 м²/г и более [16]. Пористая структура оказывает влияние на протекание сорбционных, ионообменных и каталитических процессов. Использование АУ ограничено высокой стоимостью. Также углеродные сорбенты обладают такими недостатками, как длительное установление сорбционного равновесия и малая степень сорбции. На 87-97 % АУ состоит из углерода, содержит также водород, кислород и вещества, введенные в уголь при его получении [17]. Часто как примесь к АУ используют кислород. Его содержание изменяется от 2 % до 25 % (в окисленном АУ). Практически весь кислород входит в состав поверхностных оксидов, имеющих свойства объемных соединений с соответствующими функциональными группами [16].

Современные технологии позволяют получить угольные сорбенты из отходов. Например, для извлечения тяжелых металлов (ТМ) предложен АУ, полученный переработкой рисовых отходов [18], кокосовых орехов [19, 20], битумного угля [21], торфяных мхов [22], древесной тырсы [23], твердых промышленных отходов [24]. В работах [25-27] предложено получать угольные сорбенты из различных видов полимерных отходов. Модифицированный окисленный уголь (ОУ), являющийся сорбентом ионов ТМ, получен [28] из смеси вторичных природных материалов: отходов подсолнечника (25 %), нефтяных отходов (50 %) и низкосортного угля Донецкого региона (25 %), методом соактивации, а именно, низкотемпературной карбонизации и последующей высокотемпературной активации водяным паром.

Современная экологическая обстановка в Украине обуславливает первоочередное применение угольных сорбентов для целей водоочистки и водоподготовки [29]. Разработка новых видов угольных сорбентов должна быть связана с одновременным созданием технологий регенерации отработанных сорбентов [30]. В последнее время круг реагентов для извлечения загрязняющих веществ из водной среды расширяется, для этих целей используются вторичные минеральные ресурсы [31].

К шлаковым сорбентам предъявляются следующие требования: высокая сорбционная способность и емкость по отношению к поглощаемым сорбатам; относительно высокая проницаемость и фильтрующая способность, сохраняющаяся при обработке больших объемов воды; низкий коэффициент десорбции при воздействии природных факторов.

К одним из перспективных видов отходов относятся сталеплавильные и ферросплавные шлаки. Высокоэффективные оксигидратные сорбенты, содержащие гидроксиды Fe и Al, были получены из отходов ферросплавных производств [8]. Наилучшие результаты по очистке сточных вод от ионов ТМ были получены при использовании шлаков феррохромового производства.

В работах [32, 33] проведены исследования сорбционных свойств шлака Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК). Эффект очистки

модельных фосфатсодержащих растворов с помощью шлака может достигать 88,8 % для сточной воды, поступающей на очистные сооружения, и 80 % – для воды после вторичных источников. Шлак является многофункциональной системой, которая обладает способностью очищать сточные воды от многих загрязняющих компонентов: соединений металлов, СПАВ. При очистке воды, поступающей на первую очередь, эффект очистки достигает 75 % для цинка и 52 % – для никеля (расход шлака 4 г/дм³). В работе [33] показана высокая эффективность сорбции шлаком ОЭМК ионов Fe²⁺, Fe³⁺ и Zn²⁺.

Шлаки сталелитейного производства могут сорбировать из сточных вод ионы Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ [12], понижать величину БПК₅ и ХПК [34-36]. Предложена [34-36] предварительная солянокислотная активация электросталеплавильного шлака и разработаны рекомендации по использованию полученного после сорбции осадка в качестве микроудобрения. Доказана [13] возможность сорбции ионов хрома сталеплавильной пылью. Окалина от прокатки стали является высокоэффективным сорбентом для ионов меди [37]. Разработана [38] сорбционная технология извлечения меди из сточных вод гранулированными пиритными огарками. В результате сорбции получен концентрат, содержащий 4,5 % меди, что позволяет использовать его в производстве меди.

Технологии очистки воды от радионуклидов и ТМ могут быть основаны на сорбционных методах концентрирования с использованием шлаковых поглотителей. Изучая физико-химические свойства веществ, составляющих шлаковый отвал ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ОАО «ЧЭМК»), специалисты обнаружили [14] у γ -двухкальциевого силиката высокие сорбционные характеристики по отношению к ряду ТМ. Материал проявил выраженную селективность по отношению к долгоживущим радионуклидам. Эффективность их извлечения из природных вод составляет 99,9 %. Получение неорганических сорбционных материалов класса сложных силикатов кальция возможно также в результате безотходной переработки шлаков ферросплавного производства ОАО «ЧЭМК» в экологически

безопасные продукты. Физико-химический метод синтеза включает возврат хрома из силикатных шлаков и превращение силикатных шлаков в двух-, трехкальциевый силикат – сырье для цементной промышленности.

Шлаки и другие отходы металлургического производства являются хорошими сорбентами, так как в их состав входят разные поликремниевые кислоты. Гранулированный шлак очищает стоки от никеля на 99-99,6 %, содержание никеля в сорбенте 23-24 мг/г [39].

Авторами работ [40-45] изучены сорбционные свойства силикатных шлаков различного состава. В работах [40-42] показано проявление сорбционной активности натриевым силикатным шлаком по отношению к ионам никеля и исследованы различные виды химической и термической активации сорбента. Отмывка шлакосиликата от ионов натрия сопровождается одновременным выносом SiO_2 , что делает структуру Na-сорбента менее упорядоченной и одновременно повышает его сорбционную емкость. В работе [43] доказано, что шлаки сухой грануляции, наравне со шлаками мокрой грануляции, содержат достаточное количество аморфной фазы для проявления ими эффективных сорбционных свойств по отношению к ионам ТМ. Также разработаны сорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков [44, 45], основной компонент которых образуется при рудно-термической переработке сульфидных медно-никелевых руд. Предложено использовать полученный адсорбент для очистки стоков цветной металлургии [44] и для иммобилизации радионуклидов [45]. Рассмотрена [46] возможность создания системы очистки стоков предприятий цветной металлургии от катионов Ni, Cu, Co с использованием сорбентов на основе металлургических шлаков этих предприятий. Показано, что отработанный сорбент, содержащий до 5,0-5,5 % цветных металлов (Ni, Cu, Co), может использоваться в качестве сырья в рудно-термических печах; степень извлечения никеля составляет 99,9 %. Реализация предлагаемого технического решения позволит организовать частично замкнутый цикл сырья.

Авторами работы [47] исследованы фильтрующие загрузки с использованием шлакового гравия с преимущественным содержанием кремния. Для исследований использовали воду первого отстойника городских очистных сооружений. Содержание взвешенных веществ в первые часы фильтрации уменьшается в два раза, в дальнейшем степень очистки увеличивается до 85,3 %. Содержание хлоридов уменьшается с 125 до 78,3, хрома – с 0,49 до 0,06, фосфатов – с 2,34 до 1,26 мг/дм³. Регенерация загрузки из шлакового гравия осуществляется подачей сверху 10 дм³ очищенной воды в каждую колонну.

Разработаны [48] адсорбционно-активные материалы, синтезируемые по технологии твердеющих минеральных дисперсий – магнезиально-железистые сорбенты (МЖС-сорбенты) на основе магнезиально-железистых шлаков предприятий цветной металлургии Кольского региона для очистки технологических стоков жидких радиоактивных отходов с последующей иммобилизацией. Исследовано влияние солевого фона и концентрации ¹³⁴Cs в жидких радиоактивных отходах на сорбционные характеристики МЖС-сорбента. Установлено, что при низком солевом фоне изменение концентрации цезия в установленных пределах (от 0,052 до 1 мг/дм³) не влияет на степень его извлечения из растворов и она составляет 97-95 %. В меньшей степени цезий сорбируется из морской воды (степень минерализации 42,8 г/дм³, концентрация цезия 0,12 мг/дм³). За один цикл извлекается только около 55 % цезия, равновесие наступает через 40 часов.

На основе отходов переработки апатито-нефелинового сырья разработана технология [49, 50] получения твердеющих минеральных дисперсий, твердотельные продукты которых обладают адсорбционными свойствами.

Наравне со шлаками сорбционной активностью по отношению к неорганическим соединениям обладают различные производственные шламы. Большое их количество образуется на электрохимических производствах при использовании осадительных технологий: реагентное осаждение, гальванокоагуляция, электрокоагуляция и др. Химической основой образующихся продуктов являются гидроксиды кальция, магния, алюминия и

железа, поэтому шламы – хорошие коллекторы для ТМ, склонных к гидролизу (медь, кадмий, цинк, никель и др.). В работах [51-53] показано, что сорбция ионов ТМ эффективна на железосодержащих шламах (до 80 % оксида Fe^{3+}) [51]; активных феррогелях медно-никелевого производства [52]; ферритизированных гальваношламах [53], обеспечивающих 98,8 % очистки от ионов ТМ. Авторами работ [54, 55] разработан композиционный ионообменный материал с использованием органических полимеров в качестве связующего. Процесс грануляции гальваношлямов заключался в диспергировании в воду суспензии, содержащей раствор полимера в гидрофильном растворителе и порошок неорганического сорбента. Испытания в промышленных условиях показали, что степень очистки сточных вод от ионов ТМ разработанными сорбентами составляет 33-87 %.

Актуальной задачей является синтез новых модифицированных неорганических сорбентов со слоистым типом структуры, действие которых аналогично действию шламов. Так, двойные гидроксиды магния-алюминия сорбируют как катионные, так и анионные формы загрязнителей, проявляя высокую селективность к ионам ТМ [56].

Техногенными отходами, которые могут использоваться в качестве реагентов-осадителей и сорбентов для очистки сточных вод, являются продукты, образующиеся в цехах химической водоподготовки тепловых электростанций. Данные отходы в основном состоят из карбонатов кальция и магния и дают щелочную реакцию. В работе [57] показано, что с их помощью можно как осадить ТМ в виде карбонатов, так и сорбировать полученным осадком оставшиеся в жидкой фазе ионы ТМ. Карбонатсодержащие отходы ТЭС хорошо сорбируют ионы Cr^{3+} , Cu, Ni, Zn и Fe [58]. Авторами работы [59] рассмотрены различные варианты утилизации техногенных отходов, в том числе золы от сжигания угля, с получением сорбентов, пигментов и катализаторов.

В работе [60] обосновано использование шлака Змиевской ТЭС в качестве зернистых загрузок фильтров водоподготовки. Частицы шлака имеют

развитую удельную поверхность ($300-500 \text{ м}^2/\text{кг}$) и значительную межзеренную пористость. Химические свойства шлака также создают предпосылки к его использованию в качестве материала фильтров, так как он химически инертен и достаточно стоек. На основании ранее проведенных экспериментов рассчитан уровень миграции примесей ТМ и бенз(а)пирена из шлака в фильтруемую воду. Показано, что концентрация перешедших примесей в отфильтрованной воде значительно ниже ПДК.

Зола ТЭС также может использоваться в качестве сорбента для очистки сточных вод прилегающих предприятий. Зола представляет собой сложный сорбент, состоящий из муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кварца, неоднородной по составу фазы и несгоревших частей угля [61]. Сорбционная емкость золы небольшая: по меди 15-20, по цинку 7-10, по свинцу 4-7 мг/г. Смешанные с золой промышленные сточные воды отстаиваются быстрее и пригодны для повторного использования.

Проводятся исследования, направленные на создание сорбентов с определенными свойствами. Так, разработаны [62] высокоселективные неорганические сорбенты, предназначенные для поглощения радионуклидов стронция и цезия из минерализованных вод. Сорбенты изготовлены из отходов производства цеолитов с дополнительной щелочной активацией и обработкой фосфорсодержащими реагентами. С целью создания адсорбентов с заданной пористой структурой, содержащих макро-, микро- и ультра-микропоры разработана технология [63], совмещающая методы коллоидной химии и порошковой металлургии. Полученные пористые керамические блоки характеризуются высокой проницаемостью, механической прочностью и неоднородной пористостью, что делает их незаменимыми в ряде адсорбционных и каталитических процессов.

В работе [64] для очистки сточных вод от ионов ТМ предлагается адсорбционный метод очистки с использованием в качестве сорбента углеродного волокнистого материала, полученного на основе гидратцеллюлозного волокна. Исследованы адсорбционные свойства

углеродного волокна по отношению к бихромат-ионам и катионам никеля. Выявлено, что адсорбция бихромат-ионов является мономолекулярной, в то время как адсорбция ионов никеля является полимолекулярной.

В работе [65] проведен анализ результатов, доказывающих наличие сорбционной активности титаносодержащих растворов относительно ионов Cu^{2+} и Fe^{2+} . В процессе работы получены кинетические зависимости сорбции ионов и зависимости сорбционной способности в интервале рН 1,4-1,5.

1.2 Поглощение органических соединений сорбентами искусственного происхождения

В настоящее время практически единственным 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. Этот безинерционный равновесный процесс успешно используется как при нормальной эксплуатации в производственных условиях, так и при ликвидации аварий. В связи с этим является актуальным правильный выбор сорбционного материала для решения конкретных производственных задач очистки вод от органических соединений.

Для повышения эффективности сорбции из вод органических загрязнителей разрабатываются новые виды углеродных сорбентов. Для очистки питьевой воды от фенола рекомендуется [66] применять угольный энтеросорбент СКН (модифицированная форма АУ), показавший высокую эффективность сорбции в статическом и динамическом режимах работы с минимальным временем полного поглощения фенола 15 с.

В работе [67] показана возможность промышленного производства и применения термически модифицированного дефеката (ТД) – обожженного отхода сахарной промышленности, для очистки сточных вод от нефтепродуктов и других органических компонентов. ТД представляет собой смесь карбоната кальция и углеродных частиц, осевших на его поверхности.

Показана высокая сорбционная эффективность ТД по отношению к компонентам нефти: гексану, циклогексану, толуолу, нонену-1 и др.

Если способность углеродных материалов к сорбции органических веществ не вызывает сомнения, то относительно сорбционных свойств шлаков – продуктов неорганического происхождения, в научной литературе существуют различные мнения. Требования к материалам для ионообменной сорбции катионов и адсорбции органических веществ различны. Шлаки в большинстве случаев способны извлекать катионы ТМ, поэтому нельзя ожидать их высокой сорбционной емкости по органическим примесям. Однако в литературе встречается ряд публикаций, направленных на изучение возможности применения отходов производства в качестве адсорбентов для очистки промышленных сточных вод от органических примесей. В работе [10] 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 ТМ. Отмечена эффективность совместной переработки стоков различных производств. Показано, что применение отходов производств существенно снижает затраты на очистку сточных вод, а в некоторых случаях даже повышает степень их очистки.

Недостатком шлаков как сорбентов органических соединений является их невысокая емкость, поэтому исследователям необходимо проверять шлаковые сорбенты по емкости и эффективности извлечения. Шлак электрометаллургического производства показал достаточно высокую эффективность очистки сточных вод от СПАВ – 70,6 % [35]. В отличие от этого натриевый шлакосиликатный сорбент [68] имеет невысокие значения сорбционной емкости по исследованным органическим соединениям: 0,075 мг/г по ксантогенату и 0,35 мг/г – по фенолу, поэтому он рекомендован для предварительной очистки промышленных стоков от флотореагентов. Использовать натриевый сорбент без дополнительной его обработки для

глубокой очистки промышленных стоков от флотореагентов до санитарных норм нецелесообразно.

Загрязнение промышленных сточных вод новыми органическими примесями и их сочетаниями требует постоянного поиска эффективных сорбентов. Совместной термической активацией глинистых минералов и органических веществ (сапропелей, целлюлозы, льняной костры и др.) получен [69] новый высокоактивный крупнопористый гранулированный алюмосиликатный сорбент (САГ). Экспериментальные исследования показали, что при очистке сточных вод с высокими концентрациями нефтепродуктов целесообразно проведение сорбции на САГ с последующей доочисткой до уровня ПДК на АУ и углеродных волокнистых материалах. Преимуществом САГ является не только его низкая стоимость, но и возможность выступать в роли фильтрующей загрузки после реализации собственной емкости.

Перспективным сорбентом для удаления фенола из сточных вод являются слоистые сорбенты на основе двойных гидроксидов металлов со структурой гидротальцитов. В работе [70] показаны возможности расширения их сорбционных возможностей за счет модификации при изоморфном замещении катионов. Исследованы кинетические параметры ионного обмена. Для сорбентов общей формулы $Mg_xAl_y(OH)_z$ при отношении $Mg/Al = 0,72$ константа скорости сорбции фенола составляет $0,3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.

Отходы керамзитового производства обладают высокой пористостью, что дает возможность использовать их в качестве сорбентов. Исследованы [71] сорбционные свойства высокодисперсной пыли из циклона по отношению к органическим (Конго красный), неорганическим загрязнителям (ионы Co^{2+}) и при их совместном присутствии в растворе. Подобное сочетание компонентов встречается в сточных водах текстильных производств. По виду изотерм адсорбции был определен тип адсорбции: мономолекулярная – для ионов Co^{2+} и полимолекулярная – для Конго красного. Показано, что наивысшая эффективность очистки достигается при малых концентрациях Конго красного на фоне высоких концентраций ионов кобальта. Конго красный хорошо

сорбируется минеральными волокнами – отходами производства стеновых панелей [72]. Преимуществами данного сорбента являются негорючесть, термическая стойкость, простота утилизации после насыщения и высокая сорбционная емкость до 100 мг/г. Авторами [72] сделано предположение о физическом механизме сорбции. Так как минеральное волокно практически не имеет функциональных групп, то наиболее вероятно протекание процесса адсорбции по переходным порам.

Предложена технология [73] получения полимерных сорбентов путем формирования волокон с развитой удельной поверхностью потоком воздуха из пленки расплава термопластов, диспергируемой в поле центробежных сил вращающегося реактора. Проведены исследования сорбционных свойств полимерных материалов. Показано, что полученные волокнистые сорбенты могут быть эффективно использованы для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и грунтовых поверхностей.

Хорошие сорбционные характеристики при поглощении фенола показал вспененный сорбционный материал из вторичного полиэтилентерефталата и терморасширенного графита в качестве наполнителя [74].

С целью усовершенствования способа сорбционной очистки поверхности от органических соединений, нефти, нефтепродуктов разработан [75] новый полидисперсный сорбент на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС), которая не требует сложной технологии изготовления, имеет более высокую сорбционную емкость по сравнению с известными. Данные по кинетике сорбции показывают, что за первые 3 ч поглощается до 96 % бензина от общего количества, поглощенного в течение суток. Полученный сорбент является перспективным при ликвидации разливов нефти, нефтепродуктов и других органических веществ.

Вермикулитовый сорбент нефти – Версойл, производится на основе вермикулита $Mg_x(Mg,Fe)_{3-x}[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ – природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд [76]. Модификацией природного вермикулита обеспечивается создание

углеродсодержащего слоя на поверхности минеральной матрицы, что позволяет отнести Версойл к классу угольно-минеральных сорбентов. Гидрофобный характер поверхности Версойла обуславливает его способность адсорбировать значительное количество нефтепродуктов. Нефтеёмкость Версойла составляет 6-12 г/г сорбента в зависимости от вязкости нефтепродукта. Как показали исследования [77], величина полной обменной емкости Версойла составляет 1,9 мг-экв/г или 85 % ионообменной активности исходного вермикулита. В работе [78] показано, что наличие пор различного размера и характера смачиваемости поверхности определяет полифункциональность модифицированного сорбента, его способность к поглощению органических веществ и ионному обмену. Это обуславливает возможность использования сорбента для очистки промышленных и бытовых сточных вод.

Авторами [79] получен сорбент С-верад, относящийся к новому классу металл-углеродных сорбентов, получаемых на основе природного слоистого алюмосиликата – вермикулита при высокой температуре в контролируемой газовой среде. Отличительной особенностью материалов является создание на поверхности алюмосиликатных слоев вермикулита металл-углеродной матрицы в гиперкоординированном состоянии. С-верад предназначен для сорбционной иммобилизации нефтепродуктов и их сбора с твердой и водной поверхностей, а также для очистки промышленных и бытовых сточных вод путем их фильтрации. С-верад обладает высокой емкостью по отношению к органическим веществам и, особенно, микроорганизмам, плавучестью, оказывает структурирующее воздействие на пленки из плавающих продуктов и вязких жидкостей, исключает вторичное загрязнение окружающей среды, экологически безопасен и биостерилен. После фильтрации стока содержание нефтепродуктов в потоке снижается до 0,3 мг/дм³.

Разработаны [80] композитные сорбенты для поглощения нефтепродуктов, представляющие собой наполненный базальтовым волокном

полимер. Изучены их основные эксплуатационные параметры: сорбционная емкость по углеводородам, термостойкость, прочность. Поглощение керосина составляет до 7,3 г/г. Такие сорбенты могут найти применение в комплексном решении проблем сбора разлившихся нефтепродуктов с поверхности воды и с твердых поверхностей.

1.3 Методы переработки, утилизации и регенерации сорбентов после сорбции

Большинство сорбентов, применяемых в настоящее время для водоочистки от органических и неорганических загрязнителей, характеризуются отсутствием дешевой и эффективной переработки, утилизации или регенерации. Для сорбентов после сорбции общими характеристиками являются:

- высокая влажность, достигающая 40-99,5 % и вызывающая необходимость предварительного обезвоживания и сушки;
- непостоянство химического состава, требующее индивидуальных технологий для конкретного отработанного сорбента;
- высокое содержание солей тяжелых металлов или токсичных органических соединений. В соответствии с [81] сорбенты после сорбции оцениваются как малоопасные (IV класс опасности отходов) или умеренно опасные (III класс опасности);
- отторжение земель под их складирование. Захоронение сорбентов после сорбции оправдано при твердой уверенности в отсутствии десорбции сорбата при фильтрации вод, что не всегда наблюдается на практике.

Отходы водоочистки с экономической точки зрения могут рассматриваться как потенциальное вторичное сырье для производства строительных материалов: портландцементного клинкера, керамзита, кирпича, асфальтобетона при соответствующем технологическом и нормативном обеспечении [82-85].

Авторами работы [86] показана возможность использования шламов водоочистки на основе глинистых минералов в производстве керамзита и кирпича. Предварительно сорбент использовался для очистки стоков гальванического производства. Показано, что кирпич, изготовленный с использованием отходов, по прочности соответствует требованиям марки 150, а по прочности на изгиб – превышает эти требования. Добавка шлама (до 10 %) в шихту для производства керамзита ускоряет процесс вспучивания массы, снижает плотность полученного керамзита, улучшает его шероховатость и уменьшает количество трещин.

Анализ качественного состава отходов водоочистки [87], в том числе и отработанных сорбентов, позволил определить потенциальные области их использования в строительной индустрии. Показано, что отработанные сорбенты, шламы и другие отходы водоочистки могут использоваться как добавка к сырьевой смеси в производстве керамического кирпича, керамзита и асфальтобетона. Их количество варьируется от долей до десятков процентов.

Представляют интерес результаты работы [88], в которой рассмотрена возможность применения сорбента водоочистки – термически модифицированного дефеката – отхода сахарной промышленности (ТД) [67] в производстве строительных материалов. Насыщенный нефтепродуктами ТД дает возможность сэкономить энергию при производстве портландцементного клинкера, а карбонат кальция частично заменяет собой карбонатное сырье. Полученный цемент по своей структуре и прочностным характеристикам не отличается от традиционного цемента.

Возможно использование шлакосорбентов после сорбции в качестве микроудобрений и добавок, улучшающих структуру почвы [34, 35].

Одной из важнейших проблем практического использования сорбционных технологий является вопрос о захоронении сорбентов после сорбции, поглотивших токсичные вещества [89]. Для удаления органических соединений используют прокалывание при высоких температурах, что вызывает деструкцию органических соединений до безопасных веществ с их

последующей утилизацией. Что касается неорганических соединений, то после захоронения сорбентов после сорбции возможна десорбция токсичных компонентов в окружающую среду. Прокаливание соединений, подобных слоистым двойным гидроксидам, приводит к образованию шпинелеобразных структур. Образующиеся сложные оксиды нерастворимы в воде и безопасны для захоронения. Были исследованы [90] условия и кинетика образования нерастворимых шпинелеобразных структур. Показано, что при температуре выше 1000 °С происходит разрушение шпинелей и образование отдельных оксидных фаз, которые могут переходить в окружающую среду. Таким образом, при прокаливании сорбентов необходимо соблюдение температурных условий, предотвращающих загрязнения ОПС.

Регенерация сорбентов после сорбции может осуществляться различными методами в зависимости от свойств адсорбированных веществ. В качестве регенерации сорбентов водоочистки применяют термическую или химическую реактивацию. Все эти методы имеют ряд недостатков, связанных с высокими затратами, отрицательным воздействием на окружающую среду и частичными потерями самого сорбента. В работах [91-95] изучена регенерация активированного угля с помощью химических реагентов и обработки перегретым водяным паром. В качестве химических реагентов-экстрагентов рассмотрены растворы щелочи и органического растворителя (метанол). Расход метанола достаточно большой: 5-6 объемов на объем регенерируемого угля, степень регенерации составляет 95 % от адсорбированного количества органического сорбата [92]. Для удаления сорбированной терефталевой кислоты из активированного угля наиболее эффективным десорбентом оказался раствор едкого натра в метаноле [93]. Авторами работы [94] определены условия восстановления адсорбционных свойств АУ при сочетании низкотемпературной тепловой обработки сорбента с промывкой его раствором щелочи. Однако микропористое пространство АУ все равно заполняется необратимо. Поэтому при выборе типа АУ для длительной очистки воды в режиме биофильтрации целесообразно ориентироваться преимущественно

мезопористые сорбенты. Автором работы [95] изучена регенерация АУ горячей щелочью с протеканием химической реакции с сорбированным соединением, в частности, вещества фенольного характера образовывали феноляты.

Продувание через сорбент после сорбции перегретого водяного пара целесообразно в случае сорбции летучего соединения [95]. Пар, насыщенный сорбированным веществом, после холодильника поступает в приемник, где расслаивается на водную и органическую фазы.

В работе [96] изучена кинетика восстановления адсорбционной емкости угля АГ-3 после насыщения его ПАВ или красителями различной природы в зависимости от дозы катализатора и окислителя (пероксида водорода).

Регенерация адсорбента из глинистого сырья возможна в процессе обжига [97]. Адсорбционная емкость после первого цикла регенерации снижается на 10-15 %, затем стабилизируется.

1.4 Актуальность выбора металлургических шлаков как сорбентов органических соединений

Одними из перспективных способов очистки вод являются сорбция и сорбционные технологии с использованием металлургических шлаков [98]. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов металлургических шлаков, среди которых выделяются шлаки различных производств.

Несмотря на значительное число научных публикаций, в которых рассматриваются варианты практической утилизации металлургических шлаков, остаются недостаточно изученными сорбционные свойства шлаков и возможности их использования в качестве сорбентов при очистке промышленных сточных вод от органических загрязнителей: фенола, нитрофенола, анилина, нитроанилина, органических красителей, ПАВ, что не дает возможности регулировать процесс сорбционной очистки вод. Вместе с тем подобные вопросы возникают при практической реализации

технологических процессов очистки сточных вод и водоподготовки в связи с повышением требований к экологической безопасности промышленных предприятий. Является актуальным эмпирическое определение оптимальных условий адсорбционной очистки сточных вод шлаковыми сорбентами, установление общих закономерностей, помогающих оптимизировать технологический режим.

Использование шлаков в качестве сорбентов требует предварительного научного исследования их химического состава, структуры и сорбционных емкостей по различным соединениям и ионам в меняющихся условиях. Необходимо выяснение физико-химических характеристик компонентов металлургических шлаков, наличия инертности в водной и органических средах, стойкости к выщелачиванию, повышению температуры и другим факторам. Изучение сочетания химии поверхности шлаковых адсорбентов и природы межмолекулярных взаимодействий с различными сорбатами позволяет оптимизировать технологические процессы очистки вод. При создании технологических схем адсорбционной очистки вод необходимо иметь сведения об адсорбируемости ряда органических соединений на шлаках, их отсутствие затрудняет выбор оптимального режима технологического цикла «Адсорбция – десорбция».

Высокая эффективность адсорбционных методов очистки вод при решении многообразных экологических и технических задач возможна только при условии разработки технологий на основе теории адсорбции, при использовании данных по равновесному состоянию и кинетике адсорбции.

Адсорбционная очистка загрязненных вод шлаковыми сорбентами может быть применена как по отношению к промышленным сточным водам, так и при очистке питьевых вод. Актуально и наиболее перспективно использование сорбционных методов в технологиях глубокой очистки сточных вод от загрязняющих веществ различной природы, для производства технической воды в замкнутых циклах водопотребления. Сорбционный метод целесообразен для ряда отраслей промышленности, среди которых органический синтез,

производство анилиновых красителей, сероуглерода, искусственных и синтетических волокон, текстильное производство др. Основными ингредиентами технологических вод являются фенол, нитрофенол, анилин, нитроанилин, органические красители, ПАВ и другие органические соединения, часто присутствующие в определенных комбинациях. В связи с этим, очистка вод не может быть осуществлена стандартными методами и особое значение приобретают локальные очистительные установки для стоков с однородными загрязнениями.

Фенолы и некоторые другие органические соединения могут существенно влиять на органолептические свойства воды, ведь для проявления неприятного запаха и привкуса воды достаточно ничтожных концентраций фенолов на уровне $0,028 \text{ мг/дм}^3$ [99]. Важное практическое значение имеет глубокая сорбционная очистка питьевой воды от микроколичеств токсичных загрязнений, например, при очистке воды, поступающей из источников водоснабжения, в которые не исключено попадание отходов химической, коксохимической или металлургической промышленности, чаще всего фенолов и ароматических аминов.

Выводы

– Обобщен опыт использования различных природных и искусственно созданных материалов в качестве сорбентов веществ неорганической и органической природы, загрязняющих сточные воды. Использование промышленных отходов в технологиях сорбционной очистки вод позволит снизить техногенную нагрузку на ОПС.

– Выявлена ограниченность научных результатов по адсорбции шлаковыми адсорбентами органических соединений различной природы из водных растворов. В связи с этим необходимо тщательное исследование сорбционных свойств шлаковых отходов и закономерностей сорбции ими органических загрязнителей вод.

– Обоснована актуальность выбора металлургических шлаков в качестве сорбентов органических соединений, содержащихся в промышленных сточных водах.

– Накопление минералогических, петрографических данных, информации по радиационной активности металлургических шлаков, их сорбционным количественным характеристикам будет способствовать улучшению качества и совершенствованию технологий сорбционной очистки вод, созданию новых эффективных сорбционных материалов и обеспечению экологической безопасности.

РАЗДЕЛ 2

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Объектом исследования являются процессы адсорбционной очистки промышленных сточных вод от органических загрязнителей при использовании металлургических шлаков в качестве адсорбентов для обеспечения экологической безопасности.

Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минералогического и элементного состава шлаков, структуры их поверхности, радиоактивных и сорбционных свойств. Методами исследования являлись рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, атомно-абсорбционный, петрографический, спектрофотометрический, ИК-спектрофотометрический, флуориметрический, хроматографический, электронно-зондового микроанализа, капиллярного электрофореза и определение содержания общего углерода.

Предварительное измельчение шлаков до гранулометрических фракций, мм: <2,5; 10-20; >20 проведено с помощью комплексного дробления и измельчения с применением нескольких видов дробилок: разрушением шлакового камня в щековой (конусной) дробилке и измельчением в валковой дробилке. Удельные поверхности шлаков определены методом воздухопроницаемости.

2.1 Методы изучения состава кристаллической компоненты шлаков

Состав кристаллической части шлаков определен с помощью рентгенофазового анализа [100], проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором для образцов

шлака ПФНК и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»; с никелевым фильтром – для образцов шлаков ПАО НЗФ. Использовано примерно по 0,5 см³ каждого образца. Это количество тщательно растирали и перемешивали в алуновом ступке на протяжении 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $10 < 2\theta < (100-130)^\circ$ с шагом 0,02 ° и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз: среднего размера кристаллитов и наличия микродеформаций. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [101], после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [102].

2.2 Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаков производства ферросплавов

2.2.1 Образцы шлака ООО Побужского ФНК производства сплавов FeNi. Согласно результатам рентгенофазового анализа [103] рентгенограммы измельченного (<2,5 мм) и неизмельченного (>20 мм) шлака ПФНК сходны (рис. А1 Приложения А). Поиск по картотеке [101] показал, что наблюдается соответствие обеих рентгенограмм с несколькими стандартами – 38-466 Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ (Diopside aluminian), 11-654 CaMg(SiO₃)₂ (Diopside), 41-1370 CaMgSi₂O₆ (диопсид, обогащенный кальцием) и др. Указанные карточки соответствуют представителям широкого класса минералов, так называемых клинопироксенов, являющихся силикатами или алюмосиликатами. Попытка уточнения полученных рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием структурной модели чистого диопсида [104] показала удовлетворительное соответствие между вычисленными и наблюдаемыми рентгенограммами, хотя

некоторые линии на рентгенограммах под малыми углами имели почти нулевую интенсивность.

Структура диопсида показана на рис. 2.1. Силикатные тетраэдры объединяются в тройки, в которых ребро одного тетраэдра соединено с вершинами двух соседних тетраэдров. Тройки тетраэдров располагаются в промежутках между слоями, состоящими из магниевых октаэдров (более темные) и искаженных кальциевых восьмивершинников (светлые).

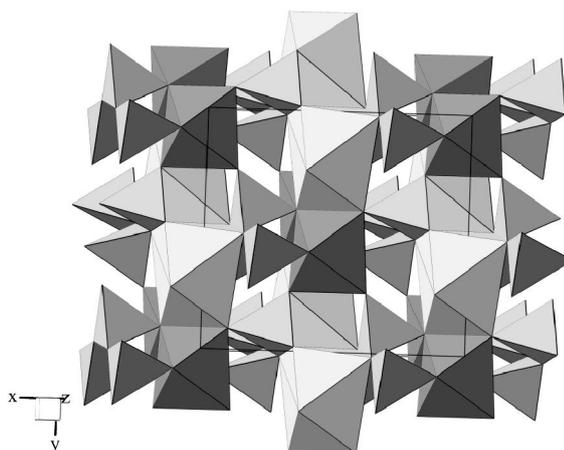


Рисунок 2.1 – Структура диопсида по данным [104] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a=9,750$; $b=8,926$; $c=5,251$ Å; $\beta=105,90^\circ$)

Благодаря наличию в структуре катионных позиций с координацией 4, 6 и 8, в структурах типа диопсида возможно образование твердых растворов, содержащих другие катионы. Поэтому некоторые расхождения вычисленной и экспериментальной дифрактограмм могут быть обусловлены частичным замещением кальция, магния и кремния. Слоистая структура диопсида может predispose к проявлению им сорбционных свойств.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлака, сухой и вымоченный в воде в течение 1 месяца, подобны друг другу и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ или $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. В вымоченном образце шлака расчетом по методу Ритвельда обнаружены незначительные количества кварца SiO_2 , маргарита

$\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (рис. А2), альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (рис. А3), иллита $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$ (рис. А4). Массовое содержание диопсидной фазы составляет 92,4 %, кварца – 3,1 %, маргарита – 1,8 %, иллита – 0,9 %, альбита – 1,9 %.

Выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится аморфная фаза. Микроскопический анализ влажного образца выявил наличие нескольких типов частиц: примерно изометрических кристаллов темно-зеленого (основная масса) и красного цветов, а также бесцветных каплеобразных частиц, вероятно, аморфных.

Наличие кварца и альбита обусловлено тем, что при длительном выдерживании в воде образца при недостаточном его измельчении происходит, в основном, не химическое взаимодействие с водой, а вымывание поверхностных дисперсных составляющих в раствор. В отличие от этого, маргарит и иллит могут образовываться при длительном воздействии воды на образец.

Элементный состав, определенный рентгеновским микроанализом, показал [105, 106], что в образцах в незначительных количествах содержится кремний, алюминий, магний, железо, калий, натрий, марганец и некоторые другие элементы. Расхождения составов неизмельченного и измельченного образцов минимальны. В связи с этим в использованной для уточнения структурной модели диопсида некислородные элементы объединены в группы, в каждой из которых элементы задавались с коэффициентами в соответствии с результатами элементного анализа. Так, в тетраэдрах, кроме кремния, задавался алюминий, в октаэдрических позициях задавались магний, титан, железо и марганец, а в восьмивершинниках – кальций, натрий и калий. Повторное уточнение по методу Ритвельда с использованием такой модели дало улучшение соответствия рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты показаны на рис. А5. Рентгенограмма предварительно вымоченного в воде образца, в целом, мало отличается от таковой, полученной для исходного шлака. Незначительные различия наблюдаются в интенсивности

линий по всему полю рентгенограммы (рис. А5, в). Следует отметить, что для некоторых линий все же наблюдаются заметные различия. Кроме того, некоторые линии при детальном рассмотрении оказываются дублетами с небольшим смещением. Такое несоответствие может быть обусловлено тем, что в действительности образцы содержат не одну, а 2-3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки и отличным от заданного распределением катионов по позициям. Однако, вследствие очень малых различий в параметрах решетки, уточнение такой системы как неоднородной практически невозможно. Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект (уменьшение размеров кристаллитов) в обоих образцах не наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения в виде деформации элементарных ячеек, практически всегда сопутствующие образованию твердых растворов.

Таким образом, оба образца подобны и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, в каждой из катионных позиций которых может содержаться несколько элементов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

Определение минералогического состава шлака позволяет классифицировать его по кислотно-основным свойствам с помощью модулей кислотности (M_k) и основности (M_o), которые, соответственно, равны отношениям сумм кислых и основных оксидов и наоборот:

$$M_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}; \quad M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}.$$

Основной минерал шлака диопсид состава $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ позволяет рассчитать химический состав шлака и показатели его кислотно-основных свойств. Результаты расчета представлены в таблице 2.1.

Согласно классификации В. В. Лапина [107] по величине показателя кислотности (1,0-1,5) шлак относится к средней группе, а по величине

показателя основности (0,5-1,0) и содержанию SiO_2 (45-60 %) – к кислым шлакам. Оксидный состав шлака позволяет более точно рассчитать его кислотно-основные свойства (таблица 2.2). Амфотерный оксид Al_2O_3 в кислых шлаках проявляет себя как основной, что и учитывалось при расчетах. Точный расчет M_k и M_o позволяет отнести шлак к кислым.

Таблица 2.1 – Оксидный состав шлака ПФНК производства сплавов ферроникеля в соответствии с химической формулой основного минерала, модули кислотности и основности

Массовая доля оксидов, %			M_k	M_o
CaO	MgO	SiO ₂		
26	18	56	1,27	0,79

Таблица 2.2 – Оксидный состав шлака ПФНК производства сплавов ферроникеля, модули кислотности и основности

Массовая доля оксидов, %									M_k	M_o
CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	другие		
12,5	9,0	50,0	14,0	7,0	1,5	0,9	0,4	4,7	1,38	0,72

Кристаллические фазы в кислых шлаках хорошо кристаллизуются, однако аморфная фаза может составлять 50 % объема, что связано с первоначальной кислотностью расплава. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и снижается кристаллизационная способность силикатных расплавов [108]. Вязкокислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла. В рассматриваемом случае это подтверждалось дифрактограммами и микрофотографиями, на которых хорошо видна стеклофаза и редкие поры на поверхности неизмельченного образца.

2.2.2 Образцы шлака ПАО НЗФ производства сплавов FeSiMn. Поиск по картотеке PDF-1 показал соответствие фаз шлака НЗФ производства сплавов FeSiMn с несколькими стандартами для диопсида – 38-466 $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11-654 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside) и 41-

1370 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, обогащенный кальцием) [109]. Кроме того, зарегистрировано наличие фазы с отличной от диопсида структурой – титанит $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$ (карт. 31-305). Элементный анализ показал [110], что в образцах содержится кремний, алюминий, кальций, магний, калий, натрий, марганец, титан, кислород, фтор и сера. Поэтому для уточнения по методу Ритвельда были взяты структурные данные для диопсида и титанита [104, 111] с изоструктурным замещением атомов переходных металлов в октаэдрических позициях, щелочных металлов – в позициях кальция и атомов фтора – в позициях кислорода, в соответствии с данными элементного анализа. Результаты уточнения по методу Ритвельда с использованием такой модели выявило удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты приведены на рис. А6. Для некоторых линий диопсида наблюдаются заметные различия. Аналогично образцам шлака Побужского ФНК эти линии оказываются дублетами с небольшим смещением, что свидетельствует о наличии 2-3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки.

Найдено, что образец содержит 86 % диопсида и 13,7 % титанита [112]. Поскольку образец может содержать 2-3 диопсидные фазы, указанное весовое соотношение следует считать приблизительным. Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект в обоих образцах не наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения в виде деформаций элементарных ячеек, особенно в диопсиде, которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов. Структура титанита приведена на рис. 2.2.

Таким образом, образцы шлаков ПФНК (производства сплавов FeNi) и НЗФ (производство FeSiMn) содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида и титанит. В каждой из катионных позиций фаз находится по нескольку элементов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на дифрактограммах (рис. А5; А6) позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

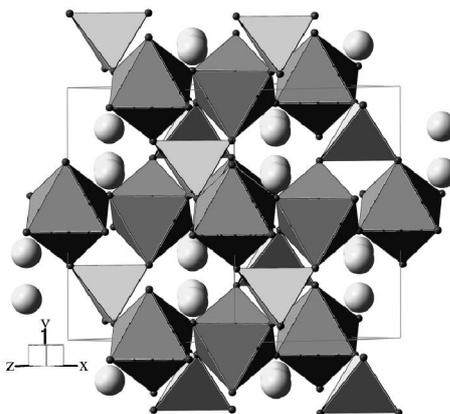


Рисунок 2.2 – Структура титанита по данным [111] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a=6,533$; $b=8,672$; $c=7,051$ Å; $\beta=114,03^\circ$)

2.2.3 Образцы шлака ПАО НЗФ производства сплавов FeMn. По данным картотеки PDF-1, в образцах шлака НЗФ производства FeMn возможно наличие фаз $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ (карт. 31-833), когенита Fe_3C (34-1, 35-772), карбида марганца Mn_5C_2 (14-176) и фосфида железа FeP (39-809). Однако для некоторых из этих фаз литературные данные по структуре плохо соответствуют карточкам из PDF-1 или отсутствуют, что затрудняет количественный расчет по методу Ритвельда. По данным этого расчета, состав образца следующий: $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ – 13 %, Fe_3C – 38 %, Mn_5C_2 – 41 %, Mn_7C_3 – 4 %, Mn_5SiC – 3,8 %. Некоторые линии на рентгенограмме не соответствуют ни одной из указанных фаз, так как для них нет структурных данных или эти фазы не выделены в чистом виде. Использованные для уточнения по методу Ритвельда структурные данные взяты из работ [113-117]. Микронарушений и нанокристалличности фаз методом Ритвельда не выявлено. Уточненная по методу Ритвельда дифрактограмма образцов шлака производства сплавов FeMn приведена на рис. А7.

2.2.4 Образцы шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». На металлургических предприятиях одновременно образуются как отвалы, так и гранулированные шлаки. Поэтому представляет интерес сравнить их по

химическому составу и свойствам, что было сделано на примере доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» [118].

Гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал Кривой Рог». Полученные дифрактограммы фракций $<0,63$ мм и $1,25-2,5$ мм гранулированного доменного шлака в значительной степени сходны, тогда как дифрактограммы образцов фракции >10 мм белого и серого цвета заметно отличаются как от них, так и между собой. Результаты поиска в картотеке PDF-1 подтвердили эти различия и нуждались в подтверждении расчетами по методу Ритвельда. В таблице 2.3 приведены массовые доли каждой из найденных в образцах фаз. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения. Расчет микроструктурных характеристик показал отсутствие уширения пиков во всех образцах, то есть средний размер частиц превышает верхний предел обнаружения, примерно >500 нм, заметные микронапряжения отсутствуют.

Шлаки не являются химически инертными, что, видимо, обусловлено наличием в них сульфида кальция и кальцита. Можно предположить, что эти компоненты реагируют как с водой атмосферных осадков, так и между собой, создавая в массе шлака химически агрессивную среду, при действии которой на остальные компоненты шлака образуются новые некристаллические компоненты. Последние могут постепенно вымываться водой из основной массы шлака. Мусковит, обнаруженный в незначительных количествах во фракции $<0,63$ мм (табл. 2.3), является одним из продуктов такого взаимодействия.

Наличие аморфных продуктов хорошо видно на рентгенограммах порошка и гранул шлака в виде размытого максимума на фоне в области углов $20-40^\circ$ (рис. А8). При этом данные количественного фазового анализа, приведенные в табл. 2.3, относятся только к кристаллической части соответствующих образцов. Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения может служить и то, что мелкие и крупные фракции шлака весьма существенно различаются по составу.

Таблица 2.3 – Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» [119]

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	Гранулированный шлак				Отвальный шлак средняя проба
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		
белый			серый		
Кварц SiO_2	8,6(3)	7,7(3)	–	–	–
Галит NaCl	58(2)	82(2)	–	–	–
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	14(2)	0,97(4)	–	–	–
Кальцит CaCO_3	9,3(9)	9,3(1,7)	5,3(2)	33,2(5)	–
Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}$ $(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$	9,8(6)	–	–	–	–
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	–	–	55,9(6)	24,5(5)	–
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	–	–	9,5(3)	5,5(3)	10,0(5)
Микроклин KAlSi_3O_8	–	–	–	6,5(4)	2,5(7)/400
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	–	–	28,9(3)	4,8(4)	16(1)/102
Псевдоволластонит CaSiO_3	–	–	–	4,3(4)	–
Ольдгамит CaS	–	–	0,48(6)	15,1(2)	–
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	–	–	–	6,1(2)	–
Бредингит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	–	–	–	–	1,6(3)
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	–	–	–	–	29,8(9)/141
Якобсит MnFe_2O_4	–	–	–	–	8,5(3)/418
Ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	–	–	–	–	32(1)/90

Общим компонентом для них является кальцит. Вторым общим компонентом может быть галит NaCl . Дело в том, что галит и ольдгамит принадлежат к одному структурному типу и дают очень похожие рентгенограммы, поскольку параметры решетки для обеих структур близки (5,64 Å для NaCl и 5,68 Å для CaS). Поскольку элементный анализ показал наличие натрия и хлора только в мелких фракциях, а рентгенофазовый анализ четко показал наличие в камневидных образцах фазы со структурой типа NaCl , то при уточнении по методу Ритвельда в качестве одной из фаз использована структура CaS . Присутствие этой фазы не противоречит данным элементного анализа и ее структура сходна со структурой NaCl . Однако полученные в результате уточнения значения параметров решетки больше отвечают структуре NaCl , чем структуре CaS . Хотя нельзя отрицать и того, что если

структура CaS является дефектной вследствие, например, частичного замещения кальция железом или марганцем, то для такой структуры можно ожидать уменьшения параметра решетки.

Во фракциях <0,63 мм и 1,25-2,5 мм отсутствуют силикатные минералы, характерные для крупной фракции. Основными фазами во фракции >10 мм белого цвета являются геленит (рис. А9) и ранкинит (рис. А10), а в образцах серого цвета – кальцит, геленит и ольдгамит. Примесными фазами в первом случае являются кальцит, окерманит и ольдгамит, во втором – окерманит, микроклин, ранкинит, псевдоволластонит и мервинит. Геленит и окерманит – изоструктурные минералы (рис. А11), в которых магний и алюминий находятся в тетраэдрическом окружении. При уточнении рентгенограмм найдено, что часть атомов магния в структуре окерманита замещены атомами марганца: 19 % в образцах белого цвета и 32 % – серого.

Сравнительный анализ минералогического состава частиц белого и серого цвета фракции шлака >10 мм показал, что в частицах белого цвета отсутствует микроклин, ниже содержание кальцита и ольдгамита, выше суммарный массовый вклад алюмосиликатов кальция и магния: 94,3 % против 45,2 %. Это послужило основным критерием выбора частиц белого цвета фракции >10 мм в качестве объекта исследования сорбционных свойств.

Отвальный доменный шлак ОАО «АрселорМиттал» существенно отличается по минералогическому составу от гранулированного шлака. Общими минералами для двух видов шлака являются окерманит, ранкинит и микроклин (табл. 2.3). Минералы, характерные только для отвального доменного шлака: бредигит, ларнит, яacobсит и сребродольскит, причем массовая доля последнего существенная и составляет 29,8 %. По суммарному вкладу алюмосиликатов кальция и магния 59,6 % отвальный шлак может рассматриваться как перспективный сорбент.

2.3 Результаты электронно-зондового микроанализа

Химический элементный состав шлаков определен с помощью метода электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA. Локальность анализа по глубине около 5 мкм. Использован метод расчета – ZAF-коррекция. Результаты электронно-зондового микроанализа, представленные в таблицах 2.4 и 2.5 [120], хорошо соответствуют минералогическому составу шлаков. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1,5-8,5 %.

2.3.1 Образцы шлаков ПФНК и НЗФ. Элементный состав гранулометрических фракций Побужского ФНК практически идентичен друг другу и составу шлака НЗФ производства FeSiMn (табл. 2.4).

Таблица 2.4 – Элементный состав образцов шлака производства ПФНК и НЗФ

Химический элемент	Массовая доля элемента, %			
	Шлак ПФНК, фракция		Шлак НЗФ производства сплавов	
	>20 мм	<2,5 мм	FeSiMn	FeMn без определения С и О
O	63,94	52,60	49,98	–
Na	0,57	0,00	0,66	–
Mg	3,50	3,15	4,10	–
Al	4,44	8,95	3,38	-
Si	17,28	18,01	18,72	0,43
S	0,07	0,10	0,31	0,27
Cl	0,06	–	–	–
K	0,18	0,24	1,54	–
Ca	6,38	8,76	10,10	–
Ti	0,11	0,15	0,21	–
Cr	0,23	0,65	-	–
Mn	0,19	0,40	9,10	82,72
Fe	3,05	7,00	–	15,90
F	–	–	1,89	–
P	–	–	–	0,68
Sr	–	–	–	0,37

В последнем случае наблюдаются отличия по завышенному содержанию S, Mn и F.

Шлак НЗФ производства сплавов FeMn по своему химическому элементному и минералогическому составу существенно отличается от шлака Побужского ФНК и НЗФ производства сплава FeSiMn. Сравнение с литературными данными состава шлака НЗФ производства FeMn показало завышенное по сравнению с литературными данными [121] содержание Mn (5-75 % MnO) и отсутствие оксидов Mg, Al, Si, Ca, в то время как в среднем их содержание составляет, %: MgO 5-15; Al₂O₃ 5-40; SiO₂ 10-80; CaO 20-35 [122].

Преобладание карбидов Fe и Mn, высокое содержание элементов Fe, Mn, S, присутствие элементов P и Sr, практическое отсутствие стеклофазы приводит к тому, что шлак НЗФ сплавов FeMn нельзя рассматривать как перспективный шлаковый сорбент.

2.3.2 Образцы шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Химический элементный состав образцов шлака приведен в таблице 2.5. Можно отметить некоторые различия между результатами минералогического (табл. 2.3) и химического элементного анализа. Например, присутствие серы во фракциях <0,63 мм и 1,25-2,5 мм гранулированного шлака и в средней пробе отвального шлака, в то время как в данных образцах не зарегистрированы серосодержащие минералы. Аналогично по другим элементам: Mg обнаружен во фракции 1,25-2,5 мм; K – во фракциях 1,25-2,5 мм и >10 мм образца белого цвета; Mn – во фракциях <0,63 мм и 1,25-2,5 мм; Ti – в средней пробе отвального шлака. Фракции гранулированного шлака также различаются между собой по элементному составу, что ранее отмечено и для минералогического состава (табл. 2.3). Массовая доля кальция существенно выше в крупных фракциях, чем в мелких. В образцах фракции >10 мм отсутствуют Na и Cl.

Сравнение элементного состава гранулированного (фракция >10 мм) и отвального доменного шлаков показывает их незначительное отличие, а именно: в отвальном шлаке меньше массовая доля Ca, зато присутствуют

Таблица 2.5 – Результаты электронно-зондового микроанализа образцов гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака, мм				
	гранулированного				отвального средняя проба
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		
белый			серый		
Si	12,053	15,596	5,964	12,165	7,37
Ca	14,683	15,535	57,770	43,834	35,42
Al	2,051	2,289	0,731	2,385	1,01
Fe	–	–	–	–	15,38
S	0,415	0,526	0,607	0,774	0,80
Mg	2,037	3,016	1,939	3,272	1,83
K	1,632	1,573	0,251	0,650	0,28
Na	7,764	6,116	–	–	–
Cl	20,779	13,950	–	–	–
Mn	5,795	5,439	–	–	5,34
Ti	–	–	–	–	0,19
O	32,790	35,959	32,742	36,924	33,10

железо и марганец. Гранулированный шлак может на 40-95 % затвердевать в стекло [123]. Аморфное состояние является для него преобладающим. Внутренняя структура шлаковых стекол обычно дефектная и не соответствует классической теории расположения элементов-образователей и элементов-модификаторов. Согласно теории [124] стекло рассматривается как сплошная анионная структура, состоящая из кислорода, кремния и других относительно электроотрицательных элементов, заряд которых уравнивается кальцием и другими электроположительными элементами. Подобная модель справедлива для кислотных стекол и редко соответствует шлаковым стеклам.

Согласно химическому элементному составу гранулированного шлака фракции >10 мм (таблица 2.5) рассчитаны отношения элементов:

<i>отношение элементов</i>	<i>величина отношения для шлака цвета</i>	
	<i>белого</i>	<i>серого</i>
O/Si	5,49	3,04
O/(Si+Al)	4,89	2,54
O/(Si+Al+P+Mg+Fe+Mn)	3,79	2,07.

Все отношения элементов во фракции шлака >10 мм белого цвета превышают 4,0, а во фракции серого цвета – <4,0. Эти отношения указывают на то, что ничего похожего на сплошную сетку не может образоваться по отдельным атомам кремния, алюминия и кислорода [124]. Вероятно образование прямых или разветвленных цепочек различной длины.

Результаты рентгенофазового анализа и электронно-зондового микроанализа позволили рассчитать массовые доли оксидов, соответственно, в кристаллической части шлака и общее по кристаллической и аморфной составляющим (таблицы 2.6 и 2.7).

Таблица 2.6 – Массовая доля оксидов элементов в средней пробе отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и величина модуля основности [110]

Оксид	Массовая доля оксидов(%) по результатам анализа	
	рентгенофазового	микрорентгеновского
SiO ₂	24,43	15,76
CaO	47,6	49,56
Al ₂ O ₃	0,46	1,91
Fe ₂ O ₃	23,41	21,98
SO ₃	–	0,20
MgO	1,47	3,04
K ₂ O	–	0,34
MnO	–	6,90
TiO ₂	–	0,32
M ₀	1,02	1,33

На основе оксидного состава рассчитан модуль основности. Для отвального и фракций гранулированного шлака кристаллическая часть является более кислой, чем шлак в целом. Отмечено увеличение кислотности гранулированного шлака для дисперсных фракций.

Таблица 2.7 – Массовая доля оксидов элементов во фракциях гранулированного доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и величина модуля основности [110]

Оксид	Массовая доля (%) оксидов во фракциях шлака (мм) по результатам анализа					
	рентгенофазового, >10 мм цвет образца		микрорентгеновского			
	белый	серый	<0,63	1,25-2,5	>10 мм, цвет образца	
белый					серый	
SiO ₂	28,62	18,56	25,78	33,36	12,76	26,02
CaO	46,54	38,86	20,54	21,74	80,83	61,33
Al ₂ O ₃	20,68	10,24	3,88	4,33	1,38	4,51
SO ₃	–	–	1,04	1,31	1,52	1,93
MgO	1,39	1,53	3,38	5,00	3,22	5,43
K ₂ O	–	–	1,97	1,90	0,30	0,78
Na ₂ O	–	–	10,47	8,25	–	–
MnO	–	–	7,48	7,02	–	–
Cl ₂ O	–	–	25,47	17,10	–	–
M ₀	0,97	1,4	0,81	0,71	5,94	2,19

2.4 Петрографическое и химическое спектральное исследование образцов шлака ПФНК производства сплавов FeNi

Рентгенофазовый анализ показал наличие аморфной фазы в образцах шлаков ПФНК и НЗФ (производство FeSiMn). Элементный анализ также подтвердил наличие Na, K, O и Si, входящих в состав стеклофазы. В связи с этим проведено петрографическое исследование образцов измельченного (до 5 мм) шлака ПФНК производства сплавов FeNi в виде иммерсионных препаратов в проходящем свете при помощи микроскопа МИН-8 [110].

Исследованные обломки шлака темно-серого цвета неоднородны по составу и структуре. Различаются три основных вида обломков:

1. Верхняя, быстро остывшая часть обломков на 97-99 % состоит из стекла. Аморфная фаза изменяет окраску от слабо-зеленоватой, слабо-буроватой до густо-зеленоватой, буровато-зеленоватой и до темно-бурой. Показатель преломления стеклофазы N варьирует от 1,60 до 1,63. В стекле наблюдаются единичные выделения пироксенов до 20 мкм в длину. В некоторых участках стекла темно-бурой окраски наблюдается анизотропия, то

есть присутствует кристаллизация, но кристаллы под оптическим микроскопом не различаются. Средний показатель преломления таких участков, суммарный для стекла и кристаллической фазы, $N_{\text{ср.}} \approx 1,67$ свидетельствует о возможном присутствии пироксенов. Местами различаются очень мелкие, «точечные» (≤ 4 мкм) выделения железистых шпинелидов.

2. Средняя часть обломков состоит из зеленовато-буроватого стекла $N \approx 1,60-1,63$ и кристаллизовавшихся в нем пироксенов. Диопсид и геденбергит образуют скелетные формы выделений в виде удлиненных призм длиной 8-20 мкм, максимум 40 мкм. Также в стекле наблюдаются мелкие (≤ 4 мкм) выделения зеленовато-бурых железистых шпинелидов. Количество стекла в таких обломках составляет 50-70 %.

3. Нижняя, медленно остывшая часть обломков также состоит из стекла и кристаллических фаз. Различаются кристаллы пироксенов размером от 20-40 мкм до 160×20 мкм. Преобладают удлиненные призмы субпараллельные, либо беспорядочно ориентированные. Кристаллы от слабо-зеленоватых (почти бесцветных) до зеленоватых с плеохроизмом характеризуются величинами показателей преломления $N'_p \approx 1,700 \pm 0,005$ и $N'_g \approx 1,732 \pm 0,005$. Использование литературных данных [125] по величинам показателей преломления для диопсида ($N'_p = 1,664$; $N'_g = 1,694$) и геденбергита ($N'_p = 1,739$; $N'_g = 1,757$) позволяет сделать вывод о том, что кристаллы относятся к твердым растворам пироксенов $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ с примерно равным содержанием диопсидовой и геденбергитовой составляющей, то есть пироксен состава $\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Кристаллы пироксенов цементируются зеленоватой, буроватой стеклофазой. Содержание стеклофазы в таких обломках $\approx 20-30$ %, $N_{\text{стекла}} \approx 1,60-1,63$.

Также наблюдаются идиоморфные кристаллы железистых шпинелидов размером 4-12 мкм, максимум 20 мкм. Шпинелиды имеют окраску от зеленовато-бурой до темно-бурой, либо являются непрозрачными (магнитными). Состав шпинелидов варьирует от $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ до магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В результате петрографического исследования определен состав усредненной пробы, %:

пироксены (диопсид-геденбергит)	≈ 40-50
железистые шпинелиды	≈ 10-20
стеклофаза	≈ 40-50.

Химический спектральный анализ подтвердил соответствие оксидного состава шлака ПФНК результатам рентгенофазового и петрографического исследований (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Результаты химического спектрального анализа шлака ПФНК

$\Delta m_{\text{прк}}$	Массовая доля оксидов элементов, %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	другие
привес	50,0	9,6	15,7	6,5	18,2

Поглотительная способность шлаков как сорбентов во многом определяется химическим составом и, в первую очередь, присутствием стеклофазы. По данным работы [126] абсорбционная емкость неактивированных доменных шлаков за 1 сутки варьирует от 1,6 до 4,8 %. Большое содержание аморфного состояния предрасполагает к проявлению шлаком ПФНК сорбционной активности.

2.5 Расчет массовой доли кристаллического и аморфного состояний в шлаке ПФНК производства FeNi

Высокотемпературный процесс плавления сплавов и кристаллическое состояние вещества не предрасполагают к проявлению шлаком химической и сорбционной активности. Однако шлак ПФНК характеризуется определенными сорбционными свойствами, проявление которых связано со слоистой структурой минерала диопсида и присутствием аморфного состояния вещества. Последнее подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах. Сорбционное поглощение шлаком ПФНК молекул

органических красителей, вероятно, связано с поверхностной сорбцией сорбционно-активным аморфным веществом. Проникновение крупных органических молекул в межслоевое пространство минерала менее вероятно.

Для подтверждения механизма сорбции за счет поверхностного поглощения сорбата аморфным веществом шлака проведен расчет содержания аморфного состояния в шлаке. Расчет массовой доли вклада кристаллического (a) и аморфного состояния ($1 - a$) во фракции шлака $< 2,5$ мм проводился по уравнению:

$$ax_1 + (1 - a)x_2 = x_3, \quad (2.1)$$

где x_1 , x_2 , x_3 – соответственно массовая доля (%) SiO_2 в кристаллическом, аморфном состояниях и общее содержание SiO_2 согласно элементному анализу (таблица 2.4) во фракции шлака $< 2,5$ мм.

x_1 – определяется по данным рентгенофазового анализа (таблица 2.9);

x_2 – по данным петрографического анализа (таблица 2.10);

x_3 – по данным микрорентгеновского анализа (таблица 2.11).

Таблица 2.9 – Массовые доли оксидов элементов согласно результатам рентгенофазового анализа образцов шлака ПФНК, обработанных водой

Минерал	Массовая доля минерала, %	Массовая доля оксидов, %			
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	92,4	24,0	17,56	51,74	–
Кварц SiO_2	3,1	–	–	3,1	–
Маргарит	1,8	–	–	–	–
Иллит $0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	0,9	–	–	0,27	0,46
Альбит $0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	1,9	–	–	1,31	0,36
Суммарное содержание оксидов по всем минералам	–	24,0	17,56	56,42	0,82

Таблица 2.10 – Массовая доля SiO_2 согласно результатам петрографического анализа

Фаза	Массовая доля, %	Массовая доля SiO_2 , %
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ стеклофаза	40-50 %	19,6-24,5 (среднее 22,0)

Таблица 2.11 – Массовые доли оксидов элементов согласно элементному анализу фракции шлака <2,5 мм

Оксид	Массовая доля оксида, %
CaO	12,33
MgO	5,25
SiO ₂	38,22
Fe ₂ O ₃	10,0
Al ₂ O ₃	16,87

Расчет среднего содержания кристаллического и аморфного состояний:

$$0,5642a + 0,22(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3442a = 0,1622; a = 0,47; (1 - a) = 0,53.$$

Крайние значения:

$$а) 0,5642a + 0,196(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3682a = 0,1862; a = 0,506; (1 - a) = 0,494;$$

$$б) 0,5642a + 0,245(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3192a = 0,1372;$$

$$a = 0,429; (1 - a) = 0,57.$$

Содержание кристаллического и аморфного состояний диопсидового шлака:

кристаллическое 42,9-50,6 % (среднее 47 %);

аморфное 49,4-57 % (среднее 53 %).

Таким образом, шлак наполовину состоит из диопсида в аморфном состоянии, что полностью подтверждает механизм сорбции за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака органических красителей. Согласно литературным данным [127] у адсорбентов с комбинированной структурой, состоящей из кристаллического и аморфного состояний вещества, аморфные зоны имеют менее плотную структуру, чем кристаллиты, и размер этих зон приближается к размерам небольших молекул.

2.6 Определение удельной поверхности шлака с помощью метода воздухопроницаемости

Удельная поверхность S шлака определялась на поверхностемере методом воздухопроницаемости. Согласно полученным экспериментальным данным S шлаков рассчитаны по формуле:

$$S = K \cdot \frac{M_0 \sqrt{T}}{P}, \text{ см}^2/\text{г}, \quad (2.2)$$

где K – константа прибора, $K = 11,5778$ [128];

M_0 – константа, зависящая от температуры и высоты загруженной навески, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ [128];

T – время, с;

P – масса навески (9,32 г).

Экспериментально определены величины удельных поверхностей шлаков S : шлак НЗФ, фракция <0,63 мм: $S = 880 \text{ см}^2/\text{г}$; шлак «АрселорМиттал Кривой Рог», фракция <0,63 мм белого цвета: $S = 1625 \text{ см}^2/\text{г}$.

2.7 Морфология поверхности шлаковых частиц

Морфологические особенности поверхности шлака изучены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV [129]. Увеличение поверхности образцов находилось в пределах 55-20000.

2.7.1 Образцы шлаков ПФНК и НЗФ. С помощью растровой электронной микроскопии показано присутствие стеклофазы и редких пор на поверхности образцов шлаков ПФНК и шлака НЗФ производства FeSiMn (рис. 2.3). Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов 3-25 мкм. По данным работы [130] шлаки НЗФ производства FeSiMn имеют очень малую открытую

пористость 0,51 %, поэтому их использование в качестве сорбентов не должно опираться на способность шлаков поглощать вещества только порами. Необходима предшествующая стадия активации, предусматривающая повышение величины адсорбции.

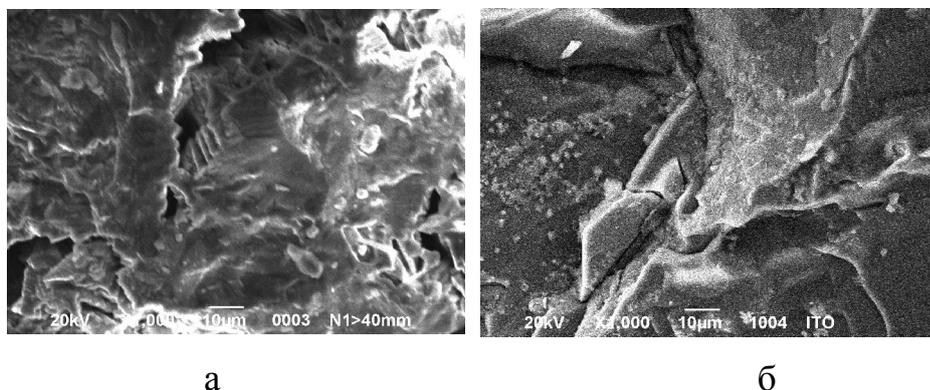


Рисунок 2.3 – Микрофотографии поверхности частиц: а – фракции шлака >20 мм ПФНК; б – шлака НЗФ производства FeSiMn. Увеличение 1000

Поверхности шлаковых частиц НЗФ производства сплавов FeMn выглядят иначе, они практически непористые, монолитные с большим количеством осколочного материала (рис. 2.4).

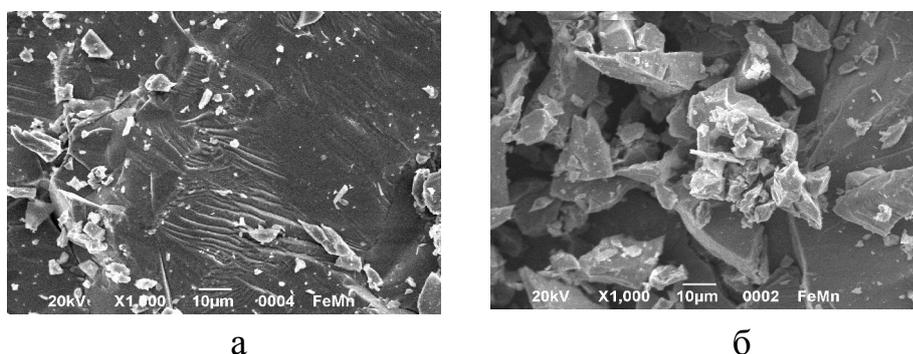


Рисунок 2.4 – Микрофотографии поверхности частиц шлаков НЗФ производства сплавов: а, б – FeMn;

2.7.2 Образцы шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Морфология поверхности доменных шлаков меняется в зависимости от способа его охлаждения, что подтверждается микрофотографиями, представленными на

рис. 2.5. Поверхность отвального шлака (рис. 2.5 а, б) по сравнению с гранулированным (рис. 2.5 в-е) более разрыхленная с большим количеством осколочного материала.

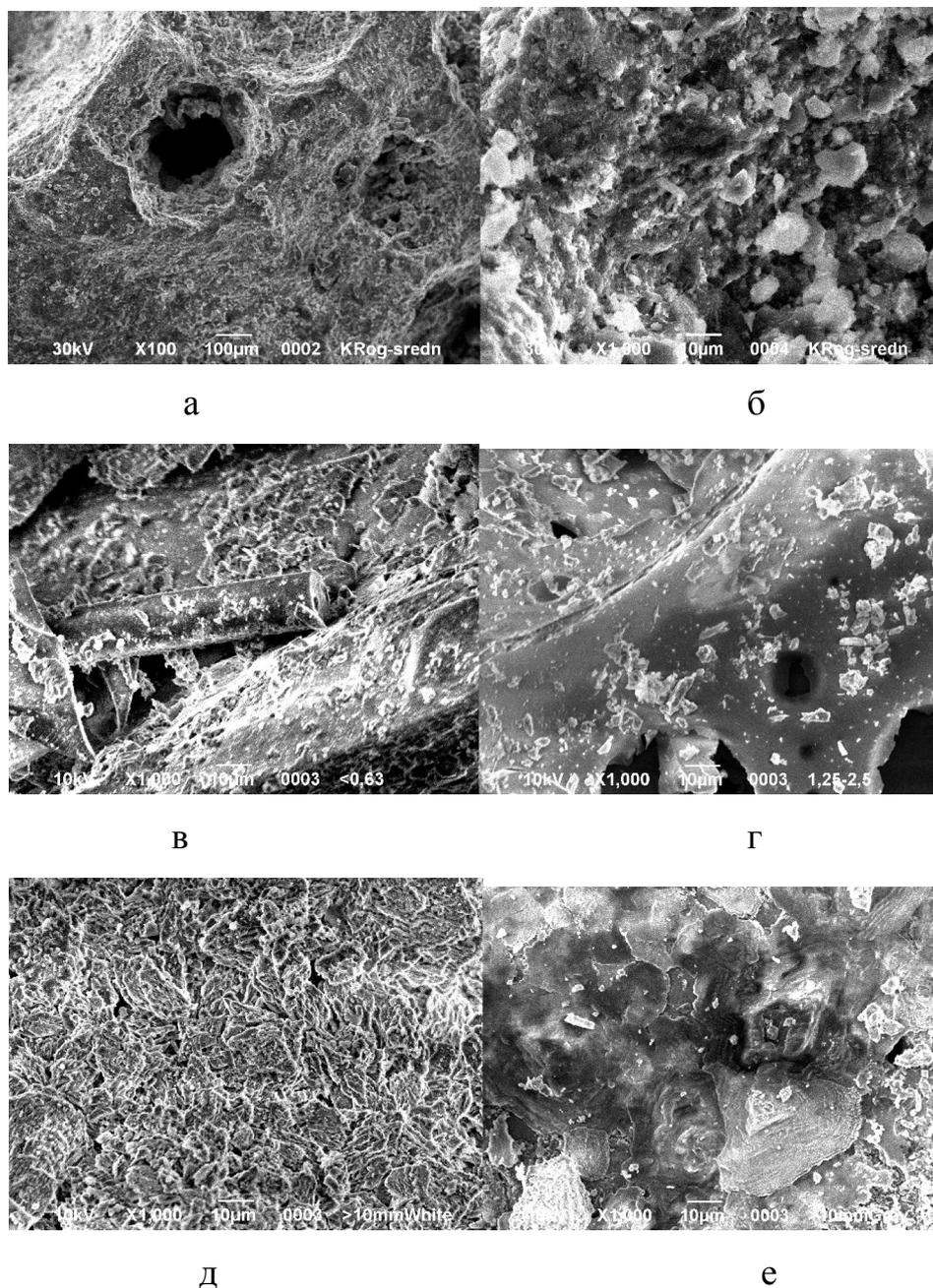


Рисунок 2.5 – Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»: а, б – отвального, средняя проба при увеличениях а – $\times 100$; б – $\times 1000$; (в-е) – гранулированного различных фракций $\times 1000$: в – $<0,63$ мм; г – (1,25-2,5) мм; д – >10 мм белого цвета; е – >10 мм серого цвета

Для гранулированного шлака можно отметить наличие аморфного состояния. Мелкие фракции гранулированного шлака имеют более гладкую поверхность. Образцы фракции >10 мм (рис. 2.5 д, е) состоят из отдельных спеченных частиц, выходящих на поверхность. Причем размер и форма конгломератов для образцов белого и серого цвета отличается, что объясняется различным минералогическим составом. Различная величина кристаллитов и их морфология определяют напряжения в шлаковом стекле и влияют на реакцию и сорбционную способность фракции. На микрофотографиях видна структурообразующая пористость.

С позиций выбора эффективного сорбента по характеристикам поверхностного слоя все изученные шлаки являются хорошими адсорбентами, обладающими многочисленными микроскопическими выступами и углублениями. Степень насыщенности валентных сил атомов, расположенных на различных участках поверхности, варьирует, что обуславливает энергетическую неоднородность поверхности и наличие сорбционных активных центров. Имеющаяся пористость шлаков, очевидно, не имеет большого значения при протекании адсорбции по следующим причинам: малое количество пор; отсутствие селективности в поглощении соединений, так как размеры всех изученных органических соединений гораздо меньше диаметра самых маленьких пор (0,5 мкм); неполное использование объема слишком широких пор (до 25 мкм) для избирательной адсорбции из водных растворов, так как она протекает только в мономолекулярном слое на внутренней поверхности пор, которая прогрессивно уменьшается с увеличением диаметра пор. Характерная для шлаковых частиц пористость является недостатком пористой структуры адсорбента.

2.8 Радиоактивность металлургических шлаков

2.8.1 Гамма-спектрометрический метод исследования. Одним из факторов опасности, который необходимо предварительно изучить, является

радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды (ЕР). Радиационные характеристики шлаков очень важны при их использовании в качестве технических материалов. Величина удельной радиоактивности материала определяется как природой исходного сырья, так и сорбцией соединениями шлаков ЕР. Сорбционная способность минералов шлаков по отношению к ЕР зависит от их химического состава, кислотности, морфологии поверхности и размеров кристаллитов. В связи с различным минералогическим составом гранулометрических фракций шлаков их удельная радиоактивность варьирует. Поэтому необходим радиационный контроль отдельных фракций шлака и выбор для практического использования фракций, отличающихся наименьшей удельной активностью. Радиоактивность шлаков необходимо учитывать при их использовании в качестве сорбентов.

Удельные активности ЕР шлаков определены гамма-спектрометрическим методом с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», диапазон измеряемых энергий, гамма-излучения которого составляет 50-3000 кэВ. Исследуемая проба помещалась в измерительный сосуд Маринелли объёмом 1 дм³. Время измерения активности ЕР в среднем составляло 2 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» ($P=0,95$) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin. По результатам гамма-спектрометрического исследования рассчитаны величины удельных эффективных активностей шлаков $C_{эф.}$ по формуле [131]:

$$C_{эф.} = C_{Ra} + 1,31C_{Th} + 0,085C_K, \text{ Бк/кг.} \quad (2.3)$$

2.8.2 Радионуклидный состав шлаков. Результаты гамма-спектрометрического анализа и расчета $C_{эф.}$ шлаков приведены в таблицах 2.12 и 2.13. В состав исследованных шлаков входят ЕР: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Основной вклад в величину $C_{эф.}$, практически во всех случаях, вносит радионуклид ^{226}Ra , затем – ^{232}Th [132].

Величина $C_{эф.}$ проб изучаемых шлаков (за исключением отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог») превышает среднее значение $C_{эф.}$ шлаков цветной металлургии (65 Бк/кг), конверторных шлаков (38 Бк/кг), фосфогипса (60 Бк/кг) и колчеданных огарков (26 Бк/кг) [133]. Однако величина $C_{эф.}$ исследуемых образцов доменных шлаков значительно ниже соответствующей величины для топливных (194 Бк/кг) и фосфорных шлаков (224 Бк/кг) [133] за исключением шлака НЗФ производства FeSiMn.

Величина $C_{эф.}$ для всех шлаков не превышает 370 Бк/кг, что соответствует I классу радиационной опасности, то есть, согласно радиационным характеристикам, исследованные шлаки могут использоваться в качестве технических материалов: строительных материалов и сорбентов.

2.8.3 Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов шлаков ПФНК и НЗФ представлены в таблице 2.12 [134]. Удельная активность ^{40}K в шлаках меньше таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг), конверторных (122 Бк/кг) и фосфорных шлаков (115 Бк/кг) (за исключением шлака НЗФ производства FeSiMn) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [133] (за исключением шлака НЗФ производства FeSi и фракции шлака <2,5 мм ПФНК производства FeNi).

Таблица 2.12 – Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлаков производства ферросплавов

Фракции шлака производства сплава	C_i , Бк/кг			$C_{сум.}$, Бк/кг	$C_{эф.}$, Бк/кг
	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th		
Побужский ФНК					
FeNi <2,5 мм	112,0	63,0	36,3	211,0	120,0 ± 12,5
FeNi 10-20 мм	84,3	53,1	44,5	182,0	119,0 ± 13,1
FeNi >40 мм	67,3	61,8	37,0	166,0	116,0 ± 13,5
Никопольский ЗФ					
FeSiMn 20-40 мм	670	169	32,3	871,0	268 ± 26,2
FeMn	0	0	0	0	0

Удельные активности ^{40}K возрастают при повышении степени дисперсности фракций шлака ПФНК почти в два раза, что свидетельствует об увеличении сорбционной активности фракций шлака по отношению к данному ЕР. Удельная активность двух других ЕР практически не изменяется для различных фракций.

Для ^{226}Ra наблюдается следующая зависимость: величина $C_{\text{Ra-226}}$ фракций шлаков меньше в сравнении с топливными шлаками (72 Бк/кг) (за исключением шлака НЗФ производства FeSiMn) и фосфорными шлаками (192 Бк/кг). Однако $C_{\text{Ra-226}}$ выше по сравнению с таковой величиной для шлаков цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторных шлаков (20 Бк/кг) [133].

$C_{\text{Th-232}}$ во фракциях шлаков ниже, чем для топливных (63 Бк/кг), однако превышает среднюю величину $C_{\text{Th-232}}$ в конверторных шлаках (6 Бк/кг), фосфорных шлаках (17 Бк/кг) и в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [133].

Значения удельных эффективных активностей отдельных фракций шлака ПФНК приблизительно одинаковы и находятся в пределах ошибки измерений.

2.8.4 Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», приведенные в таблице 2.13, показывают, что отвальный и гранулированный шлак одного предприятия существенно отличаются по радионуклидному составу и уровню радиоактивности.

Сравнение результатов по средним пробам показывает, что $C_{\text{эф.}}$ отвального шлака в 7,7 раза ниже, чем гранулированного, он не содержит ^{40}K , а активность ^{226}Ra и ^{232}Th соответственно в 6,6 и 8,8 раз ниже.

Средняя активность ^{40}K в гранулированном шлаке меньше таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг) и выше, чем $C_{\text{K-40}}$ конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [133].

Таблица 2.13 – Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Гранулометрическая фракция, мм	$C_{эф.}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% $C_{сум.}$)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Отвальный доменный шлак				
Средняя проба	$16,5 \pm 4$	-	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранулированный доменный шлак				
Средняя проба	127 ± 15	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)
>10 мм	117 ± 17	209 (69,5)	67,1 (22,4)	24,3 (8,1)
>10 мм, цвет серый	140 ± 19	354 (77,9)	71,3 (15,7)	29,2 (6,4)
>10 мм, цвет белый	$91,4 \pm 13$	95,4 (55,3)	57,8 (33,5)	19,4 (11,3)
5-10 мм	119 ± 18	244 (72,9)	65,4 (19,6)	25,1 (7,5)
2,5-5 мм	131 ± 18	269 (72,8)	74,6 (20,2)	25,7 (7,0)
1,25-2,5 мм	153 ± 19	369 (76,5)	87,7 (18,2)	25,5 (5,3)
0,63-1,25 мм	157 ± 19	368 (75,9)	88,6 (18,3)	28,3 (5,8)
<0,63 мм	161 ± 19	391 (76,7)	90,6 (17,8)	28,3 (5,6)

Для ^{226}Ra наблюдается следующая зависимость: величина $C_{\text{Ra-226}}$ средней пробы гранулированного шлака выше в сравнении с топливными шлаками (72 Бк/кг), шлаками цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторными шлаками (20 Бк/кг), но ниже, чем $C_{\text{Ra-226}}$ фосфорных шлаков (192 Бк/кг) [133].

Среднее значение $C_{\text{Th-232}}$ в гранулированном шлаке ниже, чем для топливных (63 Бк/кг), однако превышает среднюю величину $C_{\text{Th-232}}$ в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и фосфорных шлаках (17 Бк/кг) и близко к активности ^{232}Th в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [133].

Эффективная удельная активность различных фракций гранулированного шлака варьирует и превышает пределы погрешности измерения. Наивысшие значения $C_{эф.}$ зарегистрированы для мелких фракций <0,63 мм и 0,63-1,25 мм. $C_{эф.}$ фракции <0,63 мм в 1,27 раза выше по сравнению со средней пробой и в 1,37 раз – в сравнении с фракцией >10 мм. Наиболее радиационно-чистыми являются крупные фракции >5 мм. Однако во фракции >10 мм минералы серого и белого цвета имеют различную радиоактивность. $C_{эф.}$ минералов серого цвета в 1,5 раза выше, чем минералов белого цвета.

Активность всех ЕР во фракциях гранулированного шлака коррелирует с изменением $C_{эф.}$. Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга,

особенно существенно по изотопу ^{40}K . Значительный рост $C_{\text{K-40}}$ отмечен для фракций >10 мм (серый цвет), 1,25-2,5 мм и особенно для фракции $<0,63$ мм. Для самой мелкой фракции отмечено превышение $C_{\text{K-40}}$ в 1,87 раз по сравнению с фракцией >10 мм (усредненное значение).

Активность ^{232}Th существенно не изменяется. $C_{\text{Ra-226}}$ увеличивается в 1,35 раз с повышением дисперсности фракций и достигает величины 90,6 Бк/кг. С этим связана опасность увеличения радоновыделения при практическом использовании фракции $<0,63$ мм [119, 133].

2.9 Присутствие примесей в шлаке ПФНК производства сплавов FeNi

Концентрации элементов-примесей определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн». Диоксид обычно не содержит значительного количества примесей [135]. Результаты атомно-абсорбционного анализа свидетельствуют о присутствии в составе шлака ПФНК в незначительных концентрациях ионов меди – $4,8 \cdot 10^{-4}$ % и кобальта – $3,0 \cdot 10^{-3}$ %. Опыты по десорбции данных катионов в течение суток в растворы кислоты и щелочи показали, что устанавливающиеся концентрации ионов металлов меньше норм СанПиН [136] и ГОСТ [137].

Наличие остаточных количеств органических веществ в шлаковом сорбенте было определено спектрофотометрически при снятии спектров поглощения на приборе Hitachi U3210. Ультрафиолетовые спектры получены при вымывании из навесок шлака (массой 5 г), активированных различными методами, гексаном (50 см^3) органических веществ. Спектры сняты без разбавления экстракта. Результаты представлены в Приложении Б (рис. Б1-Б10). По оси ОУ указана оптическая плотность, по оси ОХ – волновое число и длина волны. Соответственно значениям оптической плотности спектров образцов 4, 6, 8, 9 органические вещества в шлаке отсутствуют. Образцы шлака 7 и 10 были предварительно выдержаны в растворах метиленового синего и метилвиолета. Поэтому повышенные значения оптической плотности на

спектрах данных образцов объясняются вымыванием молекул органических красителей. В остальных образцах шлака присутствует пренебрежимо малое количество органических соединений.

2.10 Методы исследования сорбционных свойств шлаков

Сорбционные свойства шлаков определяли в статических и динамических условиях по изменению концентраций поглощаемых веществ (сорбатов) в растворе. В зависимости от природы сорбата использовали методы исследования: спектрофотометрический, хроматографический, флуориметрический, определение содержания общего углерода и капиллярного электрофореза. Сорбцию в динамическом режиме проводили на магнитной мешалке ММ-5 при скорости вращения около 400-500 об/мин в течение 2-4 часов.

2.10.1 Определение концентраций сорбатов в растворах методами спектрофотометрическим и капиллярного электрофореза. Сорбция шлаками органических веществ изучена спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11 относительно дистиллированной воды при длине волны $\lambda=620$ нм и 500 нм для различных сорбатов в зависимости от окраски раствора. В качестве сорбатов использованы: метиленовый синий (МС), Конго красный (КК), метилвиолет (МВ), растворы солей меди, кобальта. При длине волны $\lambda=620$ нм измеряли оптические плотности (D) растворов МС (синяя окраска), МВ (фиолетовая окраска), солей меди (синяя окраска), кобальта (синяя окраска). При длине волны $\lambda=500$ нм измеряли D растворов КК (красная окраска). Концентрации органических соединений определяли по предварительно построенным калибровочным кривым зависимости D растворов от их концентрации. Предел допускаемой основной погрешности составляет 5 %. Величину адсорбции шлака (a) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг / г}, \quad (2.4)$$

где C_1 и C_2 – соответственно концентрации сорбата до и после сорбции, мг/дм³;

V – объем раствора, дм³;

m – масса сорбента, г.

Концентрации катионов и анионов в водной фазе определяли методом капиллярного электрофореза, основанного на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием электрического поля. Использовался прибор «Капель-104Т».

2.10.2 Исследование модельных образцов растворов органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. Экстракцию водных модельных образцов сорбатов: фенола, *n*-нитрофенола, *n*-нитроанилина выполняли в соответствии с рекомендациями [139]. Исследование экстрактов модельных водных образцов методом газовой хроматографии выполняли на хроматомасс-спектрометре Agilent 6890N/5975B Inert XL EI/CI GC/MS System с капиллярной колонкой Agilent 19091S-433 HP-5MS 5 % Phenyl Methyl Siloxane. 10 см³ водного образца экстрагировали однократно 10 см³ дихлорметана в делительной воронке. После отделения нижний слой дихлорметана подсушивали безводным сульфатом натрия и далее анализировали на хроматомасс-спектрометре. При экстракции фенольных соединений водный образец подкисляли до pH ≤ 2 раствором серной кислоты. Использовали библиотеки масс-спектров “Nist05 Spectra Lib” и “Wiley 7th/Nist 05 MS Lib”.

2.10.3 Определение концентрации анилина в растворах методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Обработку водных модельных образцов анилина выполняли в соответствии с [140]. К 15 мл водного образца, помещенным в виалу объемом 20 см³, добавляли 40 % раствор КОН (pH > 10), затем 1 г NaCl, перемешивали до

полного растворения соли. После этого добавляли 1 мл дихлорметана, закупоривали виалу и встряхивали в течение 5 мин. После отделения отбирали нижний слой дихлорметана и анализировали на газовом хроматографе. Исследование экстрактов модельных водных образцов методом газовой хроматографии выполняли на газовом хроматографе Agilent 7890 A GC System с капиллярной колонкой Agilent 19091J-413(USB429456H) HP-5 5 % Phenyl Methyl Siloxan, 30 m · 320 μm · 0,25 μm , $V_{\text{пр}}=10^{-6}$ дм³. Содержание анилина в пробах определяли методом внешней калибровки по калибровочному графику. Готовили 3 калибровочных раствора с концентрациями анилина, мг/дм³: 0,09504; 0,9504; 9,504, которые обрабатывали так же, как и анализируемые растворы. По результатам строили калибровочный график в координатах «Площадь пика – масса анилина в растворе».

2.10.4 Определение концентрации ПАВ в растворах. Концентрацию сорбатов – анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в водных растворах определяли с помощью «Методики выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природной, питьевой и сточной воды» флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значения ± 20 % для доверительной вероятности $P=0,95$. Метод основан на экстракции хлороформом ионных пар АПАВ с красителем акридиновым желтым и измерении концентрации АПАВ в полученном экстракте флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». Пробу воды объемом 5 см³ помещали в делительную воронку вместимостью 50 см³, добавляли 4 см³ дистиллированной воды и контролировали при помощи универсального индикатора рН, который должен быть в пределах 3-8.

Суммарную концентрацию КПАВ, входящих в состав препарата Polygam, определяли методом общего углерода, что допустимо для смеси веществ с

близкими адсорбционными свойствами. Анализатор общего углерода TOC-VCSH/TOC-VCSN предназначен для определения содержания общего углерода, неорганического углерода, общего органического углерода, не удаляемого при продувке углерода, и общего органического углерода в воде. В основу принципа действия анализатора положен метод «окислительного сжигания – инфракрасного анализа»: каталитическое окисление при температуре 680 °С с образованием CO₂ и детектирование поглощенного ИК-излучения. Диапазон измерений общего углерода: 0-25000 мг/дм³. Воспроизводимость результатов измерений – коэффициент вариации *CV* в пределах 1,5 %. Значение *CV* может быть несколько увеличено при малой интенсивности аналитических пиков.

Выводы

– Обоснован выбор физико-химических методов исследования, позволяющих достоверно определить химический элементный, оксидный, минералогический и радионуклидный состав металлургических шлаков. Показано, что изучение свойств и модификации шлаков в различных условиях требует комплексного подхода, включающего рентгенофазовый, атомно-абсорбционный, гамма-спектрометрический анализ, электронно-зондовый микроанализ, петрографическое исследование и электронную микроскопию. Использование современных физико-химических методов исследования дает возможность определить состав шлаков и прогнозировать их свойства как технических материалов. Сравнительный анализ составов металлургических шлаков показал их существенное варьирование в зависимости от вида металлургического производства.

– Выбранный для исследования рентгенофазовый анализ позволил выявить минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, и определить структуры кристаллов минералов. Выявлены гранулометрические фракции шлаков с повышенным содержанием алюмосиликатов кальция и магния, проявляющие сорбционную активность. Показано, что при длительном

взаимодействии с водой возможны превращения отдельных минералов, продукты превращений идентифицированы.

– Электронно-зондовый микроанализ позволил выявить шлаки или отдельные гранулометрические фракции, содержащие токсичные элементы. На основании соотношений основных и кислотных оксидов шлаков охарактеризованы их кислотно-основные свойства.

– Методом растровой электронной микроскопии зарегистрированы морфологические изменения поверхности шлаковых частиц при различных видах активации. Определены удельные поверхности шлаковых сорбентов.

– Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии аморфного состояния веществ. На основании оксидных составов шлаков, их кристаллической и аморфной части рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, которая составляет около половины массы шлака ПФНК. Наличие стеклофазы предрасполагает к проявлению шлаками сорбционной активности.

– С помощью гамма-спектрометрического анализа установлено присутствие в шлаках ЕР: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Согласно радиационным характеристикам, исследованные шлаки относятся к I классу радиационной опасности.

– Обоснованы методы изучения сорбционных свойств шлаков по отношению к органическим соединениям различных классов: спектрофотометрический, хроматографический, флуориметрический, капиллярного электрофореза и определение содержания общего углерода, позволяющие определять концентрации органических сорбатов в широких интервалах концентраций.

– Основными критериями эффективного использования шлаков в качестве адсорбентов для очистки вод являются: отсутствие токсичных элементов, присутствие в составе алюмосиликатов кальция и магния, наличие аморфного состояния веществ, пористой или слоистой структуры шлаков, соответствие требованиям норм радиационной безопасности. Основным из данных критериев соответствуют шлаки ПФНК производства сплава FeNi, НЗФ

– производства сплава FeSiMn и гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал Кривой Рог» (фракция >10 мм белого цвета), сорбционные свойства которых рекомендовано исследовать.

РАЗДЕЛ 3

УСЛОВИЯ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ ШЛАКАМИ

3.1 Виды активации шлаковых сорбентов

Высокотемпературные металлургические процессы образования шлаков обуславливают их плотную структуру, с малым количеством пор. Этому способствует присутствие аморфных веществ. Вместе с тем, для повышения эффективности процесса сорбции необходимо разрыхление и увеличение площади поверхности сорбентов. Для достижения подобного эффекта используют методы измельчения твердых частиц и активации поверхности, чаще всего в виде обработки химическими агентами: кислотами или щелочами. Диспергирование влияет на параметры, характеризующие сорбционную активность, корреляционные связи между которыми представлены на схеме (рис. 3.1).

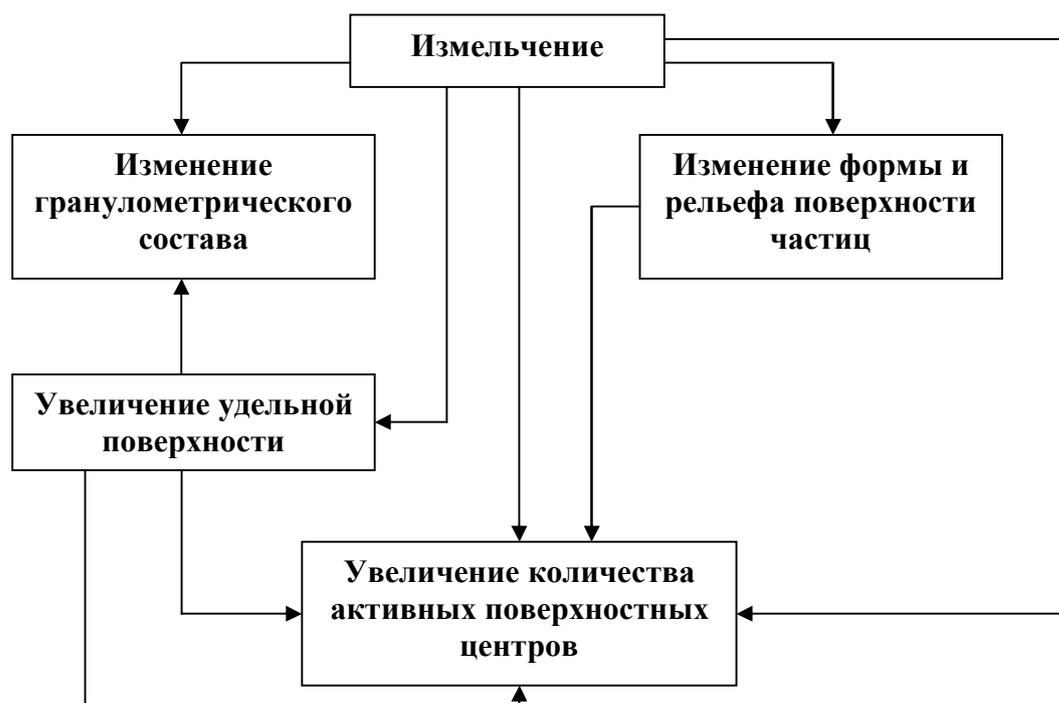


Рисунок 3.1 – Основные параметры, характеризующие сорбционную активность порошкообразных сорбентов

С целью выявления оптимальных условий активации сорбентов исследованы различные ее варианты в применении к шлакам, рекомендованным к изучению в разделе 2.

3.1.1 Активация шлака ПФНК производства сплавов FeNi.

Кристаллический диопсид является химически инертным веществом. Высокие температуры технологического процесса получения ферроникеля приводят к его перекристаллизации, к сокращению количества дефектов кристаллической решетки и свободных валентностей. Измеренные показатели твердости диопсида следующие: твердость по шкале Мооса 6,9-7,2, что соответствует микротвердости по шкале А. С. Поваренных 10000-146000 МПа и классу твердости по М. М. Хрущову 70-79 [108]. Столь высокие показатели твердости свидетельствуют о прочности химических связей, отсутствии дефектности структуры, малом количестве примесей и повышенной плотности дислокаций. Истинная плотность шлака $\rho_{\text{ист.}}=3 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность $\rho_{\text{нас.}}=1,6 \text{ г/см}^3$ (1,3-1,8 г/см³). Пористость частиц шлака П составляет:

$$П = \frac{\rho_{\text{ист.}} - \rho_{\text{нас.}}}{\rho_{\text{ист.}}} \cdot 100\% = 46,7\%. \quad (3.1)$$

В основном поры замкнутые, что характерно для материалов, подвергнутых высокотемпературной обработке. Открытая пористость, определенная по разности объемов единицы массы адсорбента и истинным объемом твердого материала, составляет 0,0303 см³/г или 3,03 %.

Предел прочности шлака на раздавливание равен 16,6 %, на износ – 13,5 %. Частицы размолотого шлака имеют угловатую форму с минимальным размером 0,315 мм. Фракционный состав шлака представлен в таблице 3.1.

При использовании шлака в качестве сорбента эти свойства будут обеспечивать высокие физико-механические характеристики слоя сорбента, отсутствие слеживаемости и размытия зерен.

Таблица 3.1 – Фракционный состав шлака

Размер частиц, мм	Массовая доля, %
3,0-2,5	6,8
2,5-2,0	4,0
2,0-1,6	9,4
1,6-1,2	22,9
1,2-0,8	30,9
0,8-0,5	19,2
0,5-0,315	6,1
0,315	0,8

Наличие аморфного состояния вещества в шлаке ПФНК предполагает повышенную внутреннюю энергию, более высокий потенциал к взаимодействиям и способность шлака к сорбции. Для повышения сорбционной способности шлака необходима его предварительная химическая активация.

Неорганическая природа шлаков должна способствовать сорбции минеральных соединений. Описаны примеры сорбции шлаками ионов металлов [7-10]. Однако остается открытым вопрос о возможности адсорбции на шлаках органических соединений, в малых количествах, содержащихся в водопроводной воде после всех стадий очистки.

Спектрофотометрическим методом изучена [141, 142] адсорбционная активность фракций шлака 0,8-0,315 мм по отношению к МС. Шлак предварительно подготавливали к сорбции выдержкой в течение суток в воде, растворах кислот или щелочи NaOH при варьировании температуры. Сорбцию проводили в статических условиях. Соотношение «шлак : раствор МС» = 5 г : 100 см³ ($C_{МС}=0,01$ г/дм³). Время сорбции 3 суток согласно литературным данным [143] вполне достаточно для установления обменного равновесия при поглощении органического вещества сорбентом неорганической природы. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.2.

Кислотная активация шлака как адсорбента МС более эффективна, чем щелочная или обработка водой. Для исследованных кислот наивысшая a и эффективность извлечения МС из раствора достигаются при предварительной активации в 0,5 М растворе серной кислоты. По-видимому, концентрация

Таблица 3.2 – Изменение величины адсорбции МС шлаком ПФНК при его кислотной и щелочной активации. Начальная концентрация МС $C=0,01$ г/дм³

Предварительная активация в растворе	t °С	Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³	Эффективность извлечения МС из раствора, %	a шлака, мг/г
1 М НСl	20	0,0028	72	0,144
1 М ННО ₃	20	0,0028	72	0,144
0,5 М Н₂SO₄	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
0,5 М Н ₂ SO ₄	50	0,0061	39	0,078
0,5 М Н ₂ SO ₄	60	0,006	40	0,08
0,5 М Н ₂ SO ₄	70-80	0,0056	44	0,088
1 М NaOH	20	0,0039	61	0,122
1 М NaOH	40	0,0056	44	0,088
1 М NaOH	50	0,0054	47	0,092
1 М NaOH	60	0,0052	48	0,096
1 М NaOH	70-80	0,003	70	0,14
H ₂ O	20	0,0046	54	0,108
H ₂ O	40	0,0044	56	0,112
H ₂ O	50	0,0051	49	0,098
H ₂ O	60	0,0059	41	0,082
H ₂ O	70-80	0,0054	46	0,092
H ₂ O (пар)	100	0,0045	55	0,110

кислоты 0,5 М является наиболее эффективной, так как ее повышение вызывает излишний расход реактива, а уменьшение снижает емкость шлака.

Изучена зависимость эффективности активации шлака от температуры. При активации водой a и эффективность извлечения МС из жидкой фазы меняются незначительно. Максимум эффективности активации достигается при 40 °С, однако a при этом повышается лишь на 3,7 % по сравнению с a при 20 °С. Обработка паром длительностью 1 ч дает величину $a=0,11$ мг/г близкую к таковой при 20 °С. Кроме того, структура шлака меняется до пылевидной. Данный фактор не благоприятствует использованию шлака как адсорбента в питьевом водоснабжении.

При активации в растворе кислоты минимум a шлака по МС наблюдается в температурном интервале 50-60 °С. Повышение температуры до 70-80 °С приводит к незначительному увеличению a . Наивысшее значение a наблюдается при 20 °С (рис. 3.2).

Для раствора щелочи минимум a наблюдается в температурном интервале 40-50 °С, максимальное значение a – при 70-80 °С (рис. 3.2). Причем величина данного максимума 0,14 мг/г ниже, чем для кислотной активации при 20 °С – 0,154 мг/г, на 7 % снижается эффективность извлечения МС из раствора. Таким образом, наиболее целесообразна химическая кислотная активация шлака при температуре 20 °С.

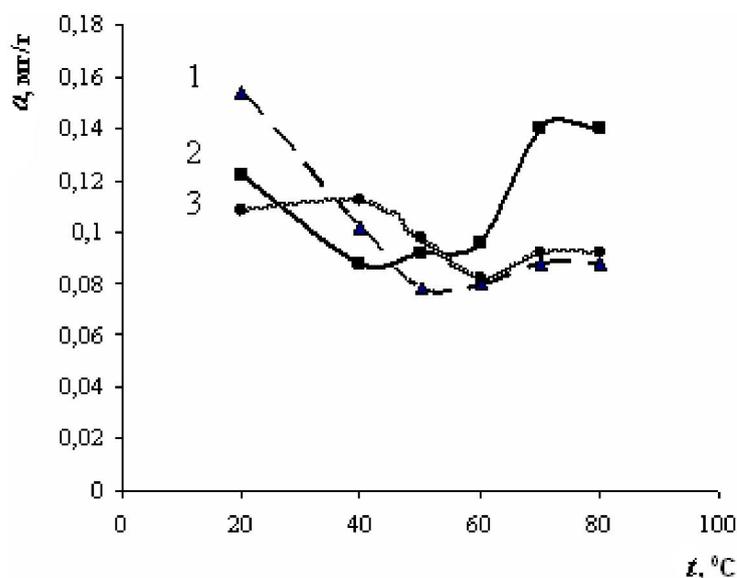


Рисунок 3.2 – Изменение величины адсорбции МС шлаком ПФНК при его активации: 1 – в растворе 0,5 М H₂SO₄; 2 – в растворе 1 М NaOH; 3 – в воде при разных температурах

Микроскопические исследования [144] показали изменение поверхности шлака при активации в растворах кислоты и щелочи (рис. 3.3). В большей степени поверхность травится и разрыхляется при обработке в растворах кислоты H₂SO₄ (рис. 3.3, в, г) и щелочи NaOH (рис. 3.3 д, е) и практически не меняется при обработке водой.

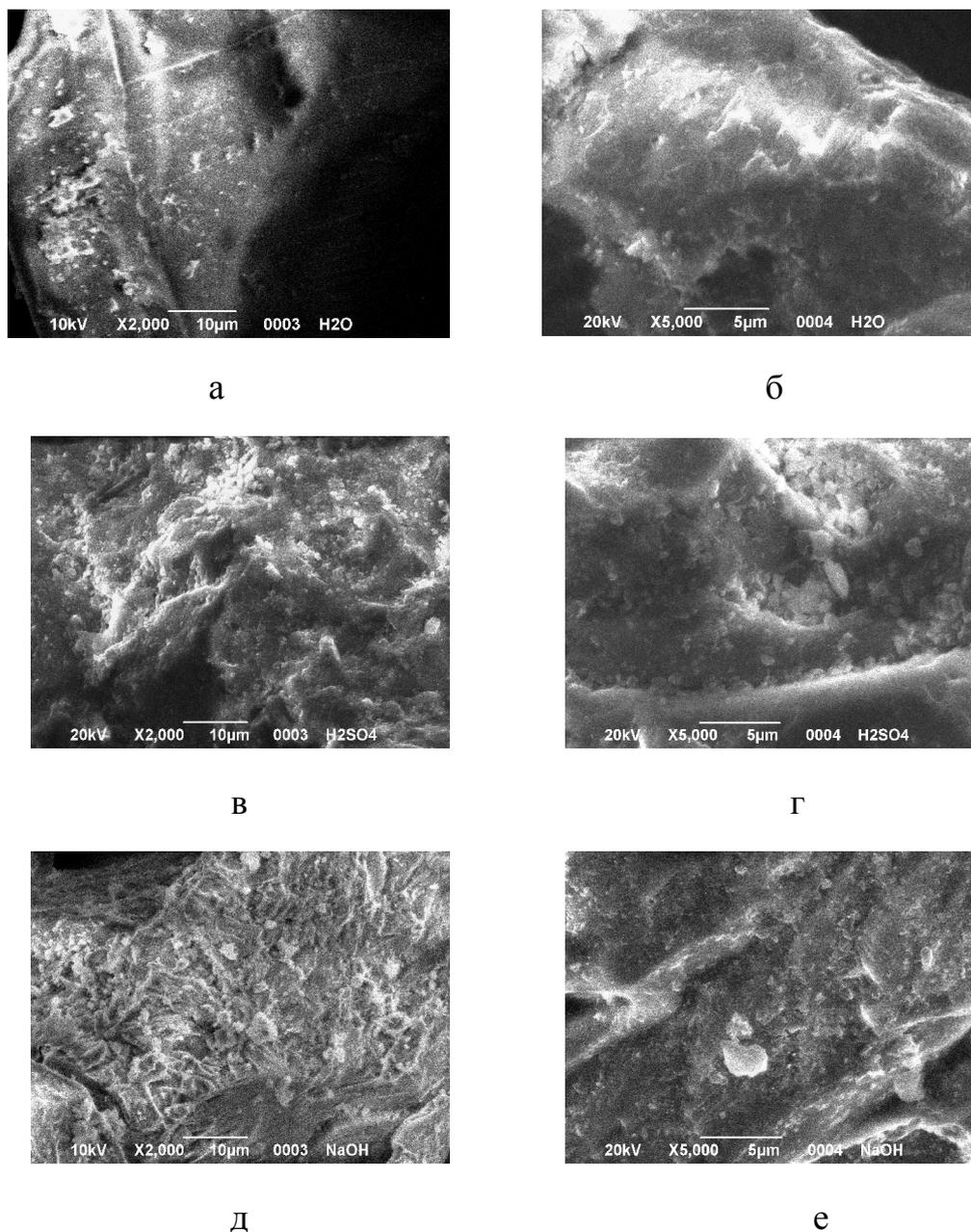


Рисунок 3.3 – Микрофотографии поверхности шлака ПФНК при его активации: а, б – водой; в, г – 0,5 М H₂SO₄; д, е – 1 М NaOH при увеличениях: а, в, д – 2000; б, г, е – 5000

После активации зарегистрированы множественные габитусы кристаллов полифракционного состава. Присутствуют призматические и слоистые формы кристаллических агрегатов размером от долей мкм до нескольких мкм, покрывающие кристаллы более значительных размеров. Реагирование поверхности шлака с кислотой приводит к образованию аморфного геля в результате поликонденсации активной кремниевой кислоты. Зарегистрированы

аморфные образования с размытыми границами в структуре основной массы. Гель силикатной кислоты появляется при гидролизе силикатов шлака, находящихся в аморфном состоянии. Данное химически активное состояние вещества в первую очередь подвергается гидролизу. Разрыхление поверхности напрямую связано с увеличением величины адсорбции: чем более развита поверхность, тем большую сорбционную активность приобретает шлаковый адсорбент.

Однако при активации различными агентами изменение поверхности может объясняться растворением разных химических компонентов шлака. Расчет оксидного состава шлаков по результатам микрорентгеновского анализа показал изменение химического состава при разных видах химической активации (таблица 3.3). Микрорентгеновский анализ проводится по результатам сканирования потока электронов по поверхности шлаковых частиц. Локальность анализа по глубине 5 мкм. Таким образом, можно оценить процесс растворения тех или иных компонентов шлака. Проведено сравнение результатов расчета с данными для образцов шлака различных фракций до активации и образца, обработанного в воде, как наименее подвергнутого химическому воздействию. Более корректным является сравнение с высокодисперсной фракцией шлака, так как при активации использовалась именно она.

Сравнение с неактивированными образцами (таблица 2.4) показало, что любой вид химического воздействия приводит к выщелачиванию соединений алюминия, кремния и магния из шлака. Растворение оксидов указанных элементов приводит к увеличению массового вклада других элементов при всех видах активации шлака. По сравнению с водной обработкой кислотная и щелочная активации шлака уменьшают содержание магния и железа. Помимо этого, сернокислотная активация шлака приводит к растворению соединений калия и марганца. Щелочная активация вызывает растворение кремнезема. Суммарные потери массовых частей данных элементов порядка: 5,78 % в кислой среде и 11,52 % – в щелочной.

Таблица 3.3 – Элементный и оксидный состав шлака ПФНК при разных видах химической активации

Элемент	Массовая доля элементов в образцах шлака (%) при активации			Оксид	Массовая доля оксидов элементов в образцах шлака (%) при активации		
	водой	0,5 М H ₂ SO ₄	1 М NaOH		водой	0,5 М H ₂ SO ₄	1 М NaOH
Al	2,839	2,850	3,176	Al ₂ O ₃	5,36	5,39	6,0
Si	13,824	14,473	13,590	SiO ₂	29,57	30,96	20,07
Ca	18,284	18,721	18,744	CaO	25,58	26,2	26,23
S	0,136	1,003	0,159	SO ₃	0,4	2,5	0,4
Cr	1,255	1,328	1,329	Cr ₂ O ₃	1,83	1,94	1,94
Mn	0,932	0,693	1,125	MnO	1,20	0,89	1,45
Fe	24,411	20,534	22,952	FeO	31,4	26,42	29,53
Cu	1,158	2,321	1,676	CuO	1,45	2,91	2,10
Ti	0,505	0,541	0,583	TiO ₂	0,84	0,90	0,97
Mg	0,910	0,732	0,820	MgO	1,51	1,21	1,36
Na	–	0,038	0,049	Na ₂ O	-	0,05	0,07
K	0,684	0,522	0,737	K ₂ O	0,82	0,63	0,89
O	35,033	36,244	35,061	–	–	–	–

Максимальное значение a шлака в статических условиях устанавливалось в эксперименте 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 суток. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.4. В течение 10 суток достигается $a = 0,194$ мг/г, соответствующая 96,9 % очистки.

Сравнение с литературными данными показывает, что для сорбции МС значение a ниже, чем для других неорганических адсорбентов. Например, для сорбентов флогопита, гидрофлогопита и вермикулита значение a для интервала рН 1-8, соответственно в 5, 20 и 75 раз больше [143]. В работе [121] показано, что величина адсорбции гранулированного вермикулита по отношению к МС варьирует от 0,15 до 7 мг/г в зависимости от природы связующего. Полученные a приближаются к таковым для адсорбции фенола на натриевом шлакосиликатном сорбенте [68] и гидрофобных соединений на вермикулите [143].

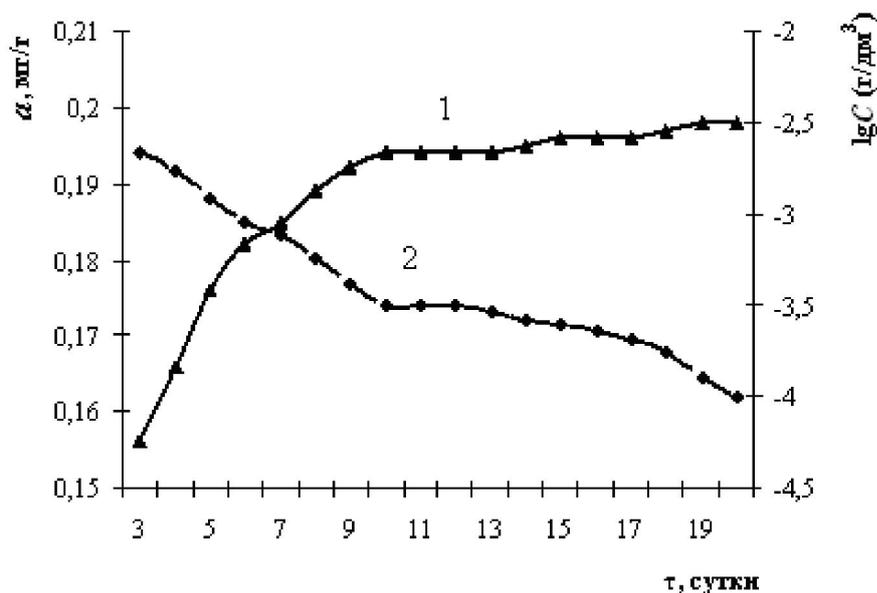


Рисунок 3.4 – Изменение a шлака ПФНК и концентрации сорбата МС в растворе во времени: 1 – a , мг/г; 2 – $\lg C$ (г/дм³)

В связи с этим была проведена дополнительная активация различными физическими воздействиями диоксидового шлака после кислотной обработки. Проведенная обработка шлака ультразвуком (УЗ) при 60 ± 20 кГц, ультрафиолетом (УФ) и ультравысокими частотами (УВЧ) не дала положительных результатов, a шлака по МС уменьшилась. В сравнении с a для кислотной активации при 20 °С $0,154$ мг/г она меньше и составляет, мг/г: $0,122$ (УЗ); $0,118$ (УФ); $0,114$ (УВЧ). Скорее всего, высокочастотная обработка шлака не привела к увеличению величины адсорбции по причине самой структуры шлака. Обычно увеличению a адсорбента способствует разрушение аквакомплексов, осуществляющих связь между слоями. Это расширяет межслоевые пространства, что облегчает проникновение в них молекул сорбата [145]. Диоксидовый шлак получен при столь высокой температуре, что аквакомплексы в нем отсутствуют, поэтому данный вид физической активации не способствовал увеличению a .

Обработка в растворе кислоты требует последующей промывки шлака водой. Проведена промывка разной длительности и в разных режимах. Исследования [146] показали (таблица 3.4), что длительность и режим

Таблица 3.4 – Влияние режима и длительности промывки шлака ПФНК на его адсорбционную активность (1 г шлака на 100 мл раствора 0,01 г/дм³ МС)

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

промывки практически не влияют на величину адсорбции. Поэтому можно рекомендовать простой вариант двухразовой промывки водой.

3.1.2 Активация шлака НЗФ производства сплавов FeSiMn.

Химическая активация шлака НЗФ производства сплавов FeSiMn проведена растворами кислоты и щелочи, а также выдержкой в воде в течение 1 суток. Соотношение «Объем активирующего агента : шлак» во всех случаях равнялось 20 мл : 5 г. Адсорбцию МС проводили из растворов массовой концентрации 0,01 г/дм³. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.5.

Наиболее эффективным видом химической активации является обработка раствором 0,5 М H₂SO₄. Предел *a* достигается за 12 суток при эффективности очистки раствора от МС 95 %. После щелочной активации и водной обработки *a* достигает максимальной величины за 27 суток при эффективности очистки равной 90 и 96 %. Однако перспективу практического использования статической адсорбции целесообразно оценивать по количественным критериям за менее длительный интервал времени. За 3 суток *a* кислотно-активированного шлака составляет 97 % максимальной величины при эффективности очистки раствора 92 %, что вполне достаточно для удаления органических соединений из промышленных сточных вод. Адсорбция МС при использовании щелочной и водной активации шлака характеризуется меньшей эффективностью очистки раствора за одинаковый интервал времени, соответственно 79 % и 72 %. Таким образом, оптимально использование кислотной активации шлака.

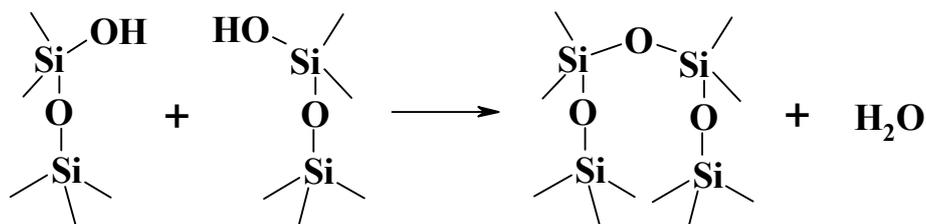
Таблица 3.5 – Влияние вида химической активации шлака НЗФ производства сплава FeSiMn на показатели адсорбции МС: C – массовая концентрация МС после сорбции, г/дм³; a – величина адсорбции шлака, мг/г [147, 148]

Время активации	Вид активации					
	0,5 М Н ₂ SO ₄		1 М NaOH		Н ₂ O	
	Показатели сорбции					
	C	a	C	a	C	a
4 ч	0,0014	0,172	–	–	–	–
6 ч	0,0012	0,176	–	–	–	–
24 ч	0,0009	0,182	–	–	–	–
48 ч	0,0008	0,184	–	–	–	–
3 сут.	0,0008	0,184	0,0021	0,158	0,0028	0,144
5 сут.	0,0008	0,184	0,0019	0,162	0,002	0,16
10 сут.	0,0007	0,186	0,0016	0,168	0,0013	0,174
12 сут.	0,0005	0,19	0,0014	0,172	0,0009	0,182
14 сут.	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0007	0,186
18 сут.	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0006	0,188
21 сут.	–	–	0,0012	0,176	0,0005	0,19
27 сут.	–	–	0,001	0,18	0,0004	0,192
31 сут.	–	–	0,001	0,18	0,0004	0,192

3.1.3 Химическое модифицирование поверхности шлаков ПФНК производства сплавов FeNi и НЗФ производства сплавов FeSiMn. Следствием химической активации шлаков является не только разрыхление поверхности частиц, но и изменение природы и количества функциональных групп. Эффективность способов активации была оценена сравнением инфракрасных спектров поглощения поверхности шлака (рис. Б11) [149, 150]. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer). Исходный шлак (рис. Б11, контрольный образец № 6) характеризуется полосами поглощения в области 1063 см⁻¹, связанными с валентными ассиметричными колебаниями силоксановой связи Si–O–Si (табл. 3.6). Поглощение в области 3430 см⁻¹ вызвано валентными колебаниями молекул воды и основными валентными колебаниями OH силанольных групп Si–OH (табл. 3.6).

В аморфной части силикатного шлака кремний-кислородные тетраэдры расположены не регулярно, а образуют открытые или замкнутые цепи с разной

степенью напряженности, варьирующей при нагревании. В условиях спекания шлака протекает термическое дегидроксилирование: силоксановые группы образуются из силанольных при отщеплении воды



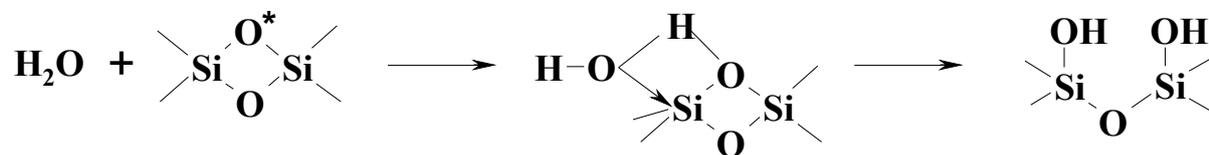
Данный процесс захватывает силанольные группы, возмущенные по водороду и кислороду, т. е. связанные водородной связью, поэтому оставшиеся силанольные группы являются преимущественно изолированными.

Таблица 3.6 – Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах алюмосиликатов

Интерпретация	Положение полосы, см ⁻¹	Литература
Деформационные колебания групп OH силанольных групп	800-870	[151]
Валентные ассиметричные колебания Si–O в напряженных силоксановых мостиках	888	[151] [152]
Валентные колебания связей Si–O	950-1200	[151]
Валентные колебания связей Al–O–Si; Si–O–Si	1000-1150	[153]
Составные и обертоновые колебания связи Si–O	1462	[151]
Деформационные колебания групп OH адсорбированных молекул воды	1630-1635	[151] [152]
Валентные колебания групп OH в силанольных группах, возмущенных по водороду	3320-3650	[151] [152]
Валентные колебания групп OH в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды	3400-3690	[151]

ИК спектры образцов, полученных при обработке паром, водой и сульфатом алюминия (рис. Б11, образцы № 3-5), идентичны контрольному образцу (№ 6). На величину максимума поглощения молекул воды (3430-3435 см⁻¹) характер обработки образца оказывает несущественное влияние. На частично дегидроксилированной поверхности силиката адсорбция воды незначительна, так как силоксановая часть поверхности гидрофобна.

Адсорбция воды может протекать на поверхностных силанольных группах с образованием межмолекулярной водородной связи [151]. Наличие аморфных веществ и сильное напряжение силоксановых связей делают возможным переход молекулярной адсорбции воды в химическую реакцию регидроксилирования



что проявляется в некотором увеличении интенсивности полосы свободных групп Si–OH в ИК-спектрах. Образующиеся при раскрытии напряженных силоксановых связей силанольные группы связаны взаимной водородной связью по водороду и по кислороду, что объясняется переориентацией поверхностных кремнийкислородных тетраэдров, происходящей при высокотемпературном спекании шлаков. Таким образом, на поверхности шлака существуют как свободные, так и связанные поверхностные силанольные группы. Неполное регидроксилирование сильно дегидроксилированных поверхностей шлака ПФНК при обработке водой в обычных условиях уменьшает эффективность данного вида активации шлака.

В образце № 2 (рис. Б11), обработанном раствором гидроксида натрия, наблюдается усиление деформационных колебаний молекул воды в области 1629 см^{-1} и появление пика в области 1583 см^{-1} , который можно отнести к деформационным колебаниям гидроксид-иона (табл. 3.6). В области $3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ изменений не фиксируется, хотя величина пика 3430 см^{-1} несколько больше, чем для ранее рассмотренных образцов.

Для образца № 1 (рис. Б11), выдержанного в растворе серной кислоты, зарегистрированы три пика 1698 , 1635 и 1585 см^{-1} в области деформационных колебаний молекул воды (табл. 3.6). Появление дополнительного пика является следствием новой координации молекул воды с кристаллической решеткой диоксида. Величина пика 3430 см^{-1} наибольшая в сравнении с остальными

Таблица 3.7 – Влияние вида химической активации гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (фракция >10 мм) на показатели адсорбции МС. Обозначения аналогичны табл. 3.5

Время активации	Вид активации					
	0,5 М Н ₂ SO ₄		1М NaOH		Н ₂ O	
	Показатели адсорбции					
	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>
4 ч	–	–	–	–	0,0021	0,158
6 ч	–	–	–	–	0,0011	0,178
24 ч	–	–	–	–	0,0005	0,19
48 ч	–	–	–	–	0,00025	0,195
3 сут.	0,0004	0,192	0,0005	0,19	0,00024	0,1952
5 сут.	0	0,2	0,00025	0,195	0,00015	0,197
10 сут.	–	–	0,0002	0,196	0	0,2
12 сут.	–	–	0	0,2	–	–

адсорбции незначительны. Исходя из этого, в целях экономии химических реагентов и исключения стадии промывки шлака от активатора, можно рекомендовать предварительную обработку водой.

3.1.5 Поверхностные адсорбционные центры частиц шлака «АрселорМиттал Кривой Рог». ИК-спектры шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» во многом подобны таковым для шлака ПФНК без предварительной обработки шлаков и при различных видах активации (рис. Б12). Полученные ИК-спектры обсуждены в работе [110]. Подобно шлаку ПФНК доменный шлак «АрселорМиттал Кривой Рог» лучше гидратируется в растворах кислот, чему отвечает появление пика $1622,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующего колебаниям групп ОН адсорбированных молекул воды (табл. 3.6). Однако для ИК-спектров гранулированного доменного шлака имеются некоторые отличия по сравнению со спектрами диоксидового шлака. Повышенная поверхностная концентрация гидроксильных групп подтверждается появлением дополнительного пика 875 см^{-1} , соответствующего деформационным колебаниям групп ОН силанольных групп (табл. 3.6); увеличением интенсивности поглощения при 3433 см^{-1} . Больше величина пиков ИК-спектров, отвечающих валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si. Кроме того, зарегистрирован

дополнительный пик ($1428,7 \text{ см}^{-1}$), вызванный составными и обертовыми колебаниями связи Si–O (табл. 3.6).

Таким образом, поверхность гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» более гидратирована и гидроксильна и одновременно характеризуется повышенной концентрацией силоксановых групп и групп Al–O–Si по сравнению с металлургическим шлаком на основе диоксида.

Химическая активация доменного шлака, проведенная различными реагентами, изменяет поверхностную концентрацию функциональных групп и вид ИК-спектров. После проведения кислотной активации (рис. Б12, образец № 2) существенно увеличивается интенсивность валентных колебаний групп OH в силанольных группах, возмущенных по водороду, в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды ($3410,1 \text{ см}^{-1}$), появляется четкий пик поглощения, соответствующий деформационным колебаниям групп OH адсорбированных молекул воды ($1622,5 \text{ см}^{-1}$).

Величина пиков поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи Si–O–Si, достаточно велика, хотя снижается для поверхности шлака, подвергнутой активации различными реагентами, в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$. После кислотной активации несимметричный пик поглощения в области $1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ расщепляется на два: $1027,5$ и $1123,6 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о появлении поверхностных групп Al–O–Si (табл. 3.6). Зарегистрирована высокая интенсивность составных и обертоных колебаний связи Si–O после щелочной активации (рис. Б12, образец № 3), что можно объяснить связыванием ионов OH^- и H^+ , образующихся при диссоциации силанольных групп.

Таким образом, все виды активации поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» уменьшают концентрацию силоксановых связей. При оптимальной кислотной активации наблюдается повышенная гидратация и гидроксильное покрытие поверхности. Кислотная активация поверхности вызывает повышение концентрации групп Al–O–Si.

3.2 Заряд поверхности шлаковых частиц и величина электрокинетического потенциала

Присутствие на поверхности шлаков силанольных групп, диссоциирующих с отщеплением H^+ , определяет отрицательный заряд поверхности шлаковых частиц. Заряд частиц и величина электрокинетического потенциала определены при проведении макроэлектрофореза взвесей шлаков. Использованы гранулометрические фракции шлаков $(1,0-6,3) \cdot 10^{-4}$ м. Предполагалось, что частицы имеют условно сферическую форму (сферы или цилиндра) с коэффициентом формы $k=2-4$. Электрокинетический потенциал рассчитывали по формуле:

$$\xi = \frac{h \cdot L \cdot \eta}{U \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \tau}, \text{ В}, \quad (3.2)$$

где h – перемещение границы взвеси, м, определялось по передней границе, размеры частиц которой составляют 10^{-4} м;

L – расстояние между электродами 0,205 м;

η – динамическая вязкость жидкости $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с;

U – напряжение постоянного тока 110 В;

ε – диэлектрическая постоянная среды 81,94;

ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

τ – время перемещения границы взвеси, с.

Частицы взвесей шлаков перемещались к положительному электроду, что свидетельствует об отрицательном заряде их поверхности. В табл. 3.8

Таблица 3.8 – Электрокинетические потенциалы шлаковых частиц

Шлак металлургического комбината	τ , с	h , м	ξ , мВ
ПФНК	173,8	$1,317 \cdot 10^{-3}$	22,2
НЗФ	255,7	$1,317 \cdot 10^{-3}$	15,09
АрселорМиттал	659,5	$2,633 \cdot 10^{-3}$	11,7

представлены результаты расчета ξ -потенциала шлаковых частиц. Разброс значений ξ -потенциала 11,7-22,2 мВ соответствует средней величине ξ -потенциала для минеральных взвесей с условно сферическими частицами.

3.3 Процессы выщелачивания в жидкую фазу компонентов шлаков и десорбции поглощенных сорбатов

Практическое использование шлаков в качестве адсорбентов возможно при условии отсутствия вымывания, выщелачивания из него отдельных собственных компонентов или реагирования шлака с жидкой фазой. Проверка устойчивости шлаков к действию воды должна проводиться в течение длительного времени, так как на практике шлаки могут использоваться многократно до момента исчерпания *a* сорбента.

Вторым условием применения шлаковых сорбентов является достаточно прочное удерживание поглощенных сорбатов и отсутствие их десорбции в объем раствора, что является важным критерием эффективности адсорбционного процесса. Данный аспект важен с позиций возможного вторичного загрязнения очищаемых растворов, а также при решении вопроса складирования отработанных шлаковых адсорбентов или их утилизации в производстве строительных материалов.

3.3.1 Процессы поступления компонентов шлака ПФНК и десорбции сорбатов в раствор.

Вымывание из шлака собственных компонентов. Диопсид не имеет в своем составе токсичных элементов, однако компоненты его минералов могут выщелачиваться при длительном контакте с водой. С этой целью проведена выдержка шлака в воде в течение 1 месяца. Сравнение результатов анализа контрольного образца воды и воды после выдерживания шлака приведено в таблице 3.9. Полученные данные не противоречат результатам таблицы 3.3.

Таблица 3.9 – Влияние шлака ПФНК производства ферроникеля на ионный состав воды после выдерживания

Ионы	Массовая концентрация, мг/дм ³			
	Контрольный образец	Вода после выдержки шлака	ГОСТ [137]	СанПиН (ПДК) [136]
Cl ⁻	23,6	18,7	350	350
SO ₄ ²⁻	58,2	45,3	500	500
NO ₃ ⁻	1,8	0,7	45	45
K ⁺	5,6	2,9	не норм.	не норм.
Na ⁺	37,8	34,7	не норм.	не норм.
Mg ²⁺	1,54	2,1	не норм.	20
Sr ²⁺	< 0,5	< 0,5	7,0	7,0
Ca ²⁺	3,5	13,8	не норм.	не норм.
SiO ₃ ²⁻	0,135	2,93	не норм.	30
pH	6,65	8,15	-	-

Диопсидовый шлак по-разному сорбирует анионы и катионы щелочных металлов. Появление в поверхностной фазе шлака иллита $KAl_4Si_2O_9(OH)_3$ и маргарита $Ca_{0,88}Na_{0,12}Al_2(Si_{2,12}Al_{1,88}O_{10})(OH)_2$ является косвенным подтверждением эффективности химической сорбции катионов. Можно предположить, что шлак будет сорбировать и другие минеральные компоненты, что связано с наличием аморфной фазы. Вместе с тем из шлака одновременно вымываются дисперсные соединения, выщелачиваются кремнезем, алюминий, магний, а при длительной выдержке в воде – кальций, что способствует увеличению величины адсорбции по анионам и катионам щелочных металлов. Это полностью согласуется с превращением диопсида в тремолит (амфибол) в водных растворах [125]



Концентрации катионов щелочноземельных металлов в воде невелики. Содержание магния 2,1 мг/дм³ не превышает нормы СанПиН [136] 20 мг/дм³. Массовая концентрация кальция нормируется по жесткости. Концентрация кальция 13,8 мг/дм³ соответствует жесткости 0,69 мг-экв/дм³, то есть очень

мягкой воде. Можно предположить, что в динамическом режиме сорбции массовые концентрации катионов кальция и магния будут еще ниже.

Подщелачивание воды после выдержки шлака объясняется переходом в раствор ионов силиката и их гидролизом. Таким образом, при выдержке шлака в воде наблюдаются параллельно протекающие процессы выщелачивания катионов и анионов минерала диоксида. Однако превышения норм для питьевой воды по катионам и анионам не наблюдается.

Десорбция поглощенных органических соединений. Десорбция органических красителей из шлака после сорбции устанавливалась в течение 30 суток. Эффективность адсорбции подтверждается практическим отсутствием десорбции МС из шлака ПФНК без предварительной его активации в воде. При месячной выдержке шлака после сорбции в дистиллированной воде МС десорбировался в воду до достижения массовой концентрации $0,0003 \text{ г/дм}^3$, что соответствует уменьшению емкости шлака на 5,6 %. Отсюда можно заключить, что адсорбция обеспечивается установлением достаточно прочных связей.

При 10-дневной выдержке в воде шлака, предварительно активированного в растворе $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, МС поступал в воду в концентрации $0,0001 \text{ г/дм}^3$. Продление времени выдержки шлака в воде до 30 суток не приводило к усилению десорбции МС. При 10-дневной выдержке шлака, предварительно активированного в растворе 1 М NaOH , МС десорбировался в воду в концентрации $0,0004 \text{ г/дм}^3$. Незначительные колебания концентрации в течение последующих 20 суток находятся в пределах погрешности измерений.

Аналогично проводилось изучение десорбции красителей КК и МВ из шлака ПФНК. При 10-дневной выдержке в воде шлака после сорбции в зависимости от вида активации устанавливались следующие максимальные массовые концентрации сорбатов: раствор $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ – $0,0004 \text{ г/дм}^3$ КК и 0 г/дм^3 МВ; 1 М NaOH – $0,0001 \text{ г/дм}^3$ КК и $0,00008 \text{ г/дм}^3$ МВ. Незначительная десорбция органических соединений из шлаков после сорбции обеспечивает безопасность их захоронения и утилизации в производстве строительных материалов.

3.3.2 Процессы разрушения шлаков ПАО НЗФ и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в водных растворах и десорбции поглощенных сорбатов.

Вымывание из шлаков собственных компонентов. При длительной выдержке (1 мес.) в дистиллированной воде из шлаков НЗФ и «АрселорМиттал» сорбируются из воды и одновременно вымываются в воду определенные катионы и анионы. Результаты анализа контрольного образца воды и воды после выдержки в ней шлаков представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Влияние шлаков НЗФ и «АрселорМиттал» на ионный состав воды [154, 155]

Массовая концентрация, мг/дм ³					
Ионы	Контрольный образец	Вода после выдержки шлака производства		ГОСТ [137]	СанПиН (ПДК) [136]
		НЗФ	«АрселорМиттал»		
Cl ⁻	12,6	13,7	16,9	350	350
SO ₄ ²⁻	4,8	21,7	21,1	500	500
NO ₃ ⁻	4,3	1,9	1,9	45	45
K ⁺	1,0	11,4	3,0	не норм.	не норм.
Na ⁺	3,7	11,0	12,7	не норм.	не норм.
Mg ²⁺	0,6	1,3	0,4	не норм.	20
Sr ²⁺	< 0,5	1,9	0,3	7,0	7,0
Ca ²⁺	11,3	27,4	57,4	не норм.	не норм.
Ba ²⁺	–	1,9	–	0,1	0,1
NH ₄ ⁺	–	1,3	0,6	не норм.	2,0
pH	8,0	8,7	11,5	–	–

Зарегистрирована сорбция нитрат-ионов обоими шлаками. В отличие от диоксидового шлака ПФНК отсутствует сорбция хлорид- и сульфат-ионов, катионов калия и натрия. Наблюдается обратное явление вымывания из шлака вышеперечисленных ионов, наряду с катионами кальция. Щелочноземельные металлы магний, стронций и барий вымываются только из шлака НЗФ. Последние могут присутствовать в минералах шлаков как изоморфные заместители. Появление ионов натрия и хлора в гранулометрической фракции

>10 мм шлака «АрселорМиттал» может быть связано с захватыванием частиц минералов мелких фракций, которые содержат данные элементы.

Концентрации вышеуказанных ионов не превышают требований ГОСТ [137] и СанПиН [136], то есть не наблюдается превышения норм для сточной воды по катионам и анионам, кроме иона Ba^{2+} . После выдержки шлака НЗФ в воде концентрация Ba^{2+} значительно превышает норму. Следовательно, данный шлак можно рекомендовать в качестве сорбента для очистки промышленных сточных вод только при условии оборотного водоснабжения.

Подщелачивание воды после выдержки шлаков объясняется переходом в раствор ионов силиката и их гидролизом.

Десорбция поглощенных органических соединений. Выдержка в воде шлаков, сорбировавших МС до достижения максимальной a , проводилась в течение 30 суток после чего МС не был обнаружен в контрольных образцах воды. Таким образом, эффективность адсорбции подтверждается отсутствием десорбции МС из шлаков, что обеспечивает безопасность их захоронения и утилизации в производстве строительных материалов.

Выводы

– Обосновано использование металлургического шлака ПФНК на основе минерала диопсида как сорбента органических соединений (органических красителей МС, КК, МВ) на уровне низких концентраций $\leq 0,01$ г/дм³. Определена природа процессов, протекающих при длительной выдержке шлаков в воде: выщелачивание катионов и анионов минерала диопсида, разрыхление поверхностных слоев шлака и образование слоя геля кремниевой кислоты. Превышения норм по катионам и анионам не наблюдается.

– Определена природа поверхностных адсорбционных центров частиц шлаков: гидроксильные и силанольные группы, диссоциация которых обуславливает отрицательный заряд поверхности частиц. Определена большая степень гидратации, гидроксирования и концентрирования силоксановых

групп и групп Al–O–Si на поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» по сравнению с металлургическими шлаками на основе диоксида. Наличие примеси алюминия в шлаках ПФНК и НЗФ придает поверхности силикатов хемосорбционные свойства.

– Предложены режимы химической активации шлаков: для шлаков ПФНК (производство сплавов FeNi) и НЗФ (сплавов FeSiMn) – кислотная активация, для шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» – кислотная активация или предварительная обработка водой. Химическая активация шлаков увеличивает количество адсорбционных центров OH и Si–OH. Поверхности шлаков, модифицированные в процессе активации, в дальнейшем остаются стабильными при сорбции органических соединений из растворов различной кислотности.

– Возможно использование шлака НЗФ (производства сплавов FeSiMn) в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод только при условии оборотного водоснабжения по причине вымывания из него катионов бария, превышающих норму.

– Выявлены температурные интервалы увеличения величины адсорбции a шлака ПФНК на основе минерала диоксида по отношению к МС, КК, МВ в статических условиях. Доказано практическое отсутствие десорбции МС, КК, МВ с поверхности шлаковых частиц и отсутствие вымывания собственных компонентов шлаков в раствор, образование прочных связей «адсорбент – сорбат».

РАЗДЕЛ 4

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ШЛАКОВЫМИ СОРБЕНТАМИ ПФНК, НЗФ, «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ»

4.1 Кинетические характеристики сорбции органических красителей металлургическими шлаками

Знание кинетических особенностей сорбции может быть направлено на повышение эффективности поглощения органических соединений из жидкой фазы. Количественные характеристики процесса определены при сорбции МС порошкообразными шлаками ПФНК, НЗФ и «АрселорМиттал Кривой Рог» во времени до достижения состояния равновесия в статических условиях.

4.1.1 Порядок процесса адсорбции. Для определения порядка реакции использован графический метод. Экспериментальные данные представляли в таких координатах, чтобы для кинетических реакций различных порядков получались прямые линии. Для реакции первого порядка наблюдается линейность графической зависимости $\ln C_0/C - \tau$; для реакции второго порядка – линейна зависимость $1/C - \tau$. Построение зависимостей в данных координатах показало, что процесс адсорбции по МС гранулированным доменным шлаком «АрселорМиттал Кривой Рог» подчиняется законам кинетики первого порядка (рис. В1 Приложения В). Порядок процесса адсорбции по МС шлаками ПФНК и НЗФ меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый адсорбент». Изменение порядка процесса по МС во времени подтверждается линейностью графических зависимостей в координатах $\ln C_0/C - \tau$ и $1/C - \tau$ в различные интервалы времени. В начальный период времени линейны зависимости $1/C - \tau$, что доказывает второй порядок адсорбции МС

(рис. В2; В4). Тангенс угла наклона графических зависимостей $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \tau$

позволяет определить константы скорости процесса адсорбции второго порядка k_2 .

Зависимости $1/C$ – τ линейны до наступления насыщения адсорбента. В последующий интервал времени линейны зависимости $\lg C = \lg C_0 - k_1 \tau$ (рис. В3; В5). Величины констант скорости адсорбции первого и второго порядка, представленные в таблице 4.1, зависят от соотношения «сорбат : адсорбент», что объясняется изменением площади поверхности раздела фаз при варьировании массы и размеров частиц шлама. Для гетерогенного процесса адсорбции правомерна запись закона действующих масс с учетом площади поверхности твердого адсорбента:

$$v = k \cdot C_{MC} = k_{\text{эмп.}} \cdot S \cdot C_{MC}, \quad (4.1)$$

где $k_{\text{эмп.}}$ – эмпирическая константа скорости процесса, не зависящая от площади поверхности раздела фаз S . Площадь поверхности частиц (S , см^2) пропорциональна массе адсорбента (m , г):

$$m_{\text{шлака}} = \rho \cdot V_{\text{частиц}} = \rho \cdot V_{\text{шара}} \cdot N = \frac{\rho \cdot R \cdot N \cdot S_{\text{шара}}}{3} = \frac{\rho \cdot R \cdot S_{\text{общ.}}}{3}, \quad (4.2)$$

где: C_{MC} – концентрация красителя метиленового синего, г/дм^3 ;

ρ – плотность шлама, г/см^3 ;

V – объем частиц шлама, см^3 ;

R – радиус шара, см;

N – количество частиц шлама,

поэтому величины $k_{\text{эмп.}}$ приведены к единице массы шлакового адсорбента (таблица 4.1).

Полученные значения $k_{\text{эмп.}}$ позволили определить периоды полунасыщения (таблица 4.1), которые, соответственно равны для процессов

1-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$ и для процессов 2-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}$.

Таблица 4.1 – Периоды полунасыщения адсорбента и константы скорости первого k_1 и второго порядка k_2 процесса адсорбции МС шлаками металлургических производств [156]

Соотношение «МС : шлак»	Шлак металлургического производства									
	ПФНК				НЗФ				«АрселорМиттал Кривой Рог»	
	$k_2,$ дм ³ /Г·сут	$k_{2 \text{ эмп.}},$ дм ³ /Г ² ·сут	$k_1,$ сут ⁻¹	$k_{1 \text{ эмп.}},$ сут ⁻¹ ·Г ⁻¹	$k_2,$ дм ³ /Г·ч	$k_{2 \text{ эмп.}},$ дм ³ /Г ² ·ч	$k_1,$ ч ⁻¹	$k_{1 \text{ эмп.}},$ ч ⁻¹ ·Г ⁻¹	$k_1,$ ч ⁻¹	$k_{1 \text{ эмп.}},$ ч ⁻¹ ·Г ⁻¹
0,4	-	-	-	-	7,6	1,52	-	-	0,02	0,004
0,8	28,93	11,6	0,047	0,019	-	-	-	-	0,011	0,0045
1,0	25,88	12,94	0,031	0,016	2,48	1,24	0,007	0,003	0,009	0,0045
1,33	17,0	11,3	0,017	0,012	2,92	1,95	0,003	0,003	0,006	0,004
2,0	10,5	10,5	0,01	0,01	1,45	1,45	0,003	0,003	0,005	0,005
$k_{\text{ ср. эмп.}}$	$k_{2 \text{ ср. эмп.}} = 11,59$ дм ³ /Г ² ·сут		$k_{1 \text{ ср. эмп.}} = 0,014$ сут ⁻¹ ·Г ⁻¹		$k_{2 \text{ ср. эмп.}} = 36,94$ дм ³ /Г ² ·сут		$k_{1 \text{ ср. эмп.}} = 0,072$ сут ⁻¹ ·Г ⁻¹		$k_{1 \text{ ср. эмп.}} = 0,106$ сут ⁻¹ ·Г ⁻¹	
Периоды полунасыщения $\tau_{1/2}$ (для процессов первого или второго порядка)	$\tau_{1/2 (2) \text{ эмп.}} = 4,31$ сут		$\tau_{1/2 (1) \text{ эмп.}} = 49,5$ сут		$\tau_{1/2 (2) \text{ эмп.}} = 1,35$ сут		$\tau_{1/2 (1) \text{ эмп.}} = 9,6$ сут		$\tau_{1/2 (1) \text{ эмп.}} = 6,6$ сут	

В первоначальный момент времени наибольшая скорость адсорбции как физико-химического процесса второго порядка характерна для металлургического шлака НЗФ. При смене порядка процесса адсорбции со второго на первый наибольшей скоростью сорбции отличается гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал Кривой Рог».

Кинетические параметры процесса адсорбции шлаком меняются в зависимости от природы сорбата и метода химической активации адсорбента, что показано на примере адсорбции КК шлаком ПФНК (рис. В6). Для всего временного интервала адсорбции наблюдается первый порядок процесса без изменения со второго порядка на первый, как это было зарегистрировано для сорбата МС. Кроме того, адсорбция МС протекала с большей скоростью, для сравнения: k_1 эмп. соответственно равны для сорбатов МС и КК 0,0132 и 0,007 сут⁻¹·г⁻¹ [110].

Вид активации шлака ПФНК также определяет скорость адсорбции она незначительно больше при щелочной активации адсорбента, чем при кислотной: $k_1 = 0,026$ сут⁻¹ против $k_1 = 0,0175$ сут⁻¹ (рис. В6) [156].

Смена порядка процесса адсорбции во времени связана с реализацией двух механизмов сорбции. В первую очередь сорбаты образуют водородные связи с силанольными группами поверхности шлака, при их диссоциации – осуществляется электростатическое взаимодействие. Процесс подчиняется второму порядку.

После заполнения молекулами сорбата функциональных групп на свободной поверхности шлака осуществляется ван-дер-ваальсовская адсорбция (межмолекулярное взаимодействие сорбатов и сорбента). Процесс подчиняется первому порядку.

4.1.2 Вид изотерм адсорбции. На основе экспериментальных результатов построены изотермы адсорбции (рис. 4.1) [156]. Отсутствие ступенчатого характера изотерм свидетельствует о наличии сорбционных центров с одинаковой активностью. Выпуклая форма изотермы адсорбции для шлака

ПФНК свидетельствует о протекании сорбции по одному механизму без его смены и образовании мономолекулярного слоя сорбата МС на поверхности диопсида. Возможно достижение высоких величин адсорбции при низких равновесных концентрациях. Сорбция может протекать при образовании стационарного фронта сорбции.

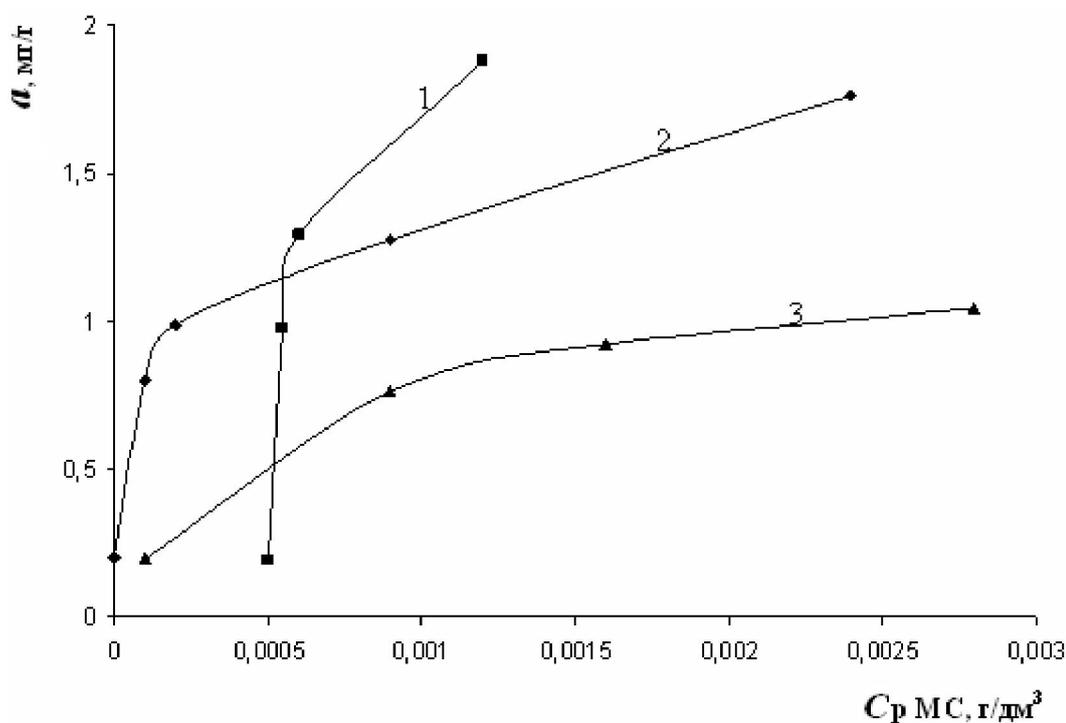


Рисунок 4.1 – Изотермы адсорбции МС сорбентами на основе металлургических шлаков предприятий: 1 – НЗФ; 2 – «АрселорМиттал Кривой Рог»; 3 – ПФНК [157]

Изотермы адсорбции для шлаков НЗФ и «АрселорМиттал Кривой Рог» не достигают предела адсорбции. Подобная ситуация может наблюдаться либо в случае, когда предел мономолекулярной адсорбции достижим при более высоких C_p , либо в случае полимолекулярной адсорбции. Так как минералогические составы шлаков ПФНК и НЗФ подобны, основным минералом является диопсид, то можно предположить, что адсорбция МС шлаком НЗФ также является мономолекулярной.

4.1.3 Уравнения адсорбции. Согласно результатам кинетических исследований процесс сорбции МС на шлаковом сорбенте можно описать с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра [157]. Количество сорбата, приходящегося на единицу масса адсорбента, a рассчитывали по уравнению Фрейндлиха:

$$a = K C_p^{1/n}, \quad (4.3)$$

где C_p – равновесная концентрация сорбата;

K и $1/n$ – константы. Адсорбционный показатель $1/n$ характеризует степень приближения изотермы к прямой. Константа K представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной 1 моль/дм³.

По линейным изотермам Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ (рис. В7-В9 Приложение В) графически определены константы уравнения, представленные в таблице 4.2. Таким образом, в интервале низких концентраций МС его адсорбция шлаковыми частицами описывается уравнениями Фрейндлиха (таблица 4.2).

Адсорбцию по всей концентрационной области МС можно описать с помощью уравнения Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1} \quad (4.4)$$

или в линейном виде:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{пред.}}} + \frac{1}{A_{\text{пред.}} KC}. \quad (4.5)$$

Графики в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ представляют собой прямые (рис. В10-В12

Приложения В). Отрезок оси ординат a равен величине, обратной $A_{\text{пред.}}$ или

$$A_{\text{пред.}} = \frac{1}{a}, \text{ ммоль/г.}$$

Константа равновесия адсорбции K (дм³/моль) уравнения Ленгмюра тем больше, чем сильнее выражено сродство данного сорбата к адсорбенту. Она численно равна величине, обратной равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента. Константы уравнения Ленгмюра для процесса сорбции МС различными шлаковыми адсорбентами представлены в таблице 4.3.

Согласно величинам константы K рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы процесса адсорбции МС шлаковыми адсорбентами (таблица 4.3):

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R298}, \quad (4.6)$$

отсюда $\Delta G = -2,3R298 \lg K$, Дж/моль [157].

Высокие значения ΔG ($-\Delta G \geq 20$ кДж/моль [127]) свидетельствуют об однокомпонентности адсорбционного слоя.

4.2 Эффективность адсорбции органических красителей шлаком ПФНК на основе диоксида

4.2.1 Эффективность адсорбции МС шлаком ПФНК. Величина a и эффективность адсорбции МС зависит от многих факторов, среди которых соотношение «МС : шлак», время адсорбции (рис. 4.2 и 4.3), ионный состав раствора и др.

Влияние фактора соотношение «МС : шлак» на адсорбцию МС. С увеличением массы шлака эффективность адсорбции увеличивается, однако, характер увеличения неодинаковый для разных интервалов адсорбции (рис. 4.2).

Таблица 4.2 – Константы уравнения Фрейндлиха для процесса адсорбции МС шлаковыми адсорбентами в области низких концентраций МС [157]

Показатели уравнения Фрейндлиха	Шлаковый сорбент производства		
	ПФНК	НЗФ	«АрселорМиттал Кривой Рог»
K , моль/дм ³	3,72	31,6	10,5
$1/n$	0,58	0,68	0,61
Уравнение Фрейндлиха	$a = 3,72 \cdot C_p^{0,58}$	$a = 31,6 \cdot C_p^{0,68}$	$a = 10,5 \cdot C_p^{0,61}$

Таблица 4.3 – Константы уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции МС шлаковыми адсорбентами [157]

Показатели уравнения Ленгмюра	Шлаковый сорбент производства		
	ПФНК	НЗФ	«АрселорМиттал Кривой Рог»
$A_{пред.}$, ммоль/г	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
K , дм ³ /моль	$6,54 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
Уравнение Ленгмюра	$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г	$A = 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{1,5 \cdot 10^5 C}{1,5 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г	$A = 1,0 \cdot 10^{-2} \frac{2,2 \cdot 10^5 C}{2,2 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г
$-\Delta G$, кДж/моль	33	29	30

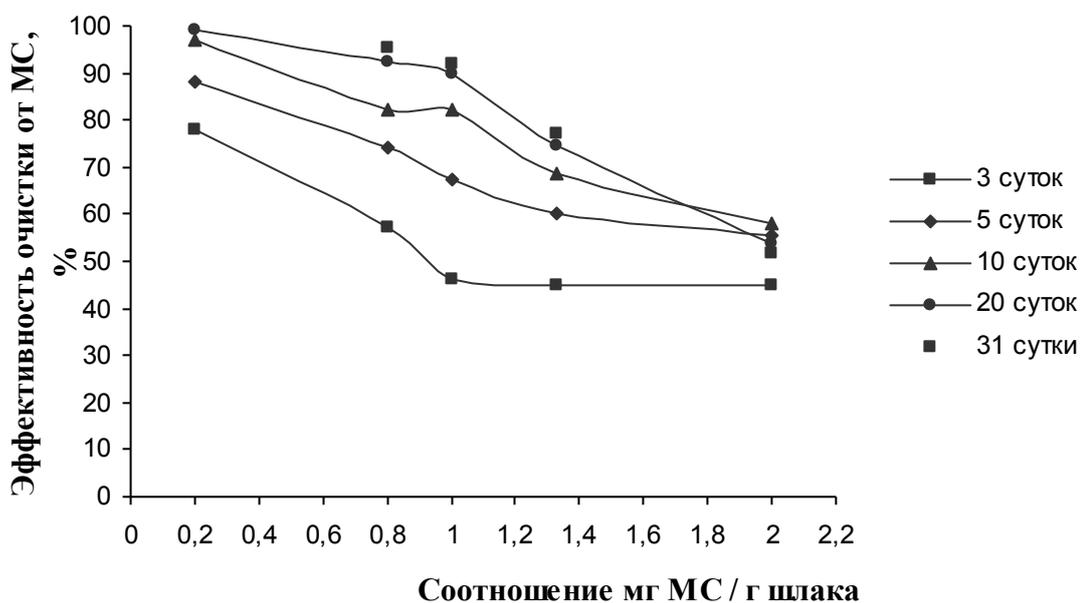


Рисунок 4.2 – Зависимость эффективности очистки раствора от МС шлаковым адсорбентом от соотношения «МС : шлак» в различные интервалы сорбции

Показано [110], что для начального периода необходимо 5000-кратное превышение массы шлака над количеством МС для достижения достаточной эффективности адсорбции. За 5 суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении массы шлака. Кривые изменения эффективности адсорбции от соотношения «МС : шлак», начиная с интервалов сорбции 10 суток, характеризуются нарастанием эффективности, начиная с 1000-кратного избытка адсорбента.

При соотношении «МС : шлак» = 2 мг/г (рис. 4.3, кривые 4, 4') спустя 11 суток начинается десорбция, поэтому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной сорбции. В этом случае зарегистрирована наиболее высокая $a = 1,17$ мг/г (на 11 сутки) при самой низкой эффективности очистки 58,5 % [110].

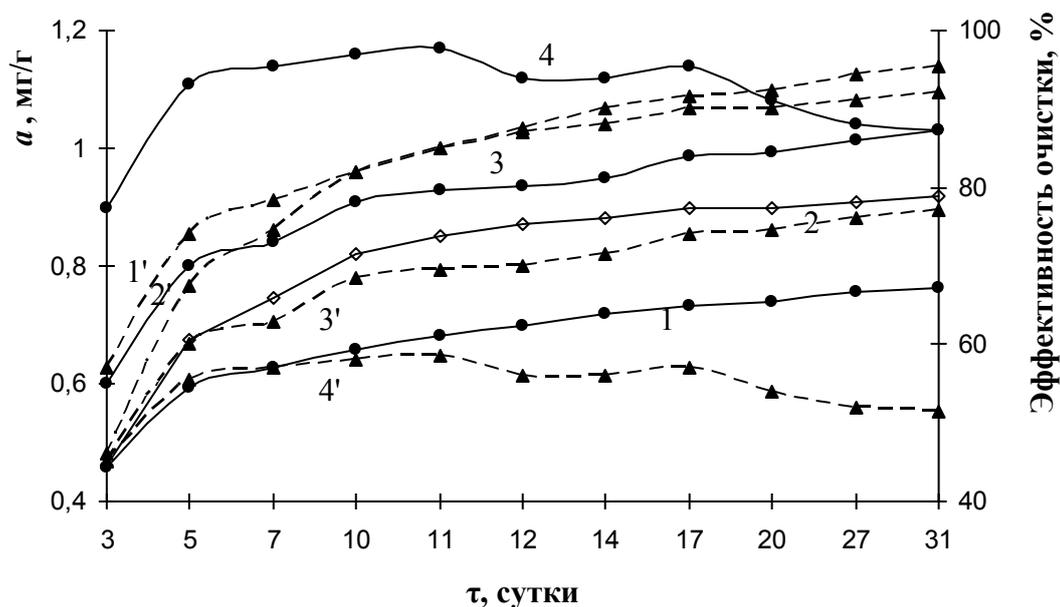


Рисунок 4.3 – Временные зависимости a (1-4) и эффективности очистки вод от МС (1'-4') при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

Наиболее целесообразно использование соотношения «МС : шлак» = 1 мг/г (рис. 4.3, кривые 2, 2'), при котором в течение первых 12 суток a и эффективность очистки нарастают с наибольшей скоростью. Достаточно высокая $a = 0,92$ мг/г регистрируется при высокой эффективности очистки 92 %. В течение 30 суток десорбция не наблюдалась.

Влияние ионного состава раствора на сорбцию МС. Исследован эффект влияния неорганических солей NaNO_3 и Na_2SO_4 на адсорбцию шлаком МС. Минеральные соединения могут изменять растворимость органических веществ, а также влиять на упрочнение или разрушение структуры воды. Нитраты разрушают кластерную структуру воды и мало влияют на изменение растворимости органических соединений. Сульфаты, наоборот, укрепляют прочность структуры воды, в результате чего растворимость органических веществ уменьшается. При этом с увеличением концентрации минеральной добавки в растворе прогнозируется рост величины адсорбции органических сорбатов. Введение в раствор МС солей NaNO_3 и Na_2SO_4 в концентрациях соответственно, моль/дм³: 1,5 и 0,75 практически не изменяли a шлака. За 10

суток статической адсорбции a равна, мг/г: 0,156 из раствора с добавкой NaNO_3 ; 0,192 – из раствора с добавкой Na_2SO_4 при контрольном значении $a=0,194$ мг/г.

4.2.2 Эффективность адсорбции КК и МВ шлаком ПФНК.

Зависимости a и эффективности очистки растворов от красителей КК и МВ представлены на рис. 4.4 [110]. Шлак на основе диоксида был активирован в течение 1 суток двумя химическими реагентами: 0,5 М H_2SO_4 и 1 М NaOH . Как видно из рис. 4.4 сорбционные характеристики активированного кислотой диоксида выше, чем активированного щелочью. Для красителя КК это справедливо на всем временном интервале. Для МВ первоначально a и эффективность очистки вод выше при адсорбции на шлаке, активированном щелочью, однако, спустя 7 суток начинается десорбция МВ (рис. 4.4, кривая 4; таблица 4.4). Таким образом, при адсорбции различных сорбатов необходим индивидуальный подбор вида химической активации шлакового сорбента.

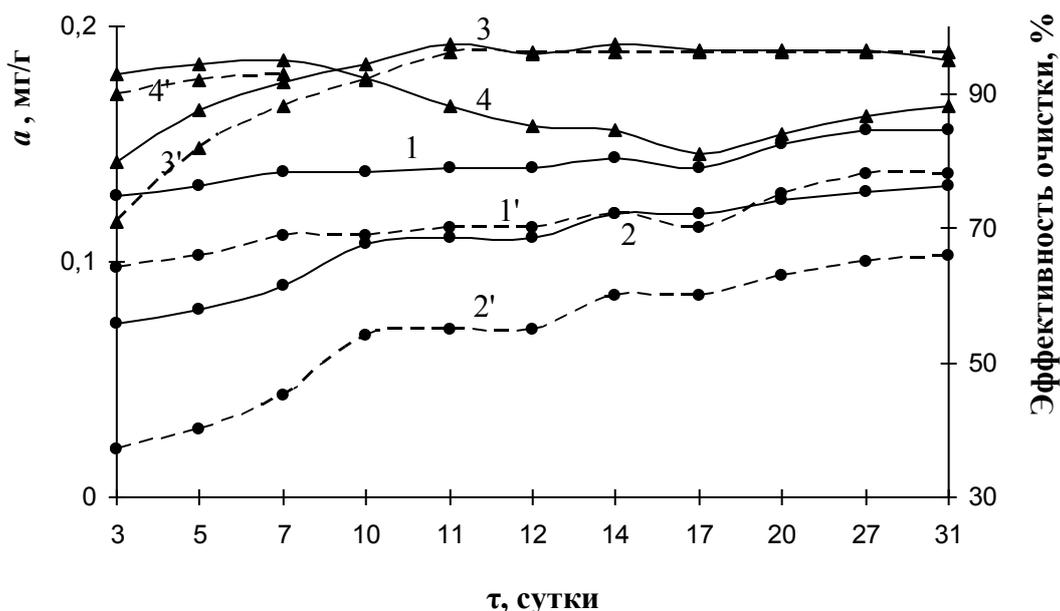


Рисунок 4.4 – Временные зависимости a (1-4) и эффективности очистки вод (1'-4') от органических красителей КК (1, 2) и МВ (3, 4) при соотношениях «сорбат : шлак», мг/г: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0 и предварительной активации шлака в 0,5 М H_2SO_4 (1, 3) и 1 М NaOH (2, 4)

Для выявления условий повышения сорбционной емкости адсорбента по МВ проведена химическая активация диоксидового шлака в растворах кислоты и щелочи. В качестве активаторов использованы растворы 0,5 М H_2SO_4 и 1 М NaOH . Длительность активации шлака 1 сутки, после чего адсорбент дважды промывался водой. Последующая адсорбция красителя МВ проводилась при различных соотношениях объема раствора МВ (100 мдм^3 раствора $0,01 \text{ г/дм}^3$) и массы шлака в течение нескольких суток.

Результаты эксперимента, представленные в таблице 4.4, показывают, что кислотная и щелочная активации адсорбента по-разному влияют на величину адсорбции. При кислотной активации шлак может длительно сохранять достаточную сорбционную емкость по красителю МВ без его десорбции в раствор. Однако максимальное значение $a=0,192 \text{ мг/г}$, соответствующее 96 % извлечения МВ из раствора, достигается лишь на 11 суток. За 3 суток эффективность очистки воды от МВ составляет 71 %.

Таким образом, нецелесообразно активировать шлак кислотой при необходимости проведения адсорбции в короткие сроки.

Щелочная активация шлака имеет преимущество высокую эффективность очистки воды от МВ в короткие сроки. При соотношении $m_{\text{МВ}} : m_{\text{шлака}} = 0,2 \text{ мг/г}$ 90 % сорбата МВ поглощается в течение 3 суток. Уменьшение массы адсорбента в 2 раза приводит к незначительному снижению эффективности очистки раствора от МВ до 87 % в течение 1 суток.

Дальнейшее снижение соотношения $m_{\text{МВ}} : m_{\text{шлака}}$ приводит к уменьшению a и эффективности извлечения МВ из водной фазы. При этом a и эффективность очистки при $m_{\text{МВ}} : m_{\text{шлака}} = 0,5$ в течение суток выше, чем при кислотной активации шлака при $m_{\text{МВ}} : m_{\text{шлака}} = 0,2$ в течение 3 суток. Однако после щелочной активации шлак отличается тем, что не может длительное время сохранять достаточно высокую сорбционную активность. Начинается процесс десорбции МВ в раствор. Причем, чем меньше масса шлакового адсорбента, тем интенсивнее протекает десорбция.

Таблица 4.4 – Зависимость характеристик адсорбции МВ шлаковым адсорбентом на основе диоксида в зависимости от природы активирующего агента при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [110]

Химическая активация растворами	Соотношение $m_{\text{МВ}} : m_{\text{шлака}}$, мг/г	Показатели сорбции	Время сорбции, сут.					
			1	2	3	5	7	10
0,5 М H ₂ SO ₄	0,2	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	–	–	0,0029	0,0018	0,0012	0,0008
		a , мг/г	–	–	0,142	0,164	0,176	0,184
		Эффективность очистки, %	–	–	71	82	88	92
1 М NaOH	0,2	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	–	–	0,001	0,0008	0,0007	0,0011
		a , мг/г	–	–	0,18	0,184	0,186	0,178
		Эффективность очистки, %	–	–	90	92	93	–
	0,4	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	0,0013	0,002	0,0017	–	–	–
		a , мг/г	0,348	0,32	0,332	–	–	–
		Эффективность очистки, %	87	–	–	–	–	–
	0,5	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	0,0026	0,003	0,0028	–	–	–
		a , мг/г	0,37	0,35	0,36	–	–	–
		Эффективность очистки, %	74	–	–	–	–	–
	0,67	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	0,0035	0,006	0,007	–	–	–
		a , мг/г	0,43	0,27	0,20	–	–	–
		Эффективность очистки, %	65	–	–	–	–	–
	1	$C_{\text{МВ}}$, г/дм ³	0,0057	0,0068	0,0067	–	–	–
		a , мг/г	0,43	0,32	0,33	–	–	–
		Эффективность очистки, %	43	–	–	–	–	–

Таким образом, кислотная и щелочная активации шлакового адсорбента имеют свои преимущества и недостатки. Данные виды активации могут использоваться в различных режимах адсорбции МВ. Кислотную активацию можно использовать в статических условиях, когда технологический процесс предусматривает длительный контакт очищаемого раствора с адсорбентом. Щелочная активация целесообразна в условиях динамической сорбции с невысокой скоростью прохождения раствора через слой сорбента.

Исходя из экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что шлак на основе диоксида целесообразно использовать в качестве адсорбента органических красителей на уровне их низких концентраций. Вид химической активации шлака зависит от природы сорбата и должен определяться предварительными исследованиями.

4.2.3 Влияние pH жидкой фазы на процесс адсорбции шлаком ПФНК органических красителей. В работе [158] нами показано, что pH водных растворов, из которых происходит адсорбция органических красителей, влияет на протекание процесса и изменяет его количественные показатели. На рис. 4.5 показано уменьшение концентрации МС во времени при его адсорбции из растворов с различным pH. Адсорбция из очень кислых и щелочных растворов менее интенсивная, чем из нейтральных сред. Увеличение pH с 2,2 до 4,8 приводит к более значительному ускорению адсорбции, чем при дальнейшем повышении pH до 10,4. Причем разница в скорости адсорбции из растворов с различными pH увеличивается во времени. Количественные показатели адсорбции МС при различной кислотности среды представлены в таблице 4.5. Практически полное извлечение МС из растворов возможно при $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$ за интервал времени не менее 7 суток. Эффективность извлечения МС за данный интервал составляет 89-97 % (табл. 4.5), а значение a равно 90-93 % от ее предела (рис. 4.6).

Изменение pH жидкой среды может влиять как на свойства самого адсорбента, так и на свойства молекул сорбата.

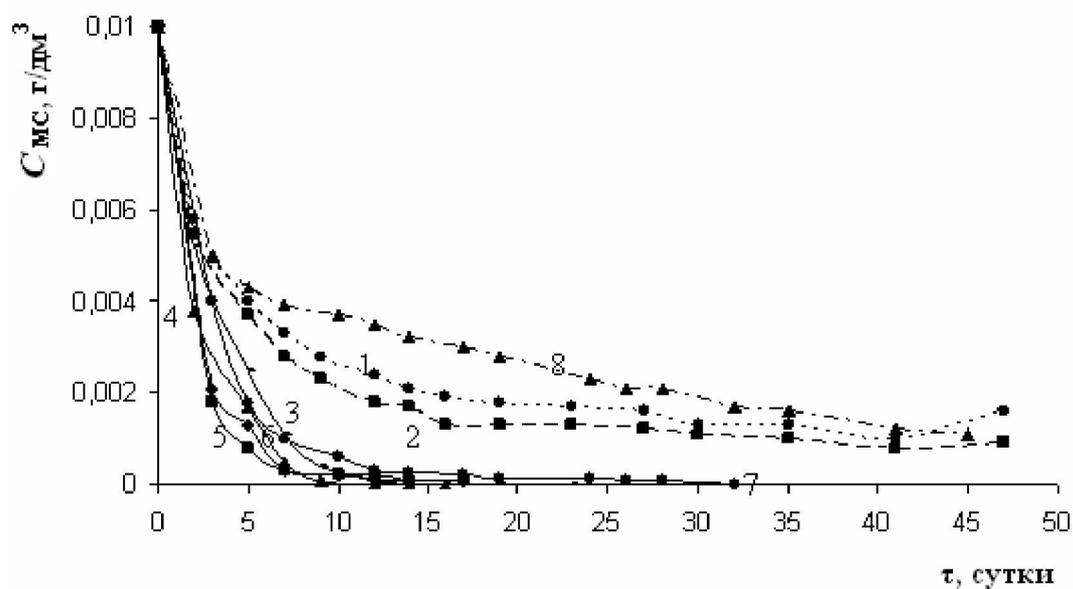


Рисунок 4.5 – Изменение во времени концентрации растворов МС при адсорбции шлаковым сорбентом из растворов с pH: 1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4; 5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4

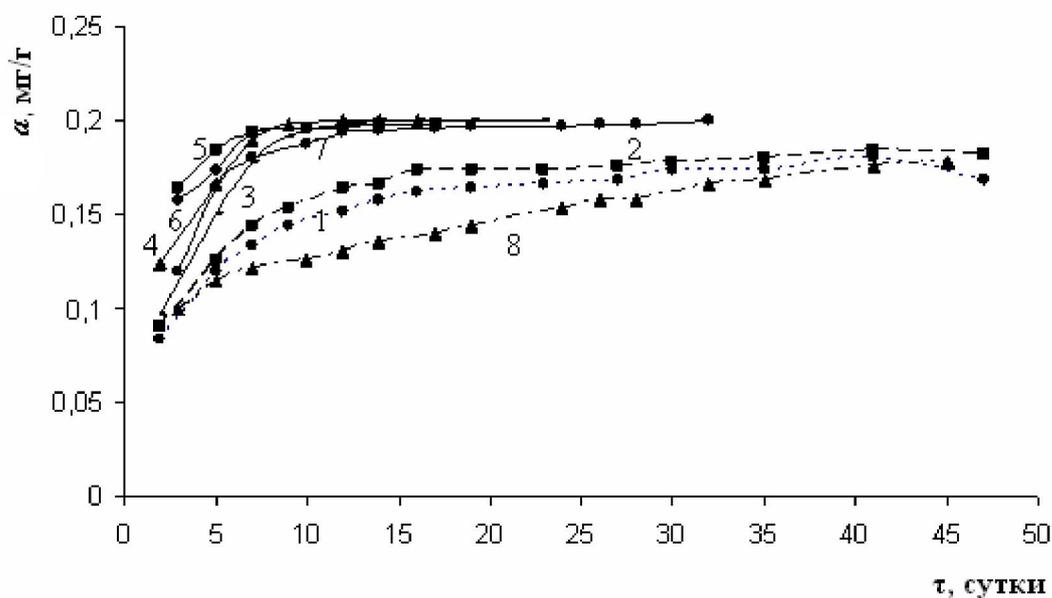


Рисунок 4.6 – Изменение a во времени при адсорбции МС шлаковым сорбентом из растворов с pH: 1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4; 5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4

Ранее показано (таблица 3.9), что при длительной выдержке в воде диопсидового шлака из него вымываются силикат-ионы, которые подвергаются гидролизу, в результате чего pH воды повышается с 6,65 до 8,15. Повышение

pH раствора сорбата способствует образованию на поверхности шлака гелеобразного слоя кремниевой кислоты H_2SiO_3 , который должен обладать хорошими сорбционными свойствами.

Таблица 4.5 – Зависимость a шлакового сорбента и эффективности очистки растворов от МС при различных pH растворов

pH растворов МС	Показатели адсорбции	Время адсорбции, сутки						
		2	3	5	7	9	10	12
1,95	a , мг/г	0,084	–	0,12	0,134	0,144	–	0,152
	Эффективность очистки, %	42	–	60	67	72	–	76
2,2	a , мг/г	0,09	–	0,126	0,144	0,154	–	0,164
	Эффективность очистки, %	45	–	63	72	77	–	82
4,8	a , мг/г	0,096	–	0,15	0,178	0,192	–	0,198
	Эффективность очистки, %	48	–	75	89	96	–	99
5,5	a , мг/г	0,112	–	0,16	0,184	0,195	–	0,199
	Эффективность очистки, %	56	–	80	92	97,5	–	99,5
6,4	a , мг/г	0,124	–	0,166	0,19	0,198	–	0,2
	Эффективность очистки, %	62	–	83	95	99	–	100
8	a , мг/г	–	0,164	0,184	0,194	–	0,196	0,196
	Эффективность очистки, %	–	82	92	97	–	98	98
8,5	a , мг/г	–	0,158	0,174	0,194	–	0,196	0,1972
	Эффективность очистки, %	–	79	87	97	–	98	98,6
10,4	a , мг/г	–	0,12	0,164	0,18	–	0,188	0,194
	Эффективность очистки, %	–	60	82	90	–	94	97
12,4	a , мг/г	–	0,1	0,114	0,122	–	0,126	0,13
	Эффективность очистки, %	–	50	57	61	–	63	65

Уменьшение a шлака ПФНК в очень кислых и щелочных растворах по сравнению с областью $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$ также связано с диссоциацией поверхностных групп и варьированием величины заряда поверхности и ξ -потенциала шлаковых частиц. В более кислой области подавляется диссоциация силанольных групп, уменьшается заряд поверхности и

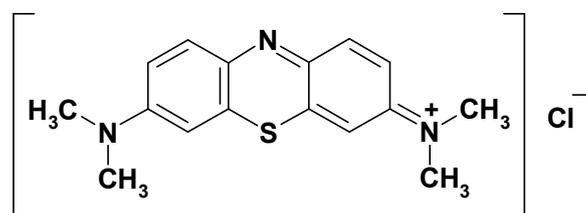
электростатический вклад в осуществление адсорбции. В области $pH > 10,4$ возможно превращение части силанольных групп в силоксановые за счет связывания иона водорода гидроксид-ионами, подавляется гидролиз силикатов, и разрушается уже образовавшийся слой геля кремниевой кислоты.

Эффективность адсорбции уменьшается в результате потери данной составляющей процесса на фоне сохраняющихся на прежнем уровне факторов: количества аморфного вещества, степени разрыхления поверхности шлака, и усиливающих адсорбцию факторов: увеличения отрицательного заряда поверхности и, в некоторых случаях, появления положительного заряда органических красителей.

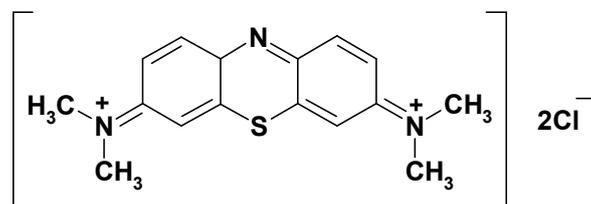
Адсорбция осуществляется на поверхности, морфологически измененной при активации, но в дальнейшем практически стабильной с позиций сорбционных свойств. В литературе ограничены сведения относительно изменения характеристик сорбции на сорбентах – промышленных отходах в зависимости от кислотности раствора сорбата. В работе [72] показано, что степень извлечения КК (кислотно-основный индикатор) минеральными волокнами незначительно увеличивается с ростом pH раствора. Авторы объяснили данный факт облегчением сорбции протонированной формы КК, что может быть связано с ионообменными взаимодействиями между сорбентом и сорбатом. Шлаковый сорбент на основе диопсида практически не проявляет ионообменных свойств по отношению к заряженным частицам, в частности, к ионам металлов. Диопсидовый шлак сорбирует ряд органических соединений. Исходя из этого, можно предположить, что его сорбционные свойства объясняются слабыми физическими взаимодействиями между сорбатом и поверхностью адсорбента.

Наряду с модификацией поверхности, важную роль при интенсификации адсорбции МС из растворов с $pH > 4,8$ играет изменение свойств молекул сорбатов – органических красителей. Индикатор МС относится к окислительно-восстановительным индикаторам, чувствительным к изменению pH и ионной силы раствора. Восстановленная форма МС бесцветна. Окислительно-

восстановительные потенциалы $E^0_{\text{МС}}$ при различных рН следующие: при рН 0 $E^0 = +0,53$ В; при рН 7 $E^0 = +0,011$ В [159]. С увеличением кислотности МС проявляет себя как более сильный окислитель, при этом сорбция его шлаком увеличивается до рН 4,8.



Это можно связать с протонированием МС и образованием формы, катион которой имеет больший положительный заряд, что обеспечивает эффективное электростатическое взаимодействие с поверхностью шлака

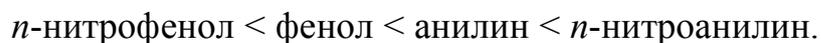


Бесцветная восстановленная форма в исследованном интервале рН 1,95-12,4 не зафиксирована.

4.3 Адсорбция шлаком ПФНК низкомолекулярных ароматических соединений

При изучении адсорбции низкомолекулярных ароматических соединений на шлаковом сорбенте в качестве сорбатов выбраны наиболее распространенные загрязнители сточных вод предприятий ряда отраслей промышленности: фенол, *n*-нитрофенол, анилин и *n*-нитроанилин. Одной из причин адсорбции плоских молекул ароматических производных бензола на гидроксированной поверхности кремнеземов являются водородные связи π -электронов бензольного кольца с поверхностными силанольными группами [127].

В качестве шлакового сорбента выбран шлак ПФНК производства сплавов FeNi. Адсорбцию проводили в статическом режиме в течение 3 суток. Концентрации соединений в растворе определяли методом газовой хроматографии. Согласно результатам адсорбции (таблица 4.6) ароматические соединения можно расположить в ряд увеличения эффективности адсорбции:



Различная адсорбция молекул ароматических соединений может определяться рядом факторов, связанных с их химической природой, среди которых величина постоянного дипольного момента, вероятность образования водородной связи ароматических молекул с молекулами воды и ОН-группами гидроксильной поверхности адсорбента, способность к диссоциации соединений как слабых электролитов др. Симметричное расположение гидрофильной и гидрофобной групп создает условия для фиксированной ориентации молекул в адсорбционной фазе, что делает возможной плотную их упаковку на поверхности шлакового адсорбента. Однако влияние нитрогруппы на распределение электронной плотности в бензольном ядре различных нитропроизводных более сложное, что сказывается на адсорбции.

Таблица 4.6 – Эффективность адсорбционного извлечения ароматических соединений шлаком ПФНК, активированным 0,5 М раствором H₂SO₄ [160, 161]

Растворы концентрации 0,01 г/дм ³ соединений	Эффективность извлечения сорбатов, %
<i>n</i> -нитрофенол	26,0
фенол	32,7
анилин	42,9
<i>n</i> -нитроанилин	94,5

Большое значение для адсорбции ароматических соединений имеет межмолекулярная водородная связь, образующаяся между функциональными группами поверхности адсорбента и ароматических веществ. Энергия водородной связи в 2-4 раза больше энергии дисперсионного взаимодействия

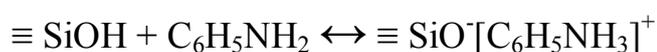
адсорбированных молекул с поверхностью. Наиболее эффективно в подобное межмолекулярное взаимодействие вступают группы –ОН и –NH₂.

Менее выраженная адсорбция *n*-нитрофенола по сравнению с фенолом, вероятно, связана с оттягиванием электронной плотности из бензольного кольца молекулы фенола нитрогруппой в результате чего отрицательный заряд на атоме кислорода уменьшается, что приводит к ослаблению водородной связи между фенольной группой и ОН-группами поверхности шлака. Для анилина и *n*-нитроанилина аналогичный эффект не наблюдается.

Определено уменьшение концентрации анилина в растворе во времени при протекании адсорбции шлаком. При этом эффективность и величина адсорбции *a* возрастают (таблица 4.7). При начальном значении рН=6,7 практически отсутствует ионизация, как молекул анилина, так и кислотных групп поверхности шлака. Рассчитана доля неионизированных молекул (1- α) [127] анилина (органического основания с $K_b = 3,82 \cdot 10^{-10}$ [162]):

$$(1-\alpha) = \frac{1}{1 + K_b [\text{H}^+] \cdot 10^{14}} = \frac{1}{1 + 3,82 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-6,7} \cdot 10^{14}} = 0,992. \quad (4.7)$$

Таким образом, 99,2 % молекул анилина пребывают в неионизированной форме. Адсорбция неионизированных молекул анилина происходит в результате протонирования молекулы и образования ионной пары по схеме



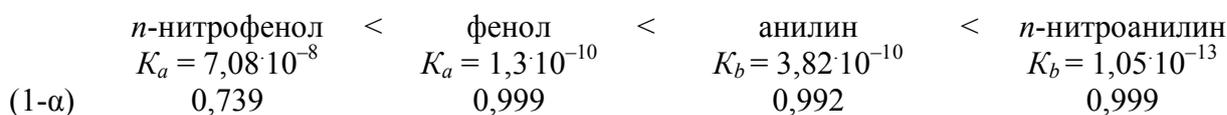
без вытеснения ионов водорода в раствор [127]. Усиление адсорбции за счет дополнительного взаимодействия поверхностных функциональных групп с неионизированными молекулами слабых электролитов имеет важное практическое значение при глубокой очистке сточных вод. Подобный механизм адсорбции возможен и для *n*-нитроанилина.

В работах [127, 163] показана независимость величины адсорбции ряда ароматических соединений активными углями от рН раствора, что авторы

Таблица 4.7 – Изменение показателей адсорбции анилина шлаком ПФНК во времени (статический режим адсорбции)

Время выдержки, сут.	рН раствора в конце адсорбции	$C_{\text{анилина}}$, мг/дм ³	a , мг/г	Эффективность извлечения анилина, %
начальные	6,7	9,1	–	–
1	5,8	7,7	0,028	15,4
2	4,6	6,02	0,062	33,8
3	–	5,2	0,078	42,9
6	6,4	3,4	0,114	62,6

связали с преобладающей адсорбцией неионизированных и менее гидратированных молекул. Таким образом, увеличение эффективности адсорбции слабых ароматических электролитов на шлаковых частицах объясняется уменьшением способности электролитов к диссоциации, а именно [162]:



Отклонение в ряду по величинам констант диссоциации K_a для фенола и n -нитрофенола можно объяснить более сильной диссоциацией n -нитрофенола и образованием отрицательно заряженных частиц $C_6H_5O^-$, электростатическая составляющая адсорбции которых уменьшается при отталкивании от отрицательно заряженной поверхности.

Представляет интерес изучение влияния рН раствора на адсорбцию слабых ароматических электролитов. Согласно результатам таблицы 4.8 видно, что смещение рН как в кислую, так и в щелочную область уменьшает адсорбцию n -нитроанилина. Доля неионизированных молекул велика в каждом случае: 99,24 % (рН=3); 99,99 % (рН=6,7); ≈ 100 % (рН=10). Отсюда следует, что степень ионизации n -нитроанилина как слабого электролита и появление положительного заряда на его молекуле в кислых средах не определяет величину адсорбции. В противоположном случае в кислой среде наблюдалось бы увеличение адсорбции за счет электростатического взаимодействия молекул

с отрицательно заряженной поверхностью шлака. Торможение адсорбции *n*-нитроанилина, вероятно, вызвано влиянием кислотности раствора на свойства

Таблица 4.8 – Влияние кислотности раствора на адсорбцию *n*-нитроанилина шлаком ПФНК в статическом режиме в течение 3 суток

рН раствора	Концентрация <i>n</i> -нитроанилина, мг/дм ³	
	начальная	конечная
3,95	3,47	3,10
6,7	4,51	2,44
10,0	3,75	3,42

поверхности шлака. В кислой области подавляется диссоциация силанольных групп, и уменьшается отрицательный потенциал поверхности. В щелочной области происходит разрушение гелеобразного слоя силикатной кислоты, играющего немаловажную роль в протекании адсорбции.

Изотерма адсорбции *n*-нитроанилина (рис. 4.7) свидетельствует о положительной величине адсорбции в широком интервале равновесных концентраций сорбата C_p .

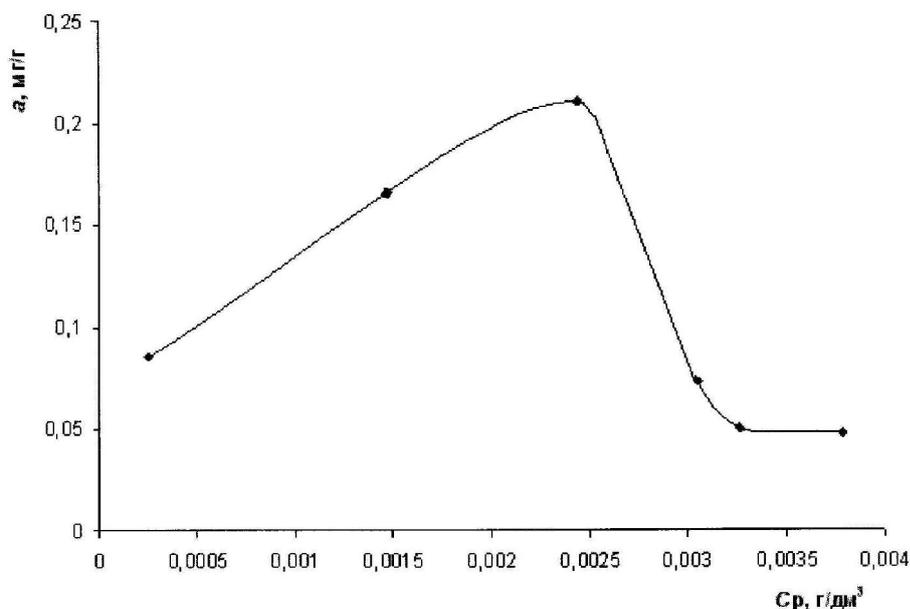


Рисунок 4.7 – Изотерма адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК (статический режим)

Наиболее эффективным условиям адсорбции отвечает $C_p = 2,44$ мг/дм³ или отношение «адсорбат (мг): сорбент (г)» = 0,24 : 1. Наличие максимума на изотерме адсорбции связано с диполь-дипольным отталкиванием молекул в адсорбционном слое, единообразная ориентация которых связана с дисперсионным взаимодействием углеродного скелета с атомами поверхности.

Если за величину предельной удельной адсорбции a_∞ принять значение, соответствующее максимуму изотермы адсорбции (рис. 4.7), то возможно рассчитать эффективную удельную поверхность адсорбента S_a [127]:

$$S_a = \frac{V_a}{h} = \frac{a_\infty \cdot V_M}{h} = \frac{a_\infty \cdot M}{h \cdot \rho} = \frac{1,52 \cdot 10^{-6} \cdot 138}{1,424 \cdot 0,37 \cdot 10^{-7}} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}, \quad (4.8)$$

где: V_M – молярный объем *n*-нитроанилина;

M – молярная масса *n*-нитроанилина 138 г/моль;

ρ – плотность *n*-нитроанилина 1,424 г/см³ [164];

h – «толщина» мономолекулярного слоя, образующегося на непористой поверхности, равная для производных бензола толщине бензольного кольца 0,37 нм [127].

Величина S_a обеспечивается разрыхлением поверхности, присутствием большого количества осколочного материала, но не пористостью. Пористость составляет 47 %, однако, большинство пор замкнутые. Открытая пористость, определенная по разности объемов единицы массы адсорбента и истинным объемом твердого материала, составляет 0,0303 см³/г или 3,03 %. Поэтому адсорбция ароматических соединений протекает не в порах, а на открытой поверхности шлака. Подобное явление обнаружено для адсорбентов различной природы [127].

Восходящему участку изотермы адсорбции *n*-нитроанилина (рис. 4.7) соответствует линейная изотерма Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ (рис. В13

Приложения В) и изотерма в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ (рис. В14), согласно которым

получены уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Вид уравнения Фрейндлиха следующий:

$$a = 0,11C_p^{0,39},$$

где константа $K = 0,11$ моль/дм³.

Уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \frac{2,8 \cdot 10^5 C}{2,8 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Большая величина константы адсорбции $K = 2,8 \cdot 10^5$ дм³/моль определялась видом изотермы адсорбции, ее круто восходящей ветвью. Изменение изобарно-изотермического потенциала при адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК равно (из формулы 4.6): $-\Delta G = 2,3R298 \lg K = 31$ кДж/моль.

Значения K и $-\Delta G$ свидетельствуют о высокой эффективности протекания адсорбции *n*-нитроанилина на шлаковом адсорбенте. Адсорбция ароматических соединений протекает за счет взаимодействия с поверхностными функциональными группами и в результате дисперсионного взаимодействия, то есть является результатом двух равновесий. Можно оценить вклад дисперсионного взаимодействия путем сравнения полученной величины $-\Delta G_{\text{экср}} = 31$ кДж/моль с литературными данными по расчету $-\Delta G$ *n*-нитроанилина как суммы инкрементов $\delta(-\Delta G)$ отдельных структурных звеньев молекулы и ее функциональной группы: 24,8 кДж/моль [151]. Последнее значение $-\Delta G$ рассчитано при адсорбции молекулы на неполярной поверхности активированного угля, т.е. только в результате дисперсионных взаимодействий.

Поэтому по отношению $\frac{\sum \delta(-\Delta G)}{-\Delta G_{\text{экср}}} = 0,8$ косвенным образом можно оценить

вклад дисперсионного взаимодействия в осуществление адсорбции (≈ 80 %). Несмотря на невысокую концентрацию поверхностных силанольных групп адсорбента, специфические взаимодействия вносят ощутимый вклад в общую энергию адсорбции.

Аналогично получены уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра, описывающие процесс адсорбции *n*-нитрофенола шлаком ПФНК. Восходящему участку изотермы адсорбции *n*-нитрофенола (рис. 4.8) соответствует линейный вид уравнения Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ (рис. В15 Приложения В) и изотерма в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ (рис. В16), согласно которым получены уравнения Фрейндлиха:

$$a = 0,003 C_p^{0,19},$$

где константа $K = 0,003$ моль/дм³.

Уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1} = 2,7 \cdot 10^{-3} \frac{4,5 \cdot 10^4 C}{4,5 \cdot 10^4 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Большая величина константы адсорбции $K = 4,5 \cdot 10^4$ дм³/моль определяется крутым подъемом восходящей ветви изотермы адсорбции (рис. 4.8). Изменение

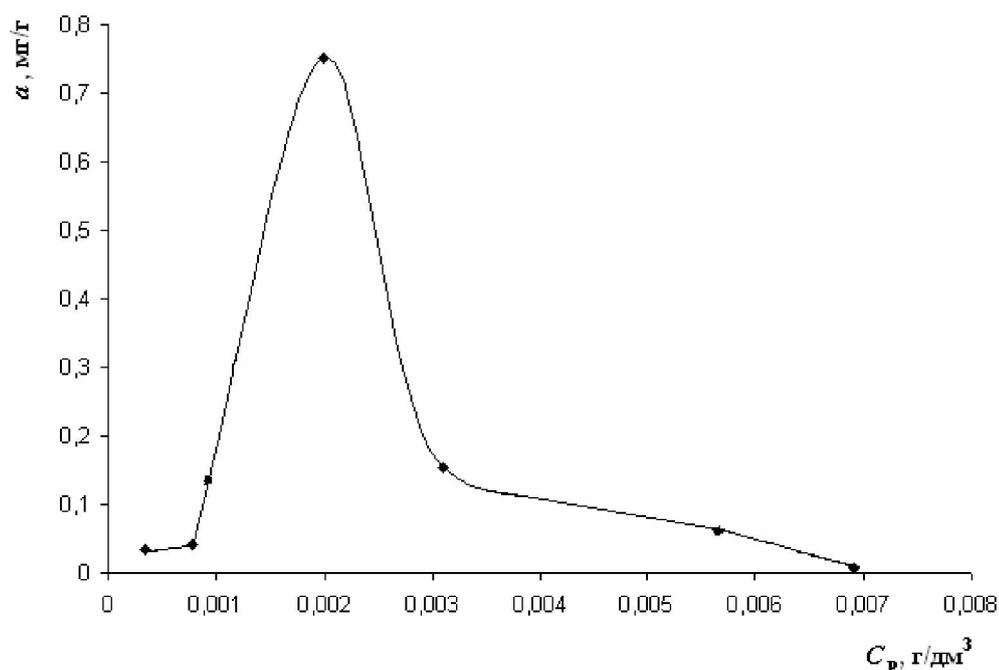


Рисунок 4.8 – Изотерма адсорбции *n*-нитрофенола шлаком ПФНК (статический режим)

изобарно-изотермического потенциала при адсорбции *n*-нитрофенола шлаком ПФНК равно (из формулы 4.6):

$$-\Delta G = 2,3R298 \lg K = 26,5 \text{ кДж/моль.}$$

Подобный экстремальный характер имеет изотерма адсорбции фенола (рис. 4.9).

Адсорбируемые ароматические соединения обладают достаточно большим постоянным дипольным моментом μ [165]: $\mu_{\text{анилина}} = \mu_{\text{фенола}} = 1,53$; $\mu_{n\text{-нитрофенола}} = 5,01$; $\mu_{n\text{-нитроанилина}} = 6,32$. В данном случае дополнительно проявляется их индукционное электростатическое взаимодействие. Авторы работ [166, 167] показали, что на неполярной углеродной поверхности вклад индукционного взаимодействия в общую энергию адсорбции составляет всего 10 %. Прогнозируется, что при достаточно высокой полярности соединений шлакового адсорбента доля подобного взаимодействия будет выше.

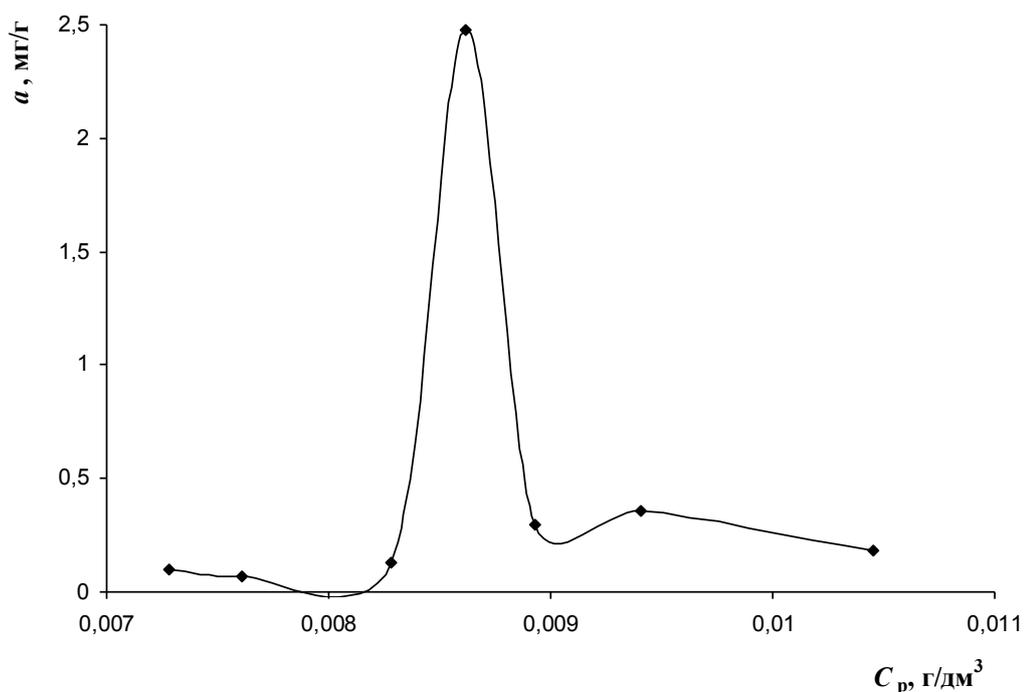


Рисунок 4.9 – Изотерма адсорбции фенола шлаком ПФНК (статический режим)

4.4 Адсорбция ПАВ шлаковыми адсорбентами

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – одни из самых распространенных загрязнителей сточных вод, характерные для многих отраслей промышленности. Создание технологий глубокой очистки сточных вод от ПАВ с использованием новых эффективных и экономически выгодных адсорбентов является актуальной задачей. ПАВ являются мицеллообразующими веществами, образование ассоциатов протекает и в сточных водах. Поэтому необходимо учитывать особенности влияния мицеллообразования на адсорбционное равновесие и использование емкости сорбентов, без чего невозможно создание рациональных схем адсорбционной очистки. Разновидностью перспективных сорбентов являются металлургические шлаки. В литературе имеются сведения о сорбции ПАВ на активных углях, силикагелях и оксидах различных элементов [127]. Причем, в большинстве рассмотренных случаев ион ПАВ и поверхность адсорбента противоположно заряжены. Практически отсутствуют сведения об адсорбции анионных ПАВ (АПАВ) на оксидных сорбентах кислотного характера.

Адсорбция АПАВ шлаковыми сорбентами изучена в статическом режиме в течение 3 суток и в динамическом режиме с принудительным перемешиванием порошкообразных шлаковых адсорбентов в течение 2-4 часов. В качестве АПАВ выбрана натриевая соль додецилсульфоокислоты $C_{12}H_{25}OSO_3Na$. Полученные результаты, представленные в таблице 4.9 [168], доказывают возможность протекания адсорбции аниона АПАВ на шлаках с отрицательно заряженной поверхностью. Это свидетельствует о существенной доле дисперсионного взаимодействия в общем механизме адсорбции ПАВ.

Сравнение эффективности и величины адсорбции АПАВ в статическом и динамическом режимах некорректно, так как различается время адсорбции. Целесообразно сравнение скоростей адсорбции АПАВ $v_{адс}$. На основе величин $v_{адс}$ в различных режимах рассчитан коэффициент пересчета значений скорости

адсорбции с одного режима на другой $k = \frac{v_{\text{адс.дин.}}}{v_{\text{адс.стат.}}}$: для шлаков ПФНК и КР

$k=23$ для шлака НЗФ $k=83$. Шлаки НЗФ и ПФНК имеют одинаковый минералогический состав, поэтому большая скорость адсорбции шлаком НЗФ обусловлена большей его дисперсностью. Размер частиц для шлаков, мм: НЗФ – $<0,63$; ПФНК – $(0,5-1,6)$.

Таблица 4.9 – Количественные критерии адсорбции АПАВ шлаковыми адсорбентами из раствора АПАВ начальной концентрации $C_0 = 0,133$ г/дм³ при различных режимах процесса: C – конечная концентрация АПАВ в растворе;

a – величина адсорбции; E – эффективность извлечения АПАВ; $v_{\text{адс.}} = \frac{C_0 - C}{\tau}$ –

скорость извлечения АПАВ [168]

Шлак, режим адсорбции	C , г/дм ³	a , мг/г	E , %	$v_{\text{адс.}}$, мг/дм ³ ч
КР статический	0,110	2,3	17,3	0,32
КР динамический	0,118	1,5	11,3	7,5
НЗФ статический	0,115	0,36	13,5	0,25
НЗФ динамический	0,0914	0,832	31,3	20,8
ПФНК статический	0,0815	1,03	38,7	0,72
ПФНК динамический	0,0987	0,686	25,8	17,15

Высокие значения коэффициента пересчета позволяют утверждать, что за время проведения адсорбции в динамическом режиме создаются условия приближенные к равновесным. В связи с этим возможно построить изотерму адсорбции додецилсульфоната натрия (рис. 4.10). На изотерме адсорбции выделяются четыре области. Первая область медленного увеличения величины адсорбции с ростом концентрации АПАВ заканчивается при $C=0,1$ г/дм³ и достижении $a=0,6$ мг/г.

Так как ион АПАВ и поверхность шлака заряжены отрицательно, то причиной адсорбции является дисперсионное взаимодействие молекул АПАВ с поверхностью. Вторую область представляет собой плато, заканчивающееся при достижении равновесной критической концентрации мицеллообразования $ККМ=0,16$ г/дм³. Данной ситуации отвечает заполнение всей поверхности

шлака молекулами АПАВ и изменение структуры адсорбционного слоя таким образом, что становится возможной дальнейшая адсорбция АПАВ из мицеллярных растворов, чему соответствует третья область. Резкое увеличение a может быть вызвано несколькими причинами: усилением ассоциации единичных молекул АПАВ в адсорбционном слое за счет притяжения углеводородных радикалов молекул; адсорбцией мицелл, существующих в

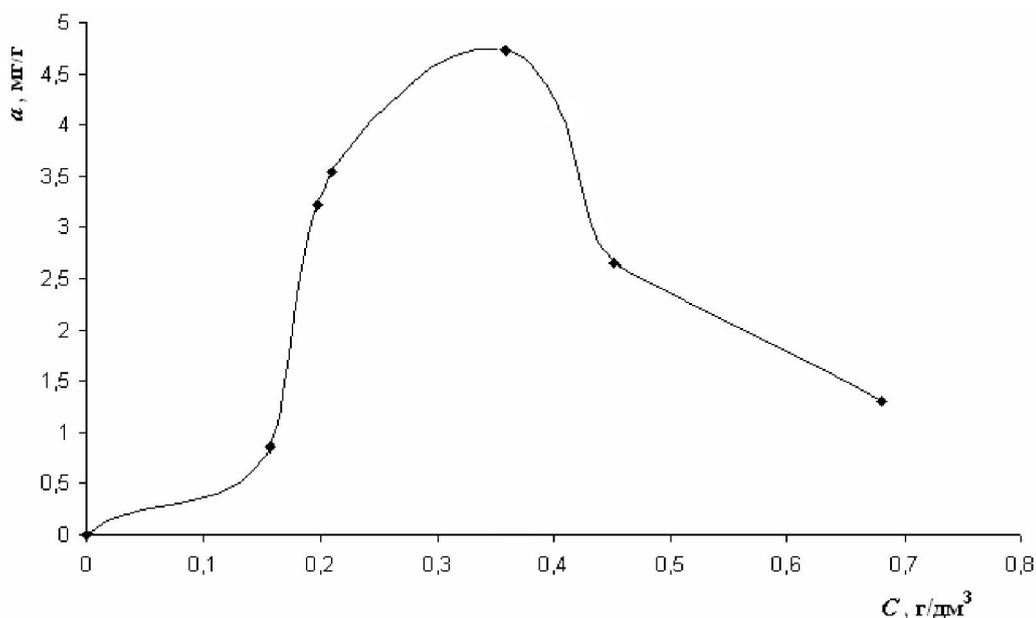


Рисунок 4.10 – Изотерма адсорбции $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ шлаком ПФНК. Время динамической адсорбции 2 часа

растворе при $C > KKM$; проявлением гидрофобного взаимодействия – вытеснения углеводородных цепей из водного раствора.

Для АПАВ характерна более плотная упаковка молекул в адсорбционном слое, чем для органических красителей и низкомолекулярных ароматических соединений. Этому соответствует более высокое значение a . В четвертой области a быстро уменьшается, что может быть связано как с экранированием части поверхности адсорбента осциллирующими молекулами АПАВ, так и появлением конкуренции процессов распределения ионов АПАВ между поверхностью адсорбента и мицеллами раствора. Причем, чем выше заряд мицеллы, тем больше неассоциированных ионов АПАВ может удерживаться в

зоне двойного электрического слоя, образованного противоионами мицеллы [151].

Согласно полученным экспериментальным результатам оценена ассоциация АПАВ в адсорбционном слое. Рассчитана средняя площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну адсорбированную частицу (анион или молекулу АПАВ), входящую в состав ассоциата $\omega_{и mic}$:

$$\omega_{и mic} = \frac{S_a}{a_\infty \cdot N_A} = \frac{0,4 \cdot 10^{18}}{1,64 \cdot 10^{-5} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 0,045 \text{ нм}^2, \quad (4.9)$$

где $a_\infty = 4,73 \text{ мг/г} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$ (рис. 4.8).

Исходя из величины $\omega_{и mic}$ и $\omega_{и}$ – площади проекции молекулы $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ при ориентации углеводородной цепи молекулы параллельно поверхности сорбента ($1,17 \text{ нм}^2$ [151]), можно рассчитать число молекул АПАВ n_β в адсорбированном объемном ассоциате:

$$n_\beta = \frac{\omega_{и}}{\omega_{и mic}} = \frac{1,17}{0,045} = 26,3. \quad (4.10)$$

Фактор ассоциации молекул $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ на поверхности шлакового адсорбента $f_{ass a}$ рассчитан по отношению:

$$f_{ass a} = \frac{a_\infty}{a_{\infty mic}}, \quad (4.11)$$

где $a_{\infty mic}$ – максимальная удельная адсорбция АПАВ, равная:

$$a_{\infty mic} = \frac{S_a \cdot 10^{18} \cdot 0,785}{\omega_{mic a} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = \frac{0,4 \cdot 10^{18} \cdot 0,785}{23,6 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 2,21 \cdot 10^{-8}, \text{ г-мицеллы/г}, \quad (4.12)$$

где $\omega_{mic a} = 23,6 \text{ нм}^2$ для додецилсульфоната натрия [169];

$$S_a = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Отсюда

$$f_{ass a} = \frac{1,64 \cdot 10^{-5}}{2,21 \cdot 10^{-8}} = 743,15.$$

В области концентраций не менее ККМ (ККМ= 10^{-5} молярн. долей) константа ассоциации равна:

$$K_{ass} = \frac{1}{\text{ККМ}} = \frac{1}{10^{-5}} = 10^5, \quad (4.13)$$

тогда

$$\Delta G_{ass} = -2,3R298 \lg K_{ass} = -28,48, \text{ кДж/моль},$$

что близко к литературным данным по ассоциации другого АПАВ додецилсульфата натрия при его адсорбции на силикагеле $-\Delta G_{ass}=22,15$ кДж/моль [151].

Области первого плато изотермы адсорбции до достижения ККМ (рис. 4.11) также соответствует ассоциация в адсорбционном слое без проявления мицеллообразования в растворе, чему соответствует $n_{\beta} = 5,2$.

Адсорбция катионактивных ПАВ (КПАВ). Катионактивный ПАВ входил в состав препарата Polugam. Представляло определенный интерес изучение комплексного препарата, так как в сточных водах ПАВ присутствуют в смеси с эмульгаторами, стабилизаторами суспензий, красителями и другими техническими реагентами. Показано, что адсорбция КПАВ достаточно эффективна, что может быть связано с увеличением вклада электростатического притяжения катиона ПАВ к поверхности силиката. Для КПАВ определена 66 %-ная эффективность адсорбции шлаком ПФНК в течение 3 суток в статическом режиме. Величина адсорбции и эффективность извлечения КПАВ из раствора в динамическом режиме адсорбции приведены в таблице 4.10.

Зарегистрировано незначительное подщелачивание раствора в ходе процесса. Уменьшение значения a по сравнению с АПАВ может быть связано с использованием не чистого соединения КПАВ, а смеси веществ в виде препарата Polugam. Изотерма адсорбции КПАВ (рис. 4.11) имеет максимум подобно изотерме адсорбции для додецилсульфоната натрия (рис. 4.10).

Таблица 4.10 – Количественные критерии адсорбции КПАВ шлаком ПФНК в динамическом режиме адсорбции в течение 4 ч

C_0 , мг/дм ³	pH ₀	pH _{кон.}	a , мг/г	E , %
1,161	6,9	7,3	0,0085	7,3
2,218	7,2	7,4	0,1116	50,3
3,412	7,1	7,5	0,2028	59,4
5,118	6,9	7,3	0,2919	57
4,882	6,95	7,5	0,1807	37
6,593	7,0	7,3	0,0568	8,6
14,43	7,3	7,3	0,053	3,7

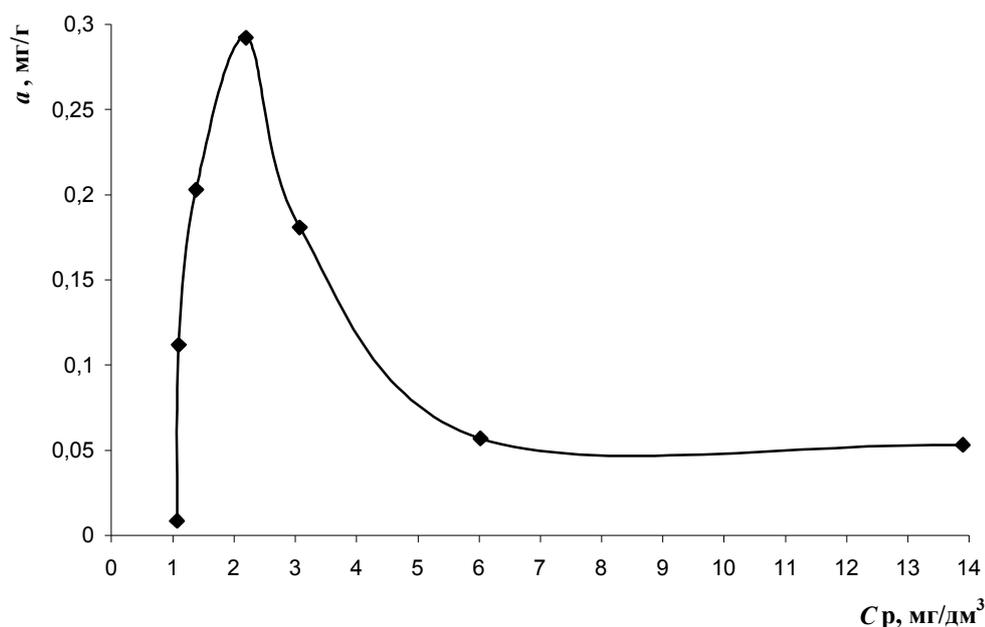


Рис. 4.11 – Изотерма адсорбции КПАВ – компонента препарата Polyram шлаком ПФНК. Время динамической адсорбции 4 часа

4.5 Характер адсорбционного взаимодействия органических сорбатов с поверхностью шлаков на основе алюмосиликатов Са и Mg

В случае адсорбции молекул органических соединений из водных растворов на межфазной границе «сорбент–жидкость» удерживаются молекулы обоих компонентов раствора. Минеральные сорбенты, к которым относится и диопсид, являются гидрофильными. Они могут поглощать органические соединения за счет неспецифических и специфических взаимодействий. К

неспецифическим относятся дисперсионное и электростатическое индукционное. К специфическим межмолекулярным взаимодействиям относят электростатическое ориентационное, водородную, донорно-акцепторную связи и кулоновское межмолекулярное взаимодействие. Подобная классификация межмолекулярных взаимодействий [151] и соответствие сорбентов и сорбатов определенным группам способствует правильному выбору сорбентов и увеличению селективности сорбционной очистки промышленных сточных вод. Чем более специфичным будет взаимодействие «сорбент – сорбат», тем более эффективна сорбция и больше степень очистки сточных вод.

Рассматриваемые шлаковые сорбенты, представляющие по химическому составу соли, имеют в своем составе жесткие диполи и ионы и относятся к специфическим адсорбентам. В шлаках на основе силикатов (диоксида $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) положительный заряд сосредоточен в выдвинутых на поверхность катионах малого радиуса, отрицательный заряд распределен в больших комплексных анионах SiO_4^{2-} . Напряженность создаваемого ионами электростатического поля над поверхностью шлака сравнительно велика, поэтому значительна специфичность таких солей по отношению к адсорбции полярных молекул. В данном случае адсорбционное взаимодействие поверхности шлаковых частиц и органических сорбатов: МС, МВ, КК, фенола, *n*-нитрофенола, анилина и *n*-нитроанилина, представляет комбинацию неспецифических взаимодействий и специфического электростатического ориентационного взаимодействия.

Обнаруженные методом ИК-спектрофотометрии на поверхности диоксидового шлака полярные функциональные силоксановые группы Si–O–Si образовались при высокотемпературной обработке силикатов. Гидроксильные группы OH, регистрируемые после химической активации шлака в водных растворах щелочей и кислот, являются частью силанольных групп Si–OH. Молекулярная специфическая адсорбция, особенно образование водородных связей, определяется концентрацией, расположением и доступностью для

адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп и их количественным отношением к силоксановыми группами.

Из результатов, полученных методом ИК-спектрофотометрии, не представляется возможным рассчитать точную поверхностную концентрацию силанольных групп. Согласно литературным данным [151] полное гидроксילирование поверхности кремнезема, не имеющего ультрапор, приводит к поверхностной концентрации $5 \frac{\text{ОН-групп}}{\text{нм}^2}$. Этой величиной можно приблизительно характеризовать поверхность шлаковых частиц, прошедших химическую кислотную активацию. Увеличение концентрации силанольных групп повышает специфичность силикатных адсорбентов. Гидроксильированная силикатная поверхность шлака специфически адсорбирует полярные органические молекулы.

Проведенные исследования показали, что для шлака на основе диопсида не характерны чисто электростатические взаимодействия, как при ионном обмене. Это подтверждается неэффективной сорбцией ионов металла. Так, ионы Cu(II) в начальном периоде сорбировались шлаком, за 3 суток величина адсорбции a достигла 0,1 мг/г. Затем начиналась десорбция, в результате которой на 7-ые сутки a уменьшилась до 0,036 мг/г.

Наличие примеси алюминия в шлаках ПФНК, НЗФ и «АрселорМиттал Кривой Рог» придает поверхности силикатов хемосорбционные свойства по отношению к молекулам доноров электронов. Примесные центры могут участвовать в хемосорбции и сильной специфической адсорбции за счет образования комплексов с переносом заряда с органическими молекулами.

Основной по своим химическим свойствам краситель МС, у которого окрашенный ион заряжен положительно, адсорбируется преимущественно на электроотрицательных (кислотного характера) адсорбентах, к которым относятся силикаты и алюмосиликаты. Данная полярная адсорбция сопровождается обменом ионами между сорбентом и раствором, то есть является обменной адсорбцией. В раствор переходят катионы металлов, чаще

всего натрия, компенсируя заряд ионов хлора MS , оставшихся в растворе. Удерживание крупного иона красителя на поверхности сорбента осуществляется, вероятнее всего, дисперсионными силами. Это наблюдается для большинства органических соединений, энергия дисперсионных взаимодействий каждого атома углерода которых с атомами сорбента составляет 2,4-3,0 кДж/моль. В то же время функциональные группы сорбентов образуют с молекулами воды водородные связи, средняя энергия которых составляет 30-40 кДж/моль. Для проявления существенной адсорбции необходимо, чтобы суммарная энергия адсорбционного взаимодействия всех молекулы с атомами адсорбента была выше 40 кДж/моль [17]. В случае красителя MS суммарная энергия дисперсионного взаимодействия 16 атомов углерода молекулы колеблется в пределах 38,4-48,0 кДж/моль. В данном случае можно говорить о специфической адсорбции с незначительной избирательностью, так как одна молекула MS должна при адсорбции вытеснить не менее 5 молекул воды.

Адсорбируемые ароматические соединения обладают достаточно большим постоянным дипольным моментом μ [165]. Дополнительно проявляется их индукционное электростатическое взаимодействие с поверхностью адсорбента. Авторы работ [166, 167] показали, что на неполярной углеродной поверхности вклад индукционного взаимодействия в общую энергию адсорбции составляет всего 10 %. С ростом полярности адсорбента доля подобного взаимодействия увеличивается, поэтому можно ожидать доли электростатических взаимодействий «сорбат – адсорбент» выше 10 %.

Увеличение величины адсорбции для ПАВ и органических красителей по сравнению со слабыми ароматическими электролитами связано с наличием адсорбированных ассоциатов, которые формируются при концентрациях ниже ККМ.

Таким образом, характер взаимодействия шлаковых адсорбентов и органических соединений свидетельствует о протекании активированной

адсорбции с образованием поверхностных соединений определенного типа, при этом молекулы адсорбента остаются в кристаллической решетке минерала [170]. Активированная адсорбция является специфической, необратимой, что подтверждается практическим отсутствием десорбции органических соединений из диоксидового сорбента. Адсорбционные свойства поверхности шлаков по отношению к молекулам, способным к специфическому межмолекулярному взаимодействию, определяются степенью дегидроксилирования и регидроксилирования поверхности и наличия на ней примесных центров. Скорость активированной адсорбции невелика (0,32-20,8 мг/дм³·ч), что наблюдалось во всех экспериментах. Однако для нее характерны большие значения константы и энергии адсорбции.

4.6 Оценка целесообразности применения шлаковых адсорбентов в сорбционной очистке промышленных сточных вод от органических загрязнителей

При решении практических задач адсорбционной очистки сточных вод необходимо правильно подобрать взаимодействующие сорбат и адсорбент для реализации различных видов межмолекулярных взаимодействий. Согласно классификации шлаков как адсорбентов [151] они относятся ко II-му типу специфических адсорбентов с локализованными на поверхности зарядами или другими активными центрами и характеризуются выходом на поверхность протонных кислот (гидроксилированная поверхность). Примеси, присутствующие в шлаках образуют сильные электроноакцепторные центры. Существенная доля аморфной структуры обуславливает геометрическую и химическую неоднородность поверхности шлаковых адсорбентов.

Изученные адсорбируемые соединения согласно классификации сорбатов [151] относятся к двум различным группам, свойствами которых являются: полярность молекул, наличие фрагментов с неподеленными электронными

парами или π -связями, доступность периферических полярных групп, концентрация электронной плотности на одном из центров (амины).

Таким образом, исходя из позиций межмолекулярных взаимодействий, металлургические шлаки являются эффективными адсорбентами изученных сорбатов. Доля вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции в данном случае зависит от стерических факторов и химического строения молекул сорбатов. Большая энергия адсорбции обеспечивает высокую ее селективность для молекул, отличающихся по электронной конфигурации. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основными типами взаимодействия «сорбат – адсорбент» являются:

- дисперсионное взаимодействие между атомами адсорбента и углеродным скелетом молекул сорбатов, энергия которого тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбируемые молекулы. На примере адсорбции *n*-нитроанилина оценен вклад ван-дер-ваальсовского взаимодействия в осуществление адсорбции, составляющий около 80 %;

- межмолекулярная водородная связь между функциональными группами органических молекул и поверхностью адсорбента;

- водородная связь между π -электронами бензольного кольца и силанольными группами поверхности адсорбента;

- образование ионных пар между функциональными группами поверхности и протонированными функциональными группами недиссоциированных молекул сорбатов;

- электростатическое индукционное и ориентационное взаимодействие при диссоциации функциональных групп поверхности адсорбента и молекул сорбатов.

Выводы

- На основании расчета кинетических характеристик адсорбции органических соединений исследованными шлаковыми сорбентами определена

смена порядка процесса во времени, связанная с реализацией двух механизмов: электростатическое взаимодействие между диссоциированными функциональными группами сорбента и ионами сорбата (второй порядок процесса); после связывания всех функциональных групп – протекание ван-дер-ваальсовской адсорбции на свободной поверхности шлака (первый порядок процесса). Порядок процесса адсорбции шлаками меняется в зависимости от соотношения «сорбат : сорбент».

– Доказано, что адсорбция органических соединений различной природы шлаковыми сорбентами является активированной специфической, преимущественно вызванной дисперсионными взаимодействиями адсорбента и сорбатов. Адсорбция является мономолекулярной по отношению к органическим красителям и низкомолекулярным ароматическим соединениям. Показано, что низкомолекулярные ароматические соединения адсорбируются в недиссоциированной форме. Адсорбция органических соединений шлаковыми сорбентами количественно описана с помощью уравнений Фрейндлиха (область низких концентраций растворов сорбата) и Ленгмюра (по всей концентрационной области). Рассчитано изменение изобарно-изотермического потенциала при адсорбции *n*-нитроанилина (-31 кДж/моль) и *n*-нитрофенола ($-26,5$ кДж/моль).

– Определена зависимость вида химической активации шлака на основе диоксида от режима сорбции органических красителей. Кислотная активация шлака целесообразна при статическом режиме сорбции МВ; щелочная – в условиях динамической сорбции МВ с невысокой скоростью прохождения раствора через слой сорбента.

– Проанализирована зависимость количественных показателей сорбции от рН жидкой фазы. Варьирование показателей адсорбции определяется изменением заряда поверхности шлака и протонированием молекул органических соединений. Наибольшая эффективность адсорбции МС шлаком на основе диоксида зарегистрирована в области $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$.

– Доказано протекание адсорбции АПАВ и КПАВ шлаком на основе минерала диопсида в статическом и динамическом режимах процесса в широком концентрационном интервале. Впервые экспериментально подтверждена адсорбция АПАВ шлаковым сорбентом кислотного характера. Показано, что ПАВ образуют полимолекулярный слой ассоциатов на поверхности шлаковых частиц при адсорбции из растворов с концентрацией сорбата ниже ККМ.

– Показано, что правильный выбор «сорбат – адсорбент» для реализации различных видов межмолекулярных взаимодействий при адсорбции позволит решить практические задачи адсорбционной очистки промышленных сточных вод, среди которых – локальная очистка сточных вод, образующихся при определенных технологических операциях.

РАЗДЕЛ 5

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ШЛАКОВЫМИ СОРБЕНТАМИ

5.1 Методика определения сорбционных свойств металлургических шлаков

Использование шлаков как адсорбентов требует тщательного комплексного научного исследования их свойств. Целью разработки методики [171] было определение условий повышения эффективности научных исследований сорбционных свойств металлургических шлаков. Основные последовательные стадии методики и возможные рекомендации по их результатам представлены на схеме (рис. Г1).

5.1.1 Стадии и методы исследования, основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов.

1 стадия – подготовка проб твердых промышленных отходов включает отбор проб в отвалах и других хранилищах, рассеивание на гранулометрические фракции и дробление частиц шлака до порошкообразного состояния. Отбор проб осуществляют методом квартования. Рассеивание на фракции необходимо в связи с различной твердостью минералов и варьированием минералогического и оксидного составов фракций шлака. Для увеличения площади поверхности шлаковых частиц и их сорбционной активности шлак дробят, что особенно важно при исследовании сорбционных характеристик низкодисперсных фракций. Измельчение шлака проводят комплексно с применением нескольких видов дробилок: разрушением шлакового камня в щековой (конусной) дробилке и измельчением в валковой дробилке [172].

Проведение общих исследований – (2-5) стадии (рис. Г1) обязательны для всех гранулометрических фракций шлаков.

2 стадия – определение химического элементного и оксидного состава отходов. Химический элементный и оксидный состав промышленных отходов определяется методами электронно-зондового микроанализа с системой микрорентгеновского анализа [173], атомно-абсорбционной спектрометрии, капиллярного электрофореза, химического спектрального анализа.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как адсорбентов. Наличие определенных элементов или их отсутствие определяет перспективы утилизации отходов как сорбентов. Использование шлаковых адсорбентов должно осуществляться при отсутствии токсических элементов в их составе, большого количества тяжелых металлов. Основными характеристиками, благоприятствующими использованию шлаков в производстве сорбентов, являются значительное содержание элементов Ca, Si, Al, Fe, Mg, которые входят в состав алюмосиликатов, характеризующихся развитой поверхностью, наличием слоистой структуры и аморфных веществ. Основу алюмосиликатов составляют оксиды CaO, Al₂O₃, SiO₂ и примеси Fe₂O₃. Поэтому для производства сорбентов следует использовать шлаки с высоким содержанием минералов, в состав которых входят данные оксиды. Соотношения основных и кислотных оксидов шлаков характеризуют их кислотно-основные свойства.

3 стадия – определение минералогического состава шлаков (рис. Г1). Информацию о состоянии твердого тела (кристаллического, аморфного, аморфного с кристаллическими включениями), качественный и количественный фазовый состав вещества, особенности кристаллической структуры дает рентгенофазовый анализ [174]. Наличие в составе шлаков соединений в аморфном состоянии, их структуру и текстуру определяет поляризационно-микроскопический анализ. В результате петрографического исследования определяется состав усредненной пробы шлака.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Выявляют гранулометрические фракции шлаков с повышенным содержанием алюмосиликатов кальция и магния, которые могут

проявлять сорбционную активность. Регистрируют превращения отдельных минералов при длительном взаимодействии с водой, продукты превращений идентифицируют. Наличие в составе шлаков алюмосиликатов, отсутствие легкорастворимых соединений и высокое содержание соединений в высокоактивном стеклообразном состоянии определяет возможность использования отходов в производстве сорбентов.

На основании результатов рентгенофазового, микрорентгеновского и петрографического анализов по массовой доли SiO_2 в кристаллическом, аморфном состояниях и общему содержанию SiO_2 рассчитывают содержание аморфной фазы шлака.

Стадии 4, 5 (рис. Г1) необходимы, если предшествующие исследования на стадиях (1-3) показали пригодность шлаков как сорбентов.

4 стадия – определение радиационных характеристик отходов. Радионуклидный состав шлаков, удельные активности ЕР и эффективные удельные активности определяют с помощью гамма-спектрометрического анализа [175].

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Использование шлаков как сорбентов обуславливается их принадлежностью к I классу радиационной опасности и отсутствием искусственных радионуклидов.

5 стадия – исследование морфологии поверхности. Растровая электронная микроскопия определяет морфологию поверхности частиц исходных и активированных гранулометрических фракций отходов.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Способствуют использованию определенных гранулометрических фракций шлаков как сорбентов для очистки питьевой, бытовых и промышленных сточных вод факторы, увеличивающие величину адсорбции частиц отходов: наличие высокоразвитой поверхности частиц гранулометрических фракций шлаков, их игольчатая и пластинчатая форма,

наличие слоистых структур, большое количество пор и пустот, поверхностные гелеобразные образования.

Проведение исследований измельченных шлаков – (6-13) стадии (рис. Г1) необходимы, если предыдущие исследования на стадиях (2-5) показали пригодность фракций шлаков для использования в качестве сорбентов.

6 стадия – химическая активация шлаков. Предварительную химическую активацию шлака проводят при его обработке водой, растворами кислот и щелочей различной концентрации при изменении температуры. Длительность активации 1 сутки.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Оптимальными условиями активации, определенными с помощью дополнительных экспериментальных методов (растровой электронной микроскопии, ИК-спектрофотометрии и спектрофотометрии), являются: дополнительное развитие поверхности шлаковых частиц, увеличение аморфного состояния и активных функциональных групп.

7 стадия – определение природы поверхностных функциональных групп (рис. Г1). ИК-спектры поглощения позволяют определить природу функциональных групп и провести полуколичественную оценку их поверхностной концентрации.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Алюмосиликаты характеризуются наличием на поверхности частиц молекул воды, силоксановых Si–O–Si и силанольных групп Si–ОН. Последние могут диссоциировать, определять заряд поверхности шлака и природу специфически сорбируемого вещества. Оптимизация активации шлака возможна при проведении корреляции между видом химической активации и увеличением количества сорбционно-активных функциональных групп.

8 стадия – определение заряда поверхности частиц шлака (рис. Г1). Электрокинетический потенциал поверхности твёрдых частиц шлаков определяется природой минералов шлака, функциональных групп и их

способностью к диссоциации. Определение величины ζ -потенциала методом макроэлектрофореза возможно при образовании стойкого золя высокодисперсного шлака с подбором дисперсионной среды.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Знак заряда поверхности шлака принципиально определяет природу сорбатов: полярность их молекул, знак заряда ионов и др.

9 стадия – определение органических примесей в шлаках (рис. Г1). Металлургические шлаки образуются при высокой температуре, поэтому присутствие органических примесей маловероятно. Концентрации органических соединений определяют при помощи УФ-спектроскопии.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Высокое качество металлургических шлаков как адсорбентов подтверждается отсутствием выщелачивания органических соединений из шлаков.

10 стадия – обработка шлаков водой (рис. Г1). Месячную выдержку в воде исходных и шлаков после сорбции проводят с целью проверки растворения, выщелачивания или реагирования компонентов шлаков с водой, а также десорбции поглощенных сорбатов. Последующими методами исследования являются атомно-абсорбционный, капиллярного электрофореза и спектрофотометрический.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Практическое использование шлаковых адсорбентов возможно при отсутствии поступления компонентов шлаков в очищаемую воду. Высокая эффективность адсорбции и энергия сорбционного взаимодействия определяются отсутствием десорбции поглощенных соединений.

11 стадия – определение адсорбционной активности отходов (рис. Г1). Адсорбционная активность определяется при помощи спектрофотометрического и титриметрического методов анализа при поглощении из растворов органических и неорганических соединений.

Аналогично оценивают обратный процесс – десорбцию сорбатов из шлаков после сорбции.

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Высокая способность сорбировать органические соединения – показатель для использования шлаков как адсорбентов. Определяют количественные сорбционные показатели: величину адсорбции и эффективность поглощения сорбата.

12 стадия – определение количественных кинетических и энергетических показателей адсорбции (рис. Г1). Методы расчетов основываются на совокупности первичных кинетических данных. Для определения порядка процесса используют графический метод. Согласно графическим зависимостям определяют эмпирические константы скорости процесса, периоды полунасыщения адсорбента и выводят уравнения процесса адсорбции.

Механизм адсорбции определяют по виду изотермы адсорбции. Прочность связей «адсорбент – сорбат» определяет величина константы адсорбции K и изобарно-изотермический потенциал процесса ΔG .

Основные химические и экологические характеристики и свойства шлаков как сорбентов. Оптимальные условия адсорбции напрямую связаны с кинетическими показателями процесса: постоянством или сменой порядка процесса и его механизма. Механизм адсорбции, величины K и ΔG определяют целесообразность проведения поглощения шлаковым сорбентом соединений определенной химической природы. Математические модели позволяют количественно описать процесс адсорбции и прогнозировать эффективность его протекания при варьировании параметров процесса.

5.1.2 Технологические характеристики металлургических шлаков как адсорбентов и определение направления практического использования.

Проведение 12 стадий исследования сорбционных свойств шлаков позволяет определить основные технологические параметры процесса

сорбционной очистки промышленных сточных вод. На схеме (рис. Г1) показано, что из технологических параметров наиболее коррелирует с химическими и экологическими характеристиками и свойствами шлаковых сорбентов вид активации адсорбента и отношение объемов воды и отработанного адсорбента. Данные параметры определяются химическим составом шлаков, наличием аморфной компоненты, морфологией поверхности, механизмом и высокими количественными показателями адсорбции и др. Для шлакового адсорбента определенной химической и минералогической природы хорошо обосновывается целесообразность режима адсорбции: статический или динамический.

Направления практического применения сорбционной технологии при очистке промышленных сточных вод полностью обоснованы и подкреплены оптимальными показателями адсорбентов, сорбатов и количественными критериями адсорбционного процесса.

Таким образом, методика научных исследований свойств металлургических шлаков [171] позволяет сократить срок исследований, более эффективно и полно изучить сорбционные свойства отходов, определить перспективы использования шлаков в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод, сэкономить материальные ресурсы при исследованиях и дальнейшем использовании адсорбентов техногенного происхождения.

5.2 Способ получения адсорбента на основе металлургического шлака

Разработанный способ [176] относится к производству адсорбентов на основе металлургических шлаков и может быть использован на предприятиях при очистке промышленных сточных вод от органических красителей: МС, МВ, КК.

Целью разработки способа получения шлакового адсорбента являлось повышение величины адсорбции шлака, содержащего минерал группы пироксенов (диопсид), за счет химической активации поверхности шлаковых частиц и увеличение эффективности очистки промышленных сточных вод путем извлечения МС, МВ, КК. Основными стадиями образования шлакового адсорбента являются: измельчение шлака до частиц размера 1,2-2,0 мм и его химическая активация 0,5 М раствором H_2SO_4 с последующей двойной промывкой дистиллированной водой, высушивание естественным путем в течение 8-12 часов.

Положительным качеством шлака при оценке его адсорбционных свойств является слоистая структура основного минерала диопсида и 53 %-ое содержание аморфного состояния веществ. Активация шлака как адсорбента в растворах кислот более эффективна по сравнению со щелочной активацией. Оптимальна концентрация серной кислоты 0,5 М, так как ее повышение вызывает лишний расход реактива, а уменьшение – снижает величину адсорбции шлака.

На рис. 3.4 показано изменение величины адсорбции шлака a и концентрации сорбата МС в растворе во времени. Кривая a выходит на предельное значение. В течение 10 сут. достигается максимальная $a=0,194$ мг/г, эффективность очистки раствора от МС составляет 96,9 %. Для очистки сточных вод достаточна выдержка растворов в контакте со шлаком в течение 7-8 суток.

Экологическая безопасность обеспечивается практическим отсутствием десорбции органических соединений из шлака после сорбции за счет установления достаточно прочных связей. В отсутствие десорбции высока безопасность захоронения шлака после сорбции.

Использование шлака (минерала группы пироксенов) в качестве сорбента в технологиях очистки промышленных сточных вод имеет следующие преимущества: решение экологической проблемы накопления больших объемов шлаков металлургических предприятий за счет их использования в

производстве технических материалов (сорбентов); химическая инертность главного минерала шлака с одновременным проявлением им сорбционной активности; существенное снижение концентрации органических соединений в промышленных водах при адсорбционной очистке шлаком; отсутствие необходимости корректировки pH растворов сорбатов в процессе адсорбции; отсутствие потребления энергии при активации сорбента; экономия реагентов химической активации; проведение эффективной химической активации адсорбента в одну стадию с помощью раствора нелетучей минеральной кислоты при минимальном количестве воды промывки; отсутствие десорбции органических сорбатов из шлакового сорбента и безопасность захоронения шлака после сорбции [176].

Полученный адсорбент используется на практике ООО НПП «Ноосфера», НП ООО «МАТЭКО» и в системе водоподготовки и водоотведения ООО «ПФК», что подтверждено актами внедрения (Приложение Д).

5.3 Математическое моделирование адсорбции шлаковым сорбентом

Количественные характеристики сорбции: величина адсорбции (a) и эффективность сорбции (E) зависят от многих факторов, среди которых главными являются соотношения «сорбат : шлаковый сорбент» (n), время адсорбции (τ) и pH раствора сорбата. Для определения оптимальных условий адсорбции и проведения процесса с высокой эффективностью необходим учет нескольких технологических параметров. При помощи математического моделирования разработана методика расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом при варьировании условий процесса [177, 178]. Используются многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении адсорбции шлаком на основе минерала диопсида органического красителя МС в условиях изменения экспериментальных условий адсорбции: соотношения «МС : шлак», времени и pH растворов МС. Для математического описания процесса адсорбции использовался пакет прикладных программ

MATLAB и его подсистемы Toolbox (пакет математический) – набор специализированных математических функций. Пакет прикладных программ решает задачи технических расчетов, широкий спектр научных и инженерных задач, в том числе и оптимизацию систем. Методом наименьших квадратов построено уравнение регрессии зависимостей a и E от двух экспериментальных факторов одновременно. Коэффициенты уравнений получены с 95 %-ой вероятностью.

Разработка расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом шла в два этапа. На первом этапе проанализированы данные по изменению количественных показателей адсорбции в зависимости от экспериментальных параметров процесса. На втором этапе осуществлялась математическая обработка экспериментальных результатов при помощи пакета прикладных программ MATLAB и его подсистемы Toolbox с получением уравнений регрессии количественных характеристик адсорбции от определенных параметров процесса и построением соответствующих графических зависимостей.

5.3.1 Влияние соотношения «сорбат : шлак» и времени на адсорбцию МС.

Первый этап. С увеличением количества шлака эффективность адсорбции увеличивается, однако, характер увеличения неодинаковый для различных временных интервалов процесса. Для начального периода для достижения достаточной эффективности адсорбции необходимо 5000-кратное превышение количества шлака над количеством МС. За 5 суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении количества шлака. При длительности процесса ≥ 10 суток адсорбция эффективна при 1000-кратном излишке адсорбента.

При соотношении «МС : шлак» = 2 мг/г после 11 суток начинается десорбция, потому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной

адсорбции. На 11 сутки зарегистрирована наивысшая $a=1,17$ мг/г при самой низкой эффективности очистки 58,5 %.

Целесообразно использование соотношения «МС : шлак» = 1 мг/г, при котором на протяжении первых 12 суток a и E возрастают с наибольшей скоростью. Высокая эффективность очистки 92 % регистрируется при достаточно высокой $a=0,92$ мг/г. На протяжении 30 суток не наблюдается десорбции.

Второй этап. Из общего количества первичных экспериментальных результатов для разработки методики использованы данные, свидетельствующие об отсутствии десорбции МС. Они позволили получить уравнения зависимостей a и E от времени сорбции τ и соотношения «МС : шлак» (n).

Уравнения регрессии « $a - \tau - n$ »:

$$a = 2,11 + 0,02222 \tau - 3,266 n - 0,0008168 \tau^2 + 0,01455 \tau \cdot n + 1,579 n^2. \quad (5.1)$$

Рисунок 5.1 является графическим изображением данной зависимости. Красным и оранжевым цветом отмечены наиболее эффективные условия адсорбции, соответствующие наибольшему a . Представленное уравнение регрессии второго порядка по параметрам процесса τ и n . Более тщательный анализ экспериментальных данных и математического подхода позволил получить уравнение регрессии третьего порядка:

$$a = 5,938 + 0,03538 \tau - 17,87 n - 0,003823 \tau^2 + 0,07923 \tau \cdot n + 18,14 n^2 + 6,477 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 0,0002236 \tau^2 \cdot n - 0,03111 \tau \cdot n^2 - 5,892 n^3. \quad (5.2)$$

Графическое изображение зависимости (5.2) приведено на рис. 5.2. В отличие от трехмерной зависимости рис. 5.1 поверхность менее изогнута, расширена область оптимальных значений a . Уравнение регрессии третьего порядка (5.2) более точно отражает зависимость « $a - \tau - n$ » и может быть рекомендовано для расчета a .

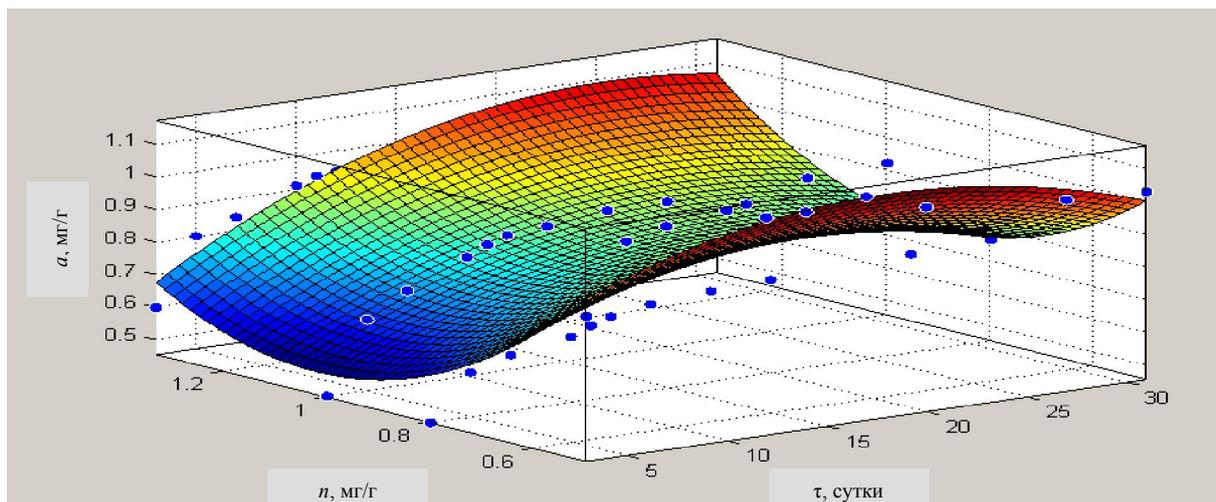


Рисунок 5.1 – Графическое изображение зависимости $a = 2,11 + 0,02222 \tau - 3,266 n - 0,0008168 \tau^2 + 0,01455 \tau \cdot n + 1,579 n^2$

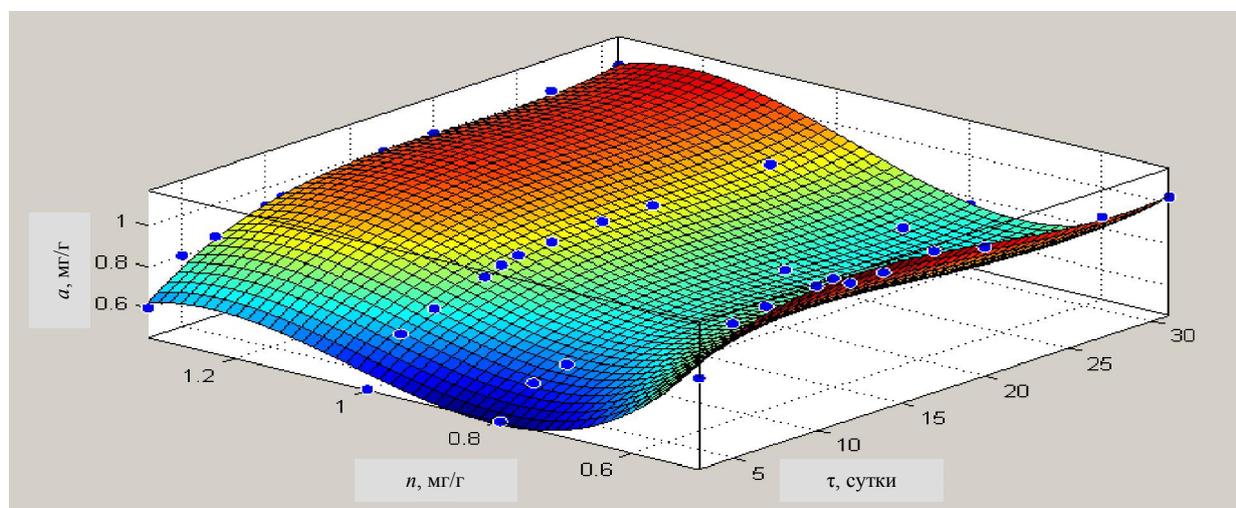


Рисунок 5.2 – Графическое изображение зависимости $a = 5,938 + 0,03538 \tau - 17,87 n - 0,003823 \tau^2 + 0,07923 \tau \cdot n + 18,14 n^2 + 6,477 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 0,0002236 \tau^2 \cdot n - 0,03111 \tau \cdot n^2 - 5,892 n^3$

Уравнения регрессии второго порядка (5.3) для зависимости эффективности извлечения сорбата МС (E) от τ и n « $E - \tau - n$ » выглядит следующим образом:

$$E = -52,64 + 2,256 \tau + 242,9 n - 0,07112 \tau^2 + 1,012 \tau \cdot n - 132,8 n^2 \quad (5.3)$$

и отображается графической зависимостью на рис. 5.3. Широкая область оптимальных значений E , которые регистрируются в тех же интервалах значений τ и n , что и для зависимости « $a - \tau - n$ », выраженной уравнением регрессии третьего порядка, является подтверждением правильности выбора уравнения (5.2) для описания зависимости « $a - \tau - n$ ».

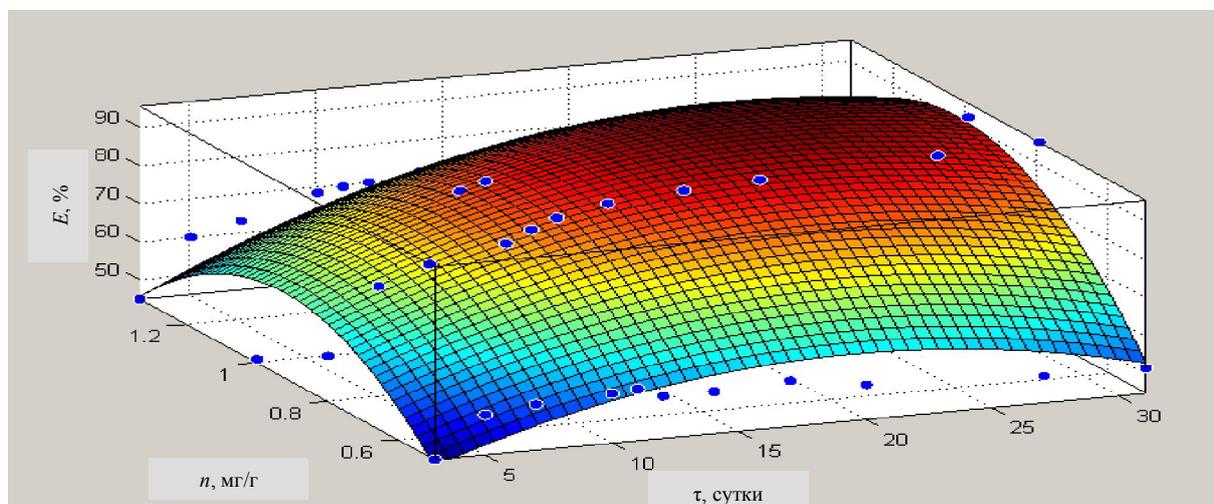


Рисунок 5.3 – Графическое изображение зависимости $E = - 52,64 + 2,256 \tau + 242,9 n - 0,07112 \tau^2 + 1,012 \tau \cdot n - 132,8 n^2$

5.3.2 Влияние рН раствора сорбата и времени на протекание адсорбции МС.

Первый этап. рН водных растворов, из которых происходит адсорбция органических красителей, влияет на протекание адсорбции и изменяет ее количественные показатели. Адсорбция из очень кислых и щелочных растворов менее интенсивна, чем из нейтральных сред. Увеличение рН с 2,2 до 4,8 приводит к более значительному ускорению адсорбции, чем при дальнейшем повышении рН до 10,4. Причем различие в скорости адсорбции из растворов с различными рН увеличивается во времени. Практически полное извлечение МС из растворов возможно при $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$ за интервал времени не менее 7 суток. Эффективность извлечения МС за данный интервал составляет 89-97 %, $a=90-93$ % от ее максимума. Из очень кислых растворов адсорбция МС осложняется по сравнению с адсорбцией из нейтральных растворов.

Второй этап. Получено уравнение регрессии второго порядка для зависимости « a – pH – τ »:

$$a = -0,02022 + 0,0312 \text{ pH} + 0,02194 \tau - 0,002069 (\text{pH})^2 - 0,0002651 \text{ pH} \cdot \tau - 0,0009393 \tau^2, \quad (5.4)$$

которое отображается графической зависимостью на рис. 5.4. Область оптимальных значений a широкая и четко выраженная, что подтверждает достоверность регрессионной зависимости.

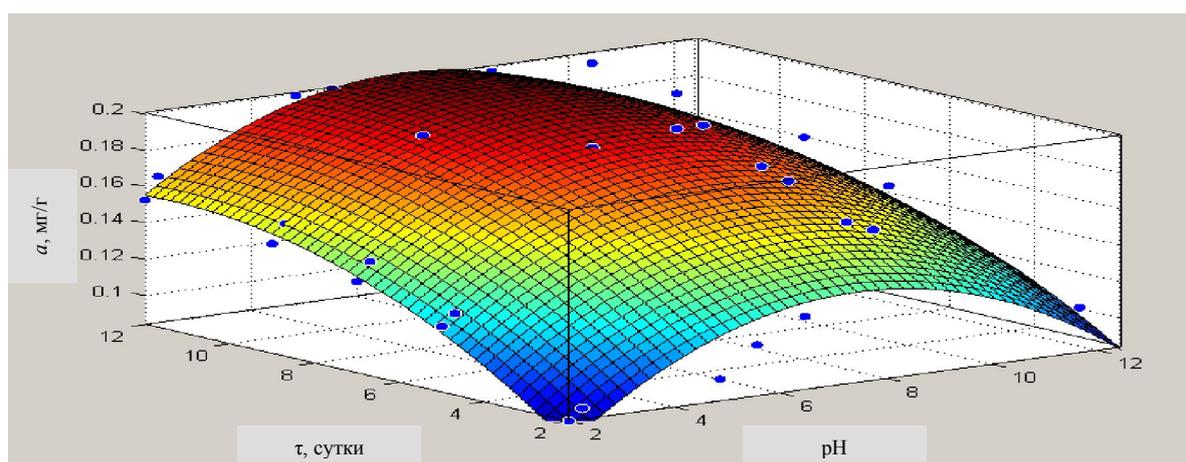


Рисунок 5.4 – Графическое изображение зависимости $a = -0,02022 + 0,0312 \text{ pH} + 0,02194 \tau - 0,002069 (\text{pH})^2 - 0,0002651 \text{ pH} \cdot \tau - 0,0009393 \tau^2$

Зависимость « E – pH – τ » выражается уравнением регрессии второго порядка:

$$E = -10,1 + 15,6 \text{ pH} + 10,97 \tau - 1,034 (\text{pH})^2 - 0,1324 \text{ pH} \cdot \tau - 0,4694 \tau^2, \quad (5.5)$$

графически отображаемым рис. 5.5. Область оптимальных значений E полностью совпадает с подобной областью для a (рис. 5.4), что соответствует достоверность уравнений регрессии (5.4) и (5.5).

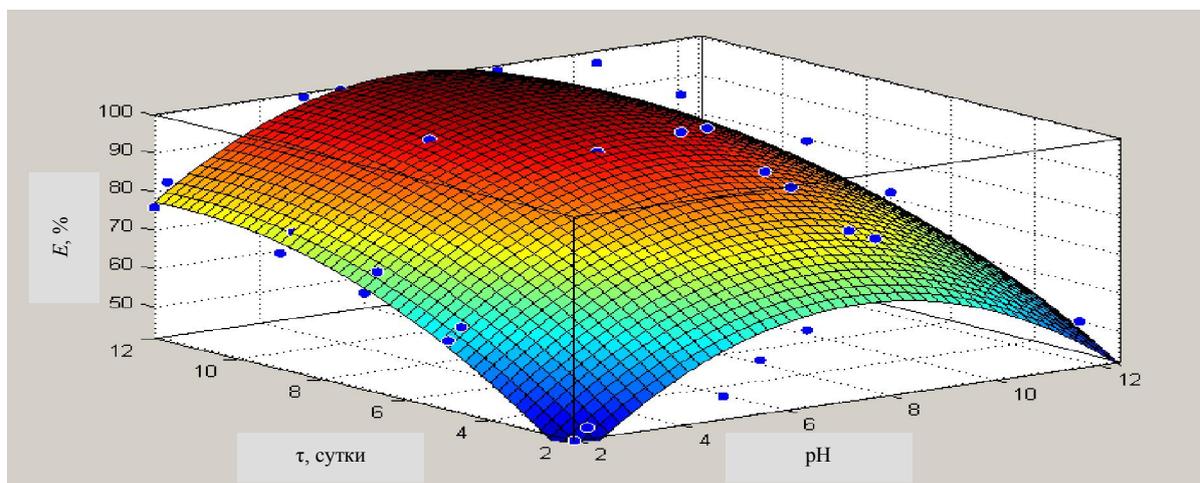


Рисунок 5.5 – Графическое изображение зависимости $E = - 10,1 + 15,6 \text{ pH} + 10,97 \tau - 1,034 (\text{pH})^2 - 0,1324 \text{ pH} \cdot \tau - 0,4694 \tau^2$

Методика расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом на основе диоксида [177] базируется на достоверных уравнениях регрессии, включает основные количественные показатели и параметры протекания адсорбционного процесса, позволяет определить оптимальные условия адсорбции полярных органических соединений, рассчитать величину адсорбции в статическом режиме и эффективность адсорбции для определенных условий. Методика рекомендуется для прогнозирования протекания сорбционной очистки промышленных сточных вод в реальных условиях.

5.4 Противоточно-ступенчатая адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ПАВ в области высоких концентраций с использованием шлакового сорбента

На практике сорбционная очистка промышленных сточных вод от органических загрязнений используется при локальной очистке сточных вод определенных технологических операций. В данном случае технологические схемы сорбционной очистки связаны с созданием локальных очистных сооружений, размещенных в узлах образования сточных вод на предприятиях. Перед адсорбционным поглощением загрязнителей к сточным водам могут

быть применены следующие виды очистки: механическая, биологическая, обработка воды коагулянтами, извлечение азотсодержащих соединений, декарбонизация, осаждение и фильтрация. За адсорбционной очисткой может следовать обеззараживание вод [17]. Не все их указанных стадий обязательны для предприятий различных отраслей промышленности.

Адсорбционную очистку используют по отношению к органическим соединениям, которые не подвергаются биологической очистке в силу своей токсичности: красителям, ПАВ, пестицидам и др. Большинство мицеллообразующих веществ медленно и неглубоко окисляется при традиционной биологической очистке сточных вод. Поэтому удаление ПАВ возможно только в результате применения физико-химических методов, среди которых наиболее эффективными являются адсорбционные. Расход наиболее часто применяемого адсорбента – активного угля в сорбционных технологиях удаления ПАВ велик, так как большая часть микро- и супермикропор недоступна для крупных молекул ПАВ [151]. Предпочтительно использование активных углей с большим содержанием мезопор.

Существуют два основных направления двухступенчатых адсорбционных технологий очистки вод от ПАВ [151]. Согласно одному из направлений обе ступени представляют собой сорбционную очистку: на первой ступени концентрацию ПАВ в воде снижают до $ККМ_1$, а на второй ступени проводят доочистку сточных вод до заданной конечной концентрации ПАВ. Используется противоточно-ступенчатая адсорбционная технологическая схема. Второе направление использования активного угля основано на сочетании пенной сепарации ПАВ (первая ступень) и адсорбции (вторая ступень) [151].

Адсорбционные ступени очистки сточных вод обоих направлений имеют ограничения по концентрации ПАВ: она не должна существенно превышать $ККМ_1$, так как в области высоких концентраций не используется большая часть емкости активных углей, образующиеся ассоциаты ПАВ не проникают в мезопоры сорбента. Исходя из данных позиций, перспективно использование

непористого порошкообразного шлакового адсорбента на основе диопсида для очистки сточных вод от ПАВ различной природы. Согласно изотермам адсорбции АПАВ (рис. 4.10) и КПАВ (рис. 4.11) шлаковый адсорбент эффективен при поглощении ассоциатов ПАВ. Таким образом, его можно рекомендовать для первой ступени очистки сточных вод при отношении начальной и конечной концентраций ПАВ $\frac{C_0}{\text{ККМ}}=3-5$. На втором этапе рекомендуется применение мезопористых активных углей или адсорбентов, у которых наряду с мезопорами значительную долю пористости составляют наиболее крупные супермикропоры с эффективным радиусом более 1,2 нм.

Для очистки сточных вод от ПАВ на уровне высоких концентраций предложена рациональная противоточно-ступенчатая адсорбционная схема периодического действия [179]. Передвижение очищаемой воды и встречное движение шлакового адсорбента в каскаде из трех адсорберов с отстойниками приведено на рис. 5.6. Вода, очищенная от ПАВ до концентрации, соответствующей выходной для определенной ступени каскада, поступает в последующий адсорбер, где смешивается с дозой шлакового адсорбента массой m .

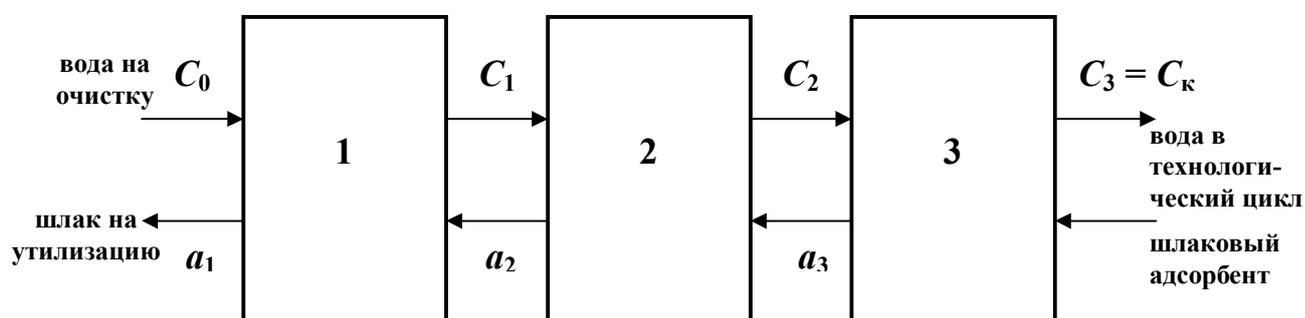


Рис. 5.6 – Схема противоточно-ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от ПАВ: (1-3) – адсорберы с отстойниками адсорбционного каскада; C – концентрации ПАВ; a – емкость адсорбента на каждой ступени очистки

Шлак, отделенный от очищенной воды в определенном адсорбере, шламовым насосом переносится в модуль предшествующей ступени, где смешивается с водой, имеющей более высокую концентрацию ПАВ. Таким образом, в противоточно-ступенчатой технологии очистки доза адсорбента исчерпывает свою емкость, полностью насыщаясь ПАВ. Свежая порция шлака поступает только в конечный адсорбер [180]. В каждом смесителе вода перемешивается с адсорбентом в течение времени, достаточном для установления равновесия.

Расчет дозы шлакового адсорбента приведен на примере очистки сточных вод от АПАВ – додецилсульфоната натрия, хотя применение данной схемы возможно и при очистке вод от КПАВ. На изотерме адсорбции (рис. 5.7) указаны концентрации: начальная (C_0), конечная ($C_k=ККМ$) и промежуточные для ступеней каскада, а также соответствующие этим концентрациям величины

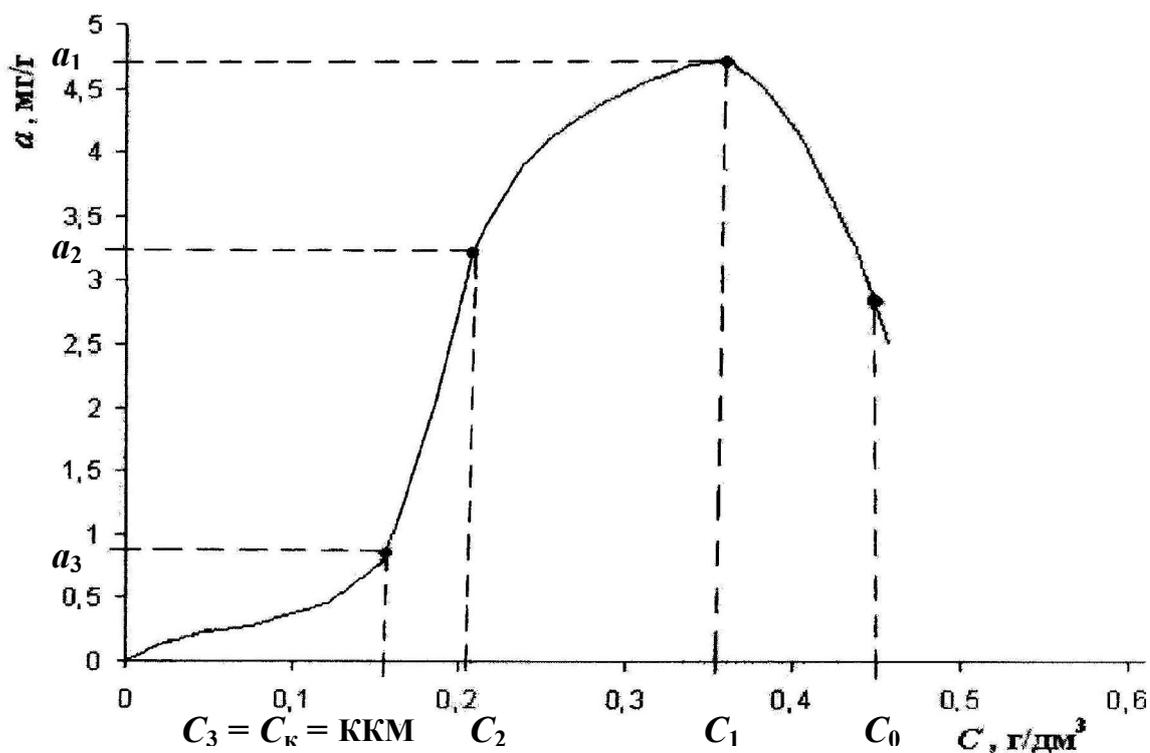


Рис. 5.7 – Изотерма адсорбции додецилсульфоната натрия с указанием рабочих точек, координаты которых используются для проведения противоточно-ступенчатой адсорбционной очистки вод

адсорбции a сорбента. Согласно уравнениям для расчета входных концентраций сорбата на каждой ступени каскада [169] подобраны концентрации додецилсульфоната натрия (таблица 5.1), согласно которым масса адсорбента m одинакова для всех ступеней каскада.

Таблица 5.1 – Концентрации додецилсульфоната натрия и величина адсорбции на каждой ступени адсорбционного каскада

№ ступени очистки	$C_{\text{АПAB}}, \text{ г/дм}^3$	$a, \text{ мг/г}$
3 (конечная)	0,1569	0,862
2	0,2103	3,25
1	0,3585	4,73
0 (начальная)	0,45	–

Расчет массы шлакового адсорбента для ступеней противоточно-ступенчатой очистки сточных вод (из формулы 2.4) [169]:

$$C_2 = ma_3 + C_3, \text{ отсюда } m = \frac{C_2 - C_3}{a_3} = \frac{0,2103 - 0,1569}{0,862} = 61,9 \text{ г/дм}^3;$$

$$C_1 = ma_2 + C_3, \text{ отсюда } m = \frac{C_1 - C_3}{a_2} = \frac{0,3585 - 0,1569}{3,25} = 62 \text{ г/дм}^3;$$

$$C_0 = ma_1 + C_3, \text{ отсюда } m = \frac{C_0 - C_3}{a_1} = \frac{0,45 - 0,1569}{4,73} = 61,9 \text{ г/дм}^3.$$

При количестве используемого адсорбента (62 кг/м^3) рассчитано отношение $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}} = 48,4$, близкое к экономически целесообразному $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}} \geq 50$ [17]. Время контакта шлака с очищаемым раствором $t=2-3$ часа. Отсюда поток жидкости W через адсорбер-смеситель объемом $Q = 5 \text{ м}^3$ равен:

$$W = \frac{Q}{t} = 1,7-2,5 \text{ м}^3/\text{ч}. \quad (5.6)$$

Преимуществами данного способа является использование дешевых сорбентов, возможность очистки сточных вод от ПАВ на уровне высоких начальных концентраций, уменьшение расхода сорбента по сравнению с

перекрестно-ступенчатой схемой очистки при одинаковом количестве ступеней (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Удельный расход шлакового адсорбента (металлургический шлак ПФНК) в зависимости от числа ступеней перекрестно-ступенчатой адсорбционной очистки сточной воды от АПАВ

Число ступеней	2		3			4			
Номер ступени	1	2	1	2	3	1	2	3	4
C_0 , мг/дм ³	450	360	450	360	210	450	360	300	210
C_k , мг/дм ³	360	157	360	210	157	360	300	210	157
a , мг/г	4,73	0,86	4,73	3,55	0,86	4,73	4,3	3,55	0,86
m , кг/м ³	19,03	236,05	19,03	42,25	61,63	19,03	13,95	25,35	61,63
Σm , кг/м ³	255,08		122,91			119,96			
$V_B : V_{адс.}$	11,8		24,4			25			

5.5 Перекрестно-ступенчатая адсорбционная очистка промышленных сточных вод от органических загрязнений шлаковым сорбентом с обеспечением цикла оборотного водоснабжения

Избежать частичного сброса сточных вод из систем оборотного водоснабжения предприятий и, тем самым, получить очищенные технические воды, пригодные для определенных технологических процессов, дают возможность разнообразные адсорбционные установки доочистки сточных вод. Аппаратурное оформление адсорбционной очистки сточных вод шлаковыми адсорбентами включает комплекс оборудования, обеспечивающий следующие технологические операции: подачу сточных вод в адсорбер; контакт сточных вод с адсорбентом в адсорбере; отделение очищенной воды от адсорбента и вывод ее из адсорбционной аппаратуры; вывод отработанного адсорбента из адсорбера с его утилизацией; загрузку в адсорбер чистого адсорбента.

Выбор типа и конструкции адсорберов зависит от множества факторов, определяющими из которых являются тип используемого адсорбента, его дисперсный состав, дефицитность, стоимость, возможность регенерации или утилизации. В зависимости от дисперсного состава адсорбента

принципиальные конструкции адсорберов можно подразделить на следующие типы [169]:

I – адсорбер с неподвижной или движущейся загрузкой, через которую водный поток фильтруется либо нисходящим потоком со скоростью до 20 м/ч, либо восходящим – со скоростью до 12 м/ч, применяется для фракции 0,8-5 мм;

II – адсорбер с псевдооживленной загрузкой, расширение слоя которого осуществляется не менее чем на 50 % восходящим потоком воды со скоростью 10-40 м/ч, применяется для фракций 0,25-2,5 мм;

III – адсорберы-смесители применяются для фракции 0,05-0,5 мм;

IV – патронные адсорберы с фильтрованием воды со скоростью 1-12 м/ч через слой адсорбента толщиной 0,5-2,0 см, применяются для фракции 0,02-0,1 мм.

Адсорберы с принудительным перемешиванием обычно используются при загрузке порошкообразного сорбента для очистки небольших объемов высококонцентрированных сточных вод [17]. Предложенный к использованию шлаковый адсорбент на основе минерала диоксида тяжелый порошкообразный материал. Поддержание частиц адсорбента во взвешенном состоянии увеличивает доступную для сорбции внешнюю поверхность сорбента. Адсорберы конструируются в виде реакционных сосудов с мешалками. Рекомендуется механическое перемешивание пропеллерными мешалками. Растворы, подвергаемые очистке, перемешиваются со шлаковым адсорбентом в течение определенного времени. Корпус и трубопроводы адсорберов изготавливаются из углеродистой стали, их внутренние поверхности подлежат защите коррозионно-стойкими покрытиями, распределительные устройства изготавливаются из нержавеющей стали и полиэтилена. Подача воды в колонны осуществляется равномерно по сечению адсорбера с помощью распределительной системы.

Так как расход адсорбента m определяется разностью начальной C_0 и конечной C_k концентраций поглощаемого вещества [17]:

$$m = (C_0 - C_k) / a, \text{ кг/м}^3, \quad (5.7)$$

то, чем выше заданная степень очистки воды, тем меньше величина адсорбции шлама. При проектировании очистных сооружений для обработки сточных вод с целью повторного их использования в промышленности задается определенная остаточная концентрация загрязняющих веществ, на основе которой выполняется проект. Для конкретного загрязнителя воды его исходная и конечная концентрации представляют собой фиксированные параметры. Так как вода повторно используется в технологическом процессе, то нет необходимости в снижении концентрации загрязняющих веществ до нормированных значений ПДК, как этого требует сброс вод [136]. Концентрация загрязняющих веществ может быть выше ПДК, но для обеспечения подпитки очищаемой водой системы оборотного водоснабжения предприятия необходимо значительное снижение концентрации органических веществ в воде. В то же время большая разность начальной и остаточной концентраций сорбатов в очищаемых водах приводит к большим расходам адсорбентов. В данной ситуации нецелесообразно использование одиночных адсорбционных аппаратов с перемешиванием. Их эксплуатация возможна только в случае, когда C_0 лишь незначительно превышает ПДК [169]. Повысить эффективность процесса сорбционной очистки сточных вод с помощью адсорберов с принудительным перемешиванием воды и порошкообразного сорбента можно путем использования ступенчатых схем, включающих каскад из 2-3 адсорбционных аппаратов. На каждой ступени каскада концентрация загрязнений в воде уменьшается настолько, что разность $(C_0 - C_k)$ невелика, и величина удельной адсорбции уменьшается постепенно от ступени к ступени [169].

Анализ формы изотермы адсорбции растворенных веществ позволяет решить ряд задач адсорбционной технологии очистки промышленных сточных вод от органических компонентов. Значительная зависимость адсорбционной емкости сорбента от концентрации поглощаемых веществ свидетельствует в пользу проведения адсорбционной очистки сточных вод в месте их образования без смешения с другими разбавляющими водами. Рациональное число ступеней

адсорбционной очистки сточных вод тем меньше, чем круче начальная ветвь изотермы адсорбции и выше значение константы адсорбционного равновесия. Это можно показать на примере адсорбционной очистки сточных вод от органического красителя МС (изотерма приведена на рис. 4.1) и *n*-нитроанилина (рис. 4.7). Согласно величинам адсорбции при определенных равновесных (остаточных) концентрациях веществ возможно рассчитать расход адсорбента при различном количестве ступеней очистки и выбрать оптимальный вариант.

Круто восходящие ветви изотерм адсорбции МС (рис. 4.1) свидетельствуют в пользу создания одноступенчатой схемы адсорбционной очистки сточных вод от органического красителя. В таблице 5.3 приведены значения расходов адсорбента m и отношение объемов очищенной воды и адсорбента $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}}$ (истинная плотность адсорбента $\rho_{\text{ист. адс.}} = 3000 \text{ кг/м}^3$). Последний показатель определяет целесообразность и границы применения сорбционной очистки сточных вод от органических веществ с участием шлаковых сорбентов при извлечении вещества из раствора. Экономически целесообразным является соотношение $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}} \geq 50$ [17].

Высокие значения отношения $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}}$ (табл. 5.3) для всех изученных шлаковых адсорбентов являются показателем эффективности адсорбционного метода и показывают возможность использования одноступенчатой схемы адсорбционной очистки промышленных сточных вод.

Таблица 5.3 – Удельный расход шлаков металлургических предприятий при одноступенчатой адсорбционной очистке сточных вод от МС при $C_0=10 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{к}}=0,05 \text{ мг/дм}^3$

Предприятие	a , мг/г	m , кг/м ³	$V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}}$
НЗФ	0,2	50	60
ПФНК	0,45	22	136
«АрселорМиттал Кривой Рог»	1,1	9	333

В таблице 5.4 показана зависимость удельного расхода адсорбента – металлургического шлака на очистку воды от *n*-нитроанилина.

Таблица 5.4 – Удельный расход шлакового адсорбента (металлургический шлак ПФНК) в зависимости от числа ступеней перекрестно-ступенчатой адсорбционной очистки сточной воды от *n*-нитроанилина [181]

Число ступеней	1		2		3		4			
Номер ступени	1	1	2	1	2	3	1	2	3	4
C_0 , мг/дм ³	10	10	2,4	10	2,4	0,6	10	2,4	1	0,5
C_k , мг/дм ³	0,25	2,4	0,25	2,4	0,6	0,25	2,4	1	0,5	0,25
a , мг/г	0,085	0,21	0,085	0,21	0,105	0,085	0,21	0,125	0,09	0,085
m , кг/м ³	114,7	36,2	25,3	36,2	17,1	4,12	36,2	11,2	5,6	2,94
Σm , кг/м ³	114,7	61,4		57,4			55,9			
$V_B : V_{адс.}$	26,2	48,8		52,6			53,8			

Остаточная концентрация *n*-нитроанилина в очищенной воде C_k по условиям использования в производстве принята равной 0,25 мг/дм³, исходная концентрация C_0 *n*-нитроанилина равна 10 мг/дм³. Исходя из данных таблицы 5.2 видно, что экономия удельного расхода шлакового адсорбента с увеличением числа ступеней адсорбции уменьшается. Замена одноступенчатой схемы очистки на двухступенчатую приводит к уменьшению расхода шлакового адсорбента на 46,5 %, введение третьей ступени приводит к уменьшению удельного расхода адсорбента лишь на 6,5 % по сравнению со второй ступенью. Четвертая ступень экономит адсорбент на 2,7 % по сравнению с предыдущей. Введение четвертой ступени неэкономично, так как затраты на создание нового оборудования превысят стоимость шлакового адсорбента. При введении трехступенчатой адсорбционной системы очистки сточных вод отношение $V_B : V_{адс.} \geq 50$.

Технологические схемы, включающие более трех ступеней адсорбционной очистки, целесообразны при величине изобарно-изотермического потенциала $-\Delta G \leq 20$ кДж/моль; при $20 < -\Delta G < 30$ кДж/моль действует трехступенчатая схема очистки вод; при $-\Delta G \geq 30$ кДж/моль введение третьей ступени очистки нецелесообразно [127]. Величины $-\Delta G$ при адсорбции молекул исследованных органических соединений шлаком на основе диопсида велики ($-\Delta G_{n\text{-нитроанилина}} = 31$ кДж/моль; $-\Delta G_{\text{органич. красителей}} = 29-33$ кДж/моль),

поэтому можно было бы ограничиться двумя ступенями очистки. Однако в технологических процессах многих предприятий в сточных водах одновременно присутствуют органические загрязнители различной природы: красители, ароматические соединения и т.д. В связи с этим рекомендован каскад из трех ступеней адсорбции.

Воспользовавшись тем, что отношение величин предельной величины адсорбции одного и того же вещества на двух шлаковых сорбентах равно отношению их адсорбционных объемов V_a , а константы адсорбционного равновесия на ряде шлаковых сорбентов одного порядка (таблица 4.3), можно пересчитать массу адсорбента, найденную для одного шлака, на массу другого шлака по соотношению [127]:

$$m_2 = m_1 \cdot a_{\infty 2} / a_{\infty 1}. \quad (5.8)$$

Выбор схемы очистки между перекрестно-ступенчатой и противоточно-ступенчатой определяется полнотой использования величины адсорбции шлака и отсутствием лишних расходов объема адсорбента [127]. Дешевизна и доступность шлаковых сорбентов позволяет выбрать более простую в практической реализации перекрестно-ступенчатую схему адсорбционной очистки. Схема ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от органических загрязнений с обеспечением цикла оборотного водоснабжения представлена на рис. 5.8.

Отвальный шлак производства ферросплавов из бункера 1 поступает в блок А подготовки и активации шлакового адсорбента первоначально на измельчение в конусной дробилке 3, затем последовательно – в валковой дробилке 5. Диспергированный шлак подвергается химической активации в резервуаре 7, в который из резервуара 9 поступает реагент-активатор 0,5 М раствор H_2SO_4 . Кислотный реагент может использоваться многократно для активации новых порций шлакового сорбента, поэтому предусмотрен его возврат в резервуар 9. После активации шлаковый сорбент поступает в блок Б

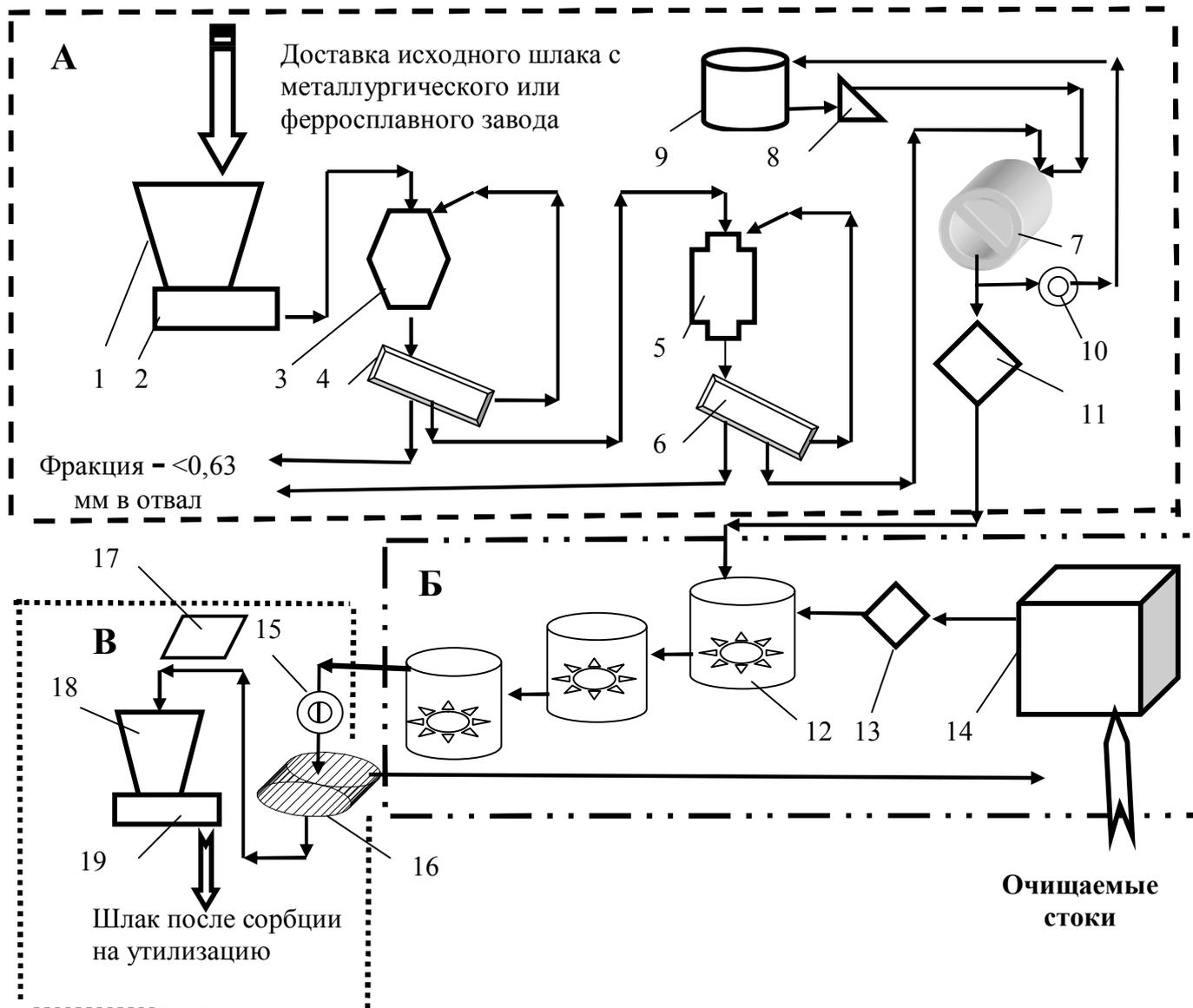


Рис. 5.8 – Аппаратурно-технологическая схема. Эмпликация основного оборудования: 1 – бункер исходного металлургического (ферросплавного) шлага (крупность 5-15 мм); 2 – питатель лопастной; 3 – дробилка конусная (фракция на выходе 0-5 мм); 4 – грохот трехситный; 5 – дробилка валковая (фракция на выходе 0-2,5 мм); 6 – грохот трехситный; 7 – реактор активатор исходного шлага; 8 – насос-дозатор; 9 – сборник серной кислоты; 10 – насос центробежный; 11 – дозатор весовой ленточный; 12 – каскад реакторов-адсорберов с мешалками; 13 – насос-дозатор; 14 – узел приема исходных стоков; 15 – насос шламовой; 16 – отстойник-сгуститель; 17 – разгрузочное устройство; 18 – бункер использованного шлага; 19 – питатель лопастной.

адсорбционной очистки сточных вод через дозатор 11 равными порциями в каскад реакторов-адсорберов 12 с мешалками. Из источника образования 14 сточные воды поступают в блок Б, последовательно подвергаясь адсорбционной очистке в адсорберах 12. В каждом адсорбере вода перемешивается со шлаком в течение времени, достаточном для того, чтобы остаточная концентрация вещества в растворе перед перемещением в следующий адсорбер была близка к равновесной. После окончания цикла в каждом адсорбере очищенная вода насосами перекачивается в последующий адсорбер. Оставшаяся суспензия шлака поступает на разделение в блок В в отстойник 16. Очищенные воды из блока Б и В сливаются вместе и поступают на исходное предприятие в технологический цикл.

Шлаковый сорбент после сорбции поступает на утилизацию в строительную отрасль. Отсутствие десорбции поглощенных веществ позволяет использовать его в качестве наполнителя бетонов и асфальтобетонов.

При выборе мешалочных адсорберов учтены наиболее эффективные параметры [182]. Для обеспечения процесса перемешивания шлакового сорбента в адсорбере целесообразно использование серийной мешалки УкрНИИХИММАШ.

Разработанный способ имеет следующие преимущества: отсутствие затрат на регенерацию адсорбента, вместо этого – экономически выгодная утилизация отработанного шлакового адсорбента в строительной отрасли как наполнителя бетонов, асфальтобетонов или шлакового щебня, решение экологических проблем промышленных регионов за счет использования отвальных шлаков металлургической отрасли. Способ адсорбционной очистки сточных вод защищен патентом [183].

5.6 Эколого-экономическая целесообразность адсорбционной очистки промышленной сточной воды сорбентом на основе металлургического шлака с обеспечением оборотного водоснабжения

5.6.1 Эколого-экономический эффект адсорбционной очистки промышленных сточных вод шлаковым сорбентом при оборотном водоснабжении. Расчет эколого-экономического эффекта при технологии адсорбционной очистки сточных вод от органических загрязнителей основан на учете технологических стадий процесса и цикла оборотного водоснабжения. Основными стадиями сорбционной очистки вод являются подготовка шлака: его измельчение и активация.

Расчет затрат на приобретение шлака для адсорбционной очистки сточной воды. При расходе шлака 60 кг/м^3 сточных вод, его минимальной насыпной массе 1300 кг/м^3 и стоимости шлака 40 грн/м^3 (с доставкой) для очистки 1 м^3 промышленных сточных вод потребуется затратить средства на приобретение шлака:

$$Z_{\text{шл.}} = 60 \cdot 40 / 1300 = 1,85 \text{ грн.}$$

Расчет энергетических затрат на измельчение шлака. Измельчение шлака проводится на двух видах дробилок.

Конусная дробилка имеет мощность 90 кВт , производительность 22 т/час . Таким образом, на дробление 60 кг шлака при стоимости электроэнергии $69,81 \text{ коп/кВт}$ без НДС будет затрачено:

$$Z_{\text{кон. др.}} = 60 \cdot 90 \cdot 69,81 / 22000 = 17,1 \text{ коп,}$$

с учетом НДС 20 %:

$$Z_{\text{кон. др.}} = 20,52 \text{ коп.}$$

Валковая дробилка имеет мощность 11 кВт , производительность $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. На дробление 60 кг шлака при стоимости электроэнергии $69,81 \text{ коп/кВт}$ без НДС будет затрачено:

$$Z_{\text{вал. др.}} = 60 \cdot 11 \cdot 69,81/13000 = 3,54 \text{ коп.},$$

с учетом НДС 20 %:

$$Z_{\text{вал. др.}} = 4,25 \text{ коп.}$$

Расчет затрат на подготовку шлакового адсорбента. Проведение разовой химической активации шлака проводится 0,5 М раствором H_2SO_4 при соотношении «шлак (кг) : раствор активатора (дм^3)» = 1 : 4. На активацию 60 кг шлака потребуется 240 дм^3 0,5 М раствора H_2SO_4 . При плотности концентрированной серной кислоты 1830 г/дм^3 и стоимости реактива квалификации «чда» $2,6 \text{ грн/дм}^3$ без НДС будет затрачено:

$$Z_{\text{кислота}} = 0,5 \cdot 98 \cdot 240 \cdot 2,6/1830 = 16,71 \text{ грн.},$$

с учетом НДС 20 %:

$$Z_{\text{кислота}} = 20,05 \text{ грн.}$$

Указанный объем кислоты может использоваться в последующих циклах активации новых порций адсорбента.

Суммарные затраты на адсорбционную очистку сточных вод.

Суммарные затраты для очистки первого 1 м^3 сточных вод составляют:

$$Z_{\text{сум. (1)}} = Z_{\text{шл.}} + Z_{\text{кон. др.}} + Z_{\text{вал. др.}} + Z_{\text{кислота}} = 1,85 + 0,2052 + 0,0425 + 20,05 = 22,15 \text{ грн/м}^3.$$

Затраты на очистку сточных вод после первого цикла не включают стоимости кислоты и равны:

$$Z_{\text{сум. (2)}} = 22,15 - 20,05 = 2,1 \text{ грн/м}^3.$$

Ежесуточно образующийся объем сточных вод на небольшом текстильном предприятии равен 30 м^3 . Для запуска циклов адсорбционной очистки сточных вод и обработки первого 1 м^3 сточной воды необходимы

затраты 22,15 грн, стоимость очистки оставшихся 29 м^3 составит $29 \cdot 2,1 = 60,9$ грн/сут.

Суммарные суточные затраты на очистку составляют:

$$Z_{\text{сум. сут.}} = 22,15 + 60,9 = 83,05 \text{ грн/сут.}$$

Предотвращение сброса отработанных сточных вод. Исходя из ежесуточно образующихся объемов сточной воды 30 м^3 , можно рассчитать стоимость сбрасываемой воды (8,63 грн – стоимость 1 м^3 воды на 2013 г.):

$$P_{\text{вода сут.}} = 30 \cdot 8,63 = 258,9 \text{ грн/сут.}$$

Расчет эколого-экономического эффекта при адсорбционной очистке сточных вод и обеспечении оборотного водоснабжения. Суточная экономия средств при использовании сорбционной очистки сточных вод равна:

$$E_{\text{сут.}} = P_{\text{вода сут.}} - Z_{\text{сум. сут.}} = 258,9 - 83,05 = 175,85 \text{ грн/сут.}$$

За год (260 рабочих дней) экономия составляет:

$$E_{\text{год}} = 260 \cdot 175,85 = 45721 \text{ грн/год.}$$

Экономия на расходе воды составляет 67,9 %.

5.6.2 Природоохранный эффект от загрязнения водоемов. Эколого-экономический годовой эффект от предотвращения ущерба природе (E) при сбросе сточных вод, загрязненных органическими красителями, составляет:

$$E = G \cdot S \cdot M_{\text{красителя}}, \quad (5.9)$$

где G – постоянный множитель, значение которого рекомендуется принимать равным 400 грн/усл. т при сбросе сточных вод в водоемы после 1985 г.;

S – коэффициент, значение которого варьирует для различных водохозяйственных участков. Для русла р. Северский Донец (Харьковская область) принимается значение равное 3,79.

При условии полного извлечения органических красителей из сточных вод с концентрацией красителей $C=0,01$ г/дм³ масса ежедневно утилизируемого красителя составляет:

$$M_{\text{сут.}} = 0,0003 \text{ т/сут.}$$

За год утилизируется красителя:

$$M_{\text{год.}} = 260 \cdot 0,0003 = 0,078 \text{ т/год.}$$

ПДК красителей лежат в интервале 0,003-0,5 мг/дм³ [184], тогда приведенная масса $M = \frac{M_{\text{год.}}}{\text{ПДК}}$ варьирует в пределах 0,156-26 усл. т/год.

Таким образом, годовой природоохранный эффект от загрязнения водоемов органическими красителями лежит в пределах:

$$\text{Э} = G \cdot S \cdot M = 400 \cdot 3,79 \cdot (0,156 \div 26) = 236,5-39416 \text{ грн/год.}$$

Выводы

– Разработаны методики определения сорбционных свойств металлургических шлаков и расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом на основе диопсида, позволяющие количественно описать процесс адсорбции, прогнозировать перспективы использования шлаков в сорбционных технологиях и протекание сорбционной очистки промышленных сточных вод в реальных условиях в широком интервале параметров процесса.

– Предложен способ получения шлакового адсорбента при переработке промышленных отходов, содержащих минерал группы пироксенов (диопсид). Способ обеспечивает повышение величины адсорбции за счет химической активации поверхности шлаковых частиц и увеличение эффективности очистки сточных вод от органических соединений. Адсорбционная очистка вод с помощью шлакового адсорбента внедрена на стадии локальной очистки сточных вод в НП ООО «МАТЭКО» и ООО НПП «Ноосфера» и используется в

системе водоподготовки и водоотведения ООО «ПФК» (пгт. Побужское) и на объекте «Водоснабжение г. Бердянска из Каховского магистрального канала».

– Разработан способ противоточно-ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от ПАВ в области высоких концентраций периодического действия с использованием шлакового сорбента при потоке жидкости через адсорбер-смеситель 1,7-2,5 м³/ч.

– Экспериментально обоснован способ перекрестно-ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от органических загрязнений. Эколого-экономический эффект при очистке промышленных сточных вод с помощью шлаковых сорбентов доказал эколого-экономическую целесообразность данной сорбционной технологии. Экономия на расходе воды составляет 67,9 %.

– Развито прикладное направление по использованию металлургических шлаков как адсорбентов органических загрязнений промышленных сточных вод. Ресурсосберегающие разработки позволяют одновременно решить экологические проблемы предприятий различных отраслей промышленности: металлургических комбинатов – за счет утилизации шлаков, и предприятий, в технологических процессах которых образуются сточные воды, содержащие органические соединения различных классов, за счет минимизации стоков. Обеспечен цикл оборотного водоснабжения. Рекомендуется экономически выгодная утилизация шлаковых адсорбентов после сорбции в строительной отрасли как наполнителей бетонов, асфальтобетонов или шлаковых щебней.

ВЫВОДЫ

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная задача сорбционной очистки промышленных сточных вод при использовании металлургических шлаков как сорбентов путём объединения экологических аспектов уменьшения количества стоков при создании цикла оборотного водоснабжения и утилизации металлургических шлаков при обеспечении экологической безопасности.

1. Обоснованы критерии экологически безопасного использования металлургических шлаков ПФНК, НЗФ и «АрселорМиттал» в производстве сорбентов. На основании разработанной методики научных исследований сорбционных свойств металлургических шлаков проведены исследования и сформулированы принципы определения химической и сорбционной активности соединений, входящих в состав металлургических шлаков. Показано варьирование элементного, оксидного и минералогического составов во фракциях металлургических шлаков. Определена принадлежность шлаков к I классу радиационной опасности и III классу опасности промышленных отходов.

2. Определены условия адсорбции изученными шлаками на основе минерала диопсида органических красителей, ароматических соединений и ПАВ при отсутствии десорбции поглощенных сорбатов. Выявлен режим кислотной активации шлаков. Установлена корреляция между природой активизирующего агента и факторами, повышающими эффективность сорбционной очистки промышленных сточных вод: числом адсорбированных центров – OH и Si–OH, зарядом поверхности шлаковых частиц и образованием аморфных соединений. Определена зависимость количественных показателей адсорбции от pH раствора сорбатов. Установлен интервал pH жидкой фазы для повышения эффективности адсорбции.

3. Доказано, что для большинства изученных органических соединений мономолекулярная адсорбция шлаками имеет физическую природу. Смена

порядка процесса сорбции во времени связана с реализацией двух механизмов: электростатического взаимодействия диссоциированных функциональных групп адсорбента и ионов сорбата (второй порядок процесса), после полного связывания функциональных групп протекания на свободной поверхности шлака преобладающего процесса – ван-дер-ваальсовской адсорбции (первый порядок). Доказано изменение порядка адсорбции во времени и в зависимости от соотношения «сорбат : адсорбент». Впервые подтверждена адсорбция АПАВ шлаковым сорбентом кислотного характера. Показано, что эффективность адсорбции ПАВ повышается в результате образования полимолекулярного слоя ассоциатов на поверхности шлаковых частиц при адсорбции из растворов широкого интервала концентраций ПАВ.

4. Рассчитаны уравнения, количественно описывающие адсорбцию: уравнения Фрейндлиха в области низких концентраций сорбатов и уравнения Ленгмюра – по всей концентрационной области растворов сорбатов. Для прогнозирования эффективности адсорбционной очистки промышленных сточных вод шлаковыми сорбентами в производственных условиях разработана и внедрена методика расчета показателей процесса в широких интервалах его параметров, основанная на достоверных уравнениях регрессии.

5. Разработаны способы перекрестно-ступенчатой и противоточно-ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от органических загрязнителей шлаковым сорбентом на основе минерала диоксида. Доказана эколого-экономическая целесообразность адсорбционной очистки промышленных сточных вод предложенными методами с обеспечением цикла оборотного водоснабжения. Эколого-экономический эффект при технологии адсорбционной очистки промышленных сточных вод составляет 45721 грн/год при экономии на расходе воды 67,9 % при суточном образовании на предприятии 30 м³ сточных вод.

6. Технические разработки получения шлакового адсорбента путем химической активации и адсорбционной очистки сточных вод внедрены в НП ООО «МАТЭКО», на ООО НПП «Ноосфера» и используются в системе

водоподготовки и водоотведения ООО «ПФК» (пгт. Побужское) и на объекте «Водоснабжение г. Бердянска из Каховского магистрального канала», что позволило получить максимальный общий природоохранный экономический эффект в размере 39400 грн/год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляшко И. И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами / И. И. Ляшко // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 188-193.
2. Амитан В. Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением / В. Н. Амитан, Н. Н. Потапова // Менеджер. Вестник ДонГАУ. – 2002. – С. 115-120.
3. Касимов А. М. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами: учеб. пособие / А. М. Касимов, В. Т. Семенов, Н. Г. Щербань, В. В. Мясоедов. – Харьков: ХНАГХ, 2008. – 510 с.
4. Касимов А. М. Утилизация цинкосодержащих шламов газоочисток доменного и сталеплавильного производства / Касимов А. М., Леонова О. Е., Коваленко А. М. [и др.] // Материалы III междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 7-8 февр., 2006., г. Харьков. – Харьков, 2006. – С. 125-127.
5. Касимов А. М. Шламонакопители металлургических заводов – техногенная минерально-сырьевая база тяжелых металлов (Zn, Pb, Fe) / А. М. Касимов // Металлургия-Интехэко. Инновационные технологии и экология: сб. докл. Междунар. конф. – М., 2008. – С. 57-60.
6. Касимов А. М. Изучение основных свойств экологически опасных отвалов Металлургических заводов / А. М. Касимов, А. А. Романовский // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 47. – С. 9-13.
7. Касиков А. Г. Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков // Инженерная экология. – 2002. – № 4. – С. 52-60.

8. Гофенберг И. В. Использование шлаков ферросплавных производств для сорбционной очистки сточных вод / И. В. Гофенберг, Л. Е. Ситчихина // Цветные металлы. – 1984. – № 5. – С. 40-42.

9. Касиков А. Г. Использование промышленных отходов в процессах очистки сточных вод / А. Г. Касиков // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 207-213.

10. Касиков А. Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства / А. Г. Касиков // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28-36.

11. Лупандина Н. С. Загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов и возможные пути очистки стоков / Н. С. Лупандина, С. В. Свергузова // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 204-206.

12. Kangho-Veong, An Kwang-Guk, Kim Dong-Su. Utilization of steel slags as adsorbent of ionic lead in wastewater // J. Environ. Sci. and Health. A. – 2004. – Vol. 39, N 11-12. – P. 3015-3028.

13. Свергузова С. В. Очистка хромсодержащих сточных вод с помощью модифицированной пыли сталеплавильных печей / С. В. Свергузова, Л. А. Порожнюк // Экология и промышленность России. – 1999. – С. 17-19.

14. Барышева Н. М. Новые неорганические сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов. Разработка технологии синтеза из металлургических отходов / Н. М. Барышева, Е. В. Поляков, Г. П. Швейкин, Г. Г. Михайлов, И. Ю. Пашкеев // 6-я Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов". – Харьков, 2009. – С. 57-61.

15. Зосин А. П. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Я. Б. Кошкина, Т. Ф. Мартынова. – Апатиты, 1991. – 113 с.
16. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей / М. М. Дубинин // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: Изд-во Московского университета, 1957. – С. 9-33.
17. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
18. Srinivasan K. Studies on chromium removal by rice husk carbon / K. Srinivasan, N. Balasubramanian, T.V. Ramakrishnan // Ind. J. Environ. Health. – 1998. – Vol. 30. – P. 376-387.
19. Alaerts G. J. Use of coconut shell based activated carbon for chromium (VI) removal / G. J. Alaerts, V. Jitjaturant, P. Kelderman // Water Sci. Technol. – 1989. – Vol. 21. – P. 1701-1704.
20. Chand S. Removal of hexavalent chromium from wastewater by adsorption / S. Chand, V. K. Agarwal, C. Pavankumar // Ind. J. Environ. Health. – 1994. – Vol. 36, № 3. – P. 151-158.
21. Rawat N. S., Singh D. Removal of chromium (VI) on bituminous coal / N. S. Rawat, D. Singh // Asian Environ. – 1992. – Vol. 14. – P. 30-41.
22. Sharma D. C. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat / D. C. Sharma, C. F. Forster // Water Res. – 1993. – Vol. 27, № 7. – P. 1201-1208.
23. Raji C. Preparation and metalladsorption properties of the polyacrylamidegrafted sawdust having carboxylate functional group / C. Raji, T.S. Anirudhan // Ind. J. Chem. Technol. – 1996. – Vol. 3. – P. 345-350.
24. Bhatnagar A. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water / A. Bhatnagar, A. K. Jain // J. Coll. Interface Sci. – 2005. – Vol. 281, Iss. 1. – P. 49-55.

25. Картель Н. Т. Получение и исследование углеродного адсорбента из полиэтилентерефталата / Н. Т. Картель, Н. В. Герасименко, Н. Н. Цыба и др. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1711-1713.

26. Fernandez-Morales I. PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization / I. Fernandez-Morales, M. C. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 80. – P. 107-115.

27. Сыч Н. В. Оценка пригодности активных углей из ПЭТ для извлечения тяжелых металлов при техногенном попадании их в окружающую среду / Н. В. Сыч, К. Згоба, С. И. Трофименко и др. // Сборник научных трудов XVI международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 551-559.

28. Lyubchik S. I. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes / S. I. Lyubchik, A. I. Lyubchik, O. L. Galushko et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – Vol. 242, № 1-3. – P. 151-158.

29. Гордиенко А. И. Приоритетные направления использования углеродных сорбентов в Украине / А. И. Гордиенко // Сборник научных трудов XVI международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 126-131.

30. Штейнберг Э. А. Производство углеродных сорбентов как одно из направлений развития коксохимической промышленности / Э. А. Штейнберг // Кокс и химия. – 1994. – № 12. – С. 20-26.

31. Свергузова С. В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Наука – производству. – 2001. – № 3. – С. 13-17.

32. Василенко Т. А. Использование шлака ОЭМК для очистки сточных вод / Т. А. Василенко, Л. А. Порожнюк, С. В. Свергузова // Экология ЦЧО РФ. № 2. – 1999. (3). – С. 108-112.

33. Кирюшина Н. Ю. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью шлака ОЭМК / Н. Ю. Кирюшина, Г. И. Тарасова, С. В. Свергузова // Материалы V Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых и студентов «Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов. – Х., 2010. – С. 23-25.

34. Свергузова С. В. Очистка сточных вод от азота аммонийного / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Сборник научных статей XII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2004. – С. 166.

35. Свергузова С. В. Использование шлаков после очистки сточных вод / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 54.

36. Свергузова С. В. Возможность использования электросталеплавильных шлаков в водоочистке / С. В. Свергузова // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 55.

37. Lopez F. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product / F. A. Lopez, M. I. Martin, C. Perez // Water Res. – 2003. – Vol. 37, N. 167. – P. 3883-3890.

38. Чантурия В. А. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами /

В. А. Чантурия, В. Н. Калмыков, И. В. Шадрунова и др. // СО РАН. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2004. – № 6. – С. 92-97.

39. Кинле Х. Активные угли их промышленное применение / Х. Кинле, Е. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

40. Приймак Т. И. Равновесие и термодинамика сорбции никеля на натриевом шлакосиликатном сорбенте / Т. И. Приймак, А. П. Зосин, Н. В. Куценко, О. И. Лукьянова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 172-181.

41. Приймак Т. И. О природе натриевого шлакосиликатного сорбента / Т. И. Приймак, А. П. Зосин, Н. В. Куценко, О. И. Лукьянова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 181-186.

42. Зосин А. П. О сорбционных свойствах шлакосиликата / А. П. Зосин, Б. И. Гуревич, И. Б. Милованова // Химия и технология силикатных материалов. – Л.: Наука, 1971. – С. 100-105.

43. Приймак Т. И. Использование магнезиально-железистых шлаков сухой грануляции для производства шлакосиликатных сорбентов / Т. И. Приймак, В. В. Тимашев, В. И. Черкесова и др. // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1982. – С. 105-108.

44. Зосин А. П. 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, В. А. Маслбоев // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 502-505.

45. Зосин А. П. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Х. Б. Авсарагов // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 506-511.

46. Зосин А. П. Синтез и применение адсорбционно-активных материалов на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 70-74.

47. Челядин Л. І. Дослідження очистки стічної води через техногенний матеріал / Л. І. Челядин, В. Л. Челядин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 47-50.

48. Зосин А. П. МЖС-сорбенты для очистки технологических стоков жидких радиоактивных отходов с последующей иммобилизацией / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Материалы (тезисы докладов) пятой Международной научно-практической конференции «Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов». Часть I. – Днепропетровск, 06-09.10.2009. – С. 149-150.

49. Зосин А. П. Технические адсорбенты на основе отходов обогащения апатит-нефелиновых руд для решения задач комплексной переработки сложных по минеральному составу руд / А. П. Зосин, В. К. Самохвалов, В. А. Маслобоев, В. А. Григорьев // Материалы II международной научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». – Петрозаводск, 2005. – С. 73-75.

50. Зосин А. П. Адсорбционно-активные материалы на основе твердеющих минеральных дисперсий в управлении движением отходами переработки горнорудного сырья / А. П. Зосин, Т. И. Приймак. – Апатиты, 1999. – 249 с.

51. Давтян М. Л. Железосодержащий шлам как твердое основание для нейтрализации кислых растворов и осаждения малорастворимых гидроксидов / М. Л. Давтян, В. Н. Волков, Б. И. Лобов // Цветные металлы. – 2001. – № 11. – С. 28-32.

52. Касиков А. Г. Использование отходов медно-никелевого производства для получения коллекторов цветных и благородных металлов / А. Г. Касиков // Материалы научно-практической конференции «Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения». – С.-П., 2003. – С. 38-40.

53. Климов Е. С. Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е. С. Климов, В. В. Семенов // Перспективные материалы. – 2003. – № 5. – С. 66-69.

54. Зильберман М. В. Гранулирование ферроцианидных сорбентов с полимерным связующим / М. В. Зильберман, Е. А. Тиньгаева // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Перспективные химические технологии и материалы». – Пермь, 1997. – С. 22-23.

55. Тиньгаева Е. А. Гальваношламы – сырье для получения неорганических ионообменных материалов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман // Экология и промышленность России. – 2005. – № 11. – С. 17-18.

56. Бутенко Э. О. Термические исследования слоистых двойных гидроксидов / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин, Е. В. Капустина // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 346-349.

57. Лупейко Т. Г. Глубокая очистка водных растворов от хрома(III) техногенным карбонатсодержащим отходом / Т. Г. Лупейко, М. О. Горбунова, Е. М. Баян // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 10. – С. 1648-1650.

58. Баян Е. М. Осаждение ряда тяжелых металлов из водных растворов карбонатсодержащим техногенным отходом / Е. М. Баян // Автореферат диссертации канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2004. – 19 с.

59. Герасимова Л. Г. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л. Г. Герасимова,

А. И. Николаев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 34-43.

60. Галич С. А. О возможности использования шлаков Змиевской ТЭС для фильтров водоподготовки / С. А. Галич // Сборник научных трудов XVIII международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Бердянск, 2010. – С. 88-94.

61. Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск, 2000. – 84 с.

62. Шабловский В. О. Исследование свойств сорбентов ЦМП и ЦБФ, полученных из отходов ПО «Полимир» / В. О. Шабловский, В. Ф. Тикавый, А. Ф. Полуян // Тезисы докладов IV международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов». – Гродно, 2000. – С. 132-133.

63. Романенков В. Е. Синтез блочных высокопористых носителей и адсорбентов из порошкообразных компонентов / В. Е. Романенков, Е. В. Болотникова, А. И. Ратько, Д. И. Клевченя // Тезисы докладов IV международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов». – Гродно, 2000. – С. 163.

64. Цыбуляк О. Н. Использование углеродных волокон для очистки никель- и хромсодержащих сточных вод / О. Н. Цыбуляк, Ю. С. Введенская, Л. М. Смоленская // Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» // КАЗАНТИП-ЭКО-2011, 6-10 июня 2011 г, г. Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т. 3. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: <НТМТ> – 2011. – С. 244-245.

65. Остапчук В. В. Исследование сорбционной способности титаносодержащих соединений, полученных из отходов производства / В. В. Остапчук, М. А. Барсукова, О. Ю. Мараховская // Збірник тез доповідей I

Міжнародної науково-технічної конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво», 7-9 листопада 2012 р., м. Шостка. – Суми: Сумський державний університет, 2012. – С. 63.

66. Ларина Л. Н. Изучение возможности использования сорбента СКН для очистки воды / Л. Н. Ларина, Т. А. Юрмазова // Материалы научно-практической конференции «Химия и химические технологии на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т. 1. – С. 213-216.

67. Благодырёва А. М. Оценка эффективности применения термически модифицированного дефеката для очистки сточных вод от нефтепродуктов, и объяснение механизма процесса водоочистки / А. М. Благодырёва // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 333-334.

68. Приймак Т. И. Адсорбция органических соединений и паров воды на натриевом шлакосиликатном сорбенте / Т. И. Приймак, А. П. Зосин, Н. В. Куценко, В. П. Маковчук // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 186-190.

69. Панасюгин А. С. Ресурсосбережение в процессах очистки воды от нефтепродуктов / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева, А. Е. Цветков // Тезисы докладов IV международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов». – Гродно, 2000. – С. 129-130.

70. Бутенко Э. О. Сорбционное удаление фенолов из сточных вод слоистыми двойными гидроксидами / Э. О. Бутенко, R. Guegan, А. Е. Капустин // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 341-345.

71. Введенская Ю. С. Использование керамзитовой пыли для очистки сточных вод / Ю. С. Введенская, О. Н. Цыбуляк, Л. М. Смоленская // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 331-332.

72. Смоленская Л. М. Адсорбция Конго красным минеральными волокнами / Л. М. Смоленская, М. М. Латыпова, Е. А. Пендюрин // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 339-340.

73. Отмахов В. И. Технологическая линия по производству полимерного волокнистого сорбента для очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов / В. И. Отмахов, Д. А. Филоненко, Г. Г. Волокитин и др. // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 74-77.

74. Татаринцева Е. А. Вспененный сорбционный материал из вторичного ПЭТ / Е. А. Татаринцева, А. В. Карпенко, А. В. Ильина // Материалы V Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых и студентов «Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов». – Х., 2010. – С. 388-390.

75. Попова Н. В. О возможности применения карбамидформальдегидных материалов для ликвидации проливов нефтепродуктов / Н. В. Попова, А. В. Булавин // IV Международная научная конференция студентов и аспирантов "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов". – ДонНТУ, 2005, 12-14 апреля. – С. 139-140.

76. Месяц С. П. Технология очистки водоемов от нефтяного загрязнения с использованием биоактивированного Версойла / С. П. Месяц, Л. А. Кириллова, Л. Н. Едигарева // Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых и освоения подземного пространства Северо-Запада России. Материалы

Международной научной конференции, посв. 275-летию образования РАН, 23-25 марта 1999 г., Апатиты. Ч. 3. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2001. – С. 155-162.

77. Месяц С. П. Изучение и оптимизация физико-химических свойств модифицированных вермикулитовых сорбентов для многокомпонентной очистки технологических и сточных вод / С. П. Месяц, С. П. Остапенко // Проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов Кольского региона и использование подземного пространства для захоронения отходов. – Апатиты, КНЦ РАН, 1999. – С. 100-106.

78. Мельников Н. Н. Исследование и разработка эффективных методов снижения техногенных загрязнений природной среды / Н. Н. Мельников, С. П. Месяц, С. П. Остапенко и др. // Научные основы повышения технического уровня комплексного освоения минеральных ресурсов и подземного пространства северо-запада России. – Апатиты, КНЦ РАН, 1997. – С. 156-161.

79. Зосин А. П. «С-верад» – минеральный сорбент, применяемый для ликвидации разливов нефтепродуктов, очистки промышленных и бытовых стоков / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, Т. Г. Губкина // Материалы (тезисы докладов) пятой Международной научно-практической конференции «Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов». Ч. I. – Днепропетровск, 2009. – С. 91-93.

80. Огенко В. М. Композиты для сорбции нефтепродуктов / В. М. Огенко, Л. В. Дубровина, Л. С. Лысюк, С. Я. Обловатная // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 58-62.

81. ДСанПіН 2.27.029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. Затверджені МОЗ УКРАЇНИ 01.07.1999.

82. Баринов А. Ячеистые и легкие бетоны из отходов промышленности и изделия на их основе / А. Баринов, Р. Бородицкая, Б. Данилов, В. Попов. – К.: Будівельник, 1978. – 152 с.

83. Королева С. А. Утилизация депонированных осадков сточных вод в производстве заполнителя третьего тысячелетия / С. А. Королева // Тезисы

докладов IV международного конгресса «Вода: экология и технология». – М., 2000. – С. 522.

84. Тимофеева С. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. Тимофеева, А. Барасов и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 68-71.

85. Лисицкая И. Н. Утилизация отходов гальванического производства / И. Н. Лисицкая // Водоснабжение и санитарная техника. – 1991. – № 10. – С. 6-7.

86. Куприенко П. И. Коллоидно-химические аспекты применения глинистых минералов в технологии очистки сточных вод / П. И. Куприенко, Ю. В. Нижник // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» / УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 36-43.

87. Дрозд Г. Я. Отходы водоочистки как сырьевая база для строительной индустрии / Г. Я. Дрозд, Р. В. Бреус, Л. Я. Шевченко // Сборник научных статей XIV международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2006. – С. 269-275.

88. Свергузова Ж. А. Проблема утилизации отработанных сорбентов водоочистки / Ж. А. Свергузова, А. М. Благадырёва, С. В. Свергузова // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 565-566.

89. Бутенко Э. О. Сорбционное удаление токсичных соединений из промышленных сточных вод при помощи слоистых двойных гидроксидов / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин. // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сборник

трудов XVIII Международной научно-практической конференции Т. 2. УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: «НТМТ», 2010. – 552 с.

90. Men Y. Adsorption/desorption studies on nanocrystalline alumina surfaces / Y. Men, N. Gnaser, C. Ziegler // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003: 357: 912-916.

91. Стемпковская Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ряда органических и неорганических примесей / Л. А. Стемпковская // *Исследования в области промышленного применения сорбентов*. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 127-134.

92. Волков Б. В. Очистка сточных вод производства капролактама от бензола и нитроциклогексана адсорбцией на активированном угле / Б. В. Волков, Р. Ф. Ковпакова, А. Е. Аленченкова, Л. А. Мартыненко // *Исследования в области промышленного применения сорбентов*. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 140-143.

93. Волков Б. В. Очистка сточных вод производства терефталевой кислоты от нитротерефталевой кислоты адсорбцией активированным углем / Б. В. Волков, Ю. А. Вахрушев, Л. А. Мартыненко // *Исследования в области промышленного применения сорбентов*. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 144-146.

94. Клименко Н. А. Сочетание биорегенерации активных углей с другими методами регенерации / Н. А. Клименко, Л. А. Савчина, И. П. Козятник // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2008. – № 2. – С. 51-55.

95. Бехер Р. М. Очистка сточных вод от органических соединений сорбционным методом / Р. М. Бехер // *Исследования в области промышленного применения сорбентов*. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 147-149.

96. Клименко Н. А. Восстановление сорбционной емкости активированного угля в процессе окислительной каталитической регенерации / Н. А. Клименко, Л. А. Савчина, И. П. Козятник // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2006. – № 2. – С. 29-35.

97. Трубникова Л. В. Локальная схема извлечения металлов с доочисткой гальванических стоков с использованием глинистого адсорбента / Л. В. Трубникова, Б. И. Байрачный, Д. Л. Донской // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 6. – С. 47-51.

98. Болдырев А. С. Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А. С. Болдырев, В. И. Добужинский, Я. А. Рекитар. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.

99. Кульский Л. А. Адсорбционная дезодорация питьевой воды / Л. А. Кульский, Е. М. Калинийчук, А. Н. Барановская // В сб. «Исследования в области промышленного применения сорбентов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 115-120.

100. Бокий Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. Т. 1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.

101. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. www.ICDD.com

102. 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) Summer 1998.

103. Хоботова Э. Б. Изучение условий активации шлакового сорбента / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки, 2009. – Вип. 2. – С. 400-406.

104. Bruno E. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join / E. Bruno, S. Carbonin, G. Molin // TMPM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – Vol. 29. – P. 223-240.

105. Хоботова Э. Б. Исследование сорбционных свойств шлаков ферроникелевого производства / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Экология и промышленность. – 2009. – № 4. – С. 68-72.

106. Даценко В. В. Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / В. В. Даценко, И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер – Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14. – С. 132-142.

107. Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В. В. Лапин // Труды института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 296 с.

108. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

109. Грайворонская И. В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава / И. В. Грайворонская // Экология и промышленность. – 2010. – № 3. – С. 46-52.

110. Обеспечение экологической безопасности при использовании металлургических шлаков в качестве сорбентов в технологиях очистки вод: монография / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская. – Харьков: ХНАДУ, 2013. – 204 с.

111. Troitzsch U. Crystal structural changes in titanite along the join (TiO)-(AlF) / U. Troitzsch, D. J. Ellis, J. Thompson, J. Fitz-Gerald // European Journal of Mineralogy. – 1999. – Vol. 11. – P. 955-965.

112. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко // Наукова думка: – Киев, 1970. Часть 1. – С. 26.

113. Shoemaker B. Crystal structure and superstructure of the k phase, $Mn_{77}Fe_4Si_{19}$ / B. Shoemaker, D. Shoemaker // Acta Crystallogr. – 1977. – Vol. 33. – P. 743-754.

114. Wood I. G. Thermal expansion and crystal structure of cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction / I. G. Wood, L. Vocadlo, K. S. Knight, D. P. Dobson, W. G. Marshall, G. D. Price, J. Brodholt // Journal of Applied Crystallography. – 2004. – Vol. 37. – P. 82-90.

115. Karen P. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 and Mn_7C_3 / P. Karen, H. Fjellvag, A.

Kjekshus, A. F. Andresen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1991. – Vol. 45. – P. 549-557.

116. Spinat P. Structure de Mn_5SiC / P. Spinat, R. Fruchart, M. Kabbani, P. Herpin / *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*. – 1970. – Vol. 93. – P. 171-184.

117. Keller-Besrest F. Structural aspects of the alpha transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase / F. Keller-Besrest, G. Collin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – Vol. 84. – P. 194-210.

118. Грайворонская И. В. Способ получения сорбента для очистки сточных вод на основе металлургического шлака / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // *Экология – образование, наука, промышленность и здоровье: сб. докладов IV Междунар. научно-практич. конф. Ч. 1.* – Белгород, 15-18 ноября 2011. – С. 32-35.

119. Радиационно-химическое обоснование использования твёрдых промышленных отходов в качестве технических материалов: монография / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, И. В. Грайворонская, Ю. С. Калмыкова. – Х.: ХНАДУ, 2011. – 256 с.

120. Хоботова Э. Б. Использование отходов металлургических производств в качестве шлаковых сорбентов для очистки сточных вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // *Екологія. Людина. Суспільство: зб. тез доповідей XIV Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених.* – Київ, 2011. – С. 122-123.

121. Сермягина К. Н. Получение гранулированного вермикулита, используемого в качестве сорбента // К. Н. Сермягина, А. Д. Караван, А. Н. Маслова // В кн.: *Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов.* – Л.: Наука, 1977. – С. 159-168.

122. Jahanshahi S. Recent developments in physico-chemical characterization and modeling of ferroalloys slag systems / S. Jahanshahi, S. Sun, L. Zhang // *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2004. – N 10. – P. 529-540.

123. Резниченко П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / П. Т. Резниченко, А. П. Чехов. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.
124. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
125. Лазаренко Е. К. Курс минералогии / Е. К. Лазаренко. – К.: Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. – 687 с.
126. Hegmon R. R. The polishing resistance of selected slag aggregates / R. R. Hegmon, P. F. Ryan // National Slag Assotiation. Rep. No. S37, 2009. – 10 p.
127. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
128. Методичні вказівки до лабораторної роботи «Визначення питомої поверхні методом повітропроникності» з курсу «Основи технології тугоплавких неметалічних силікатних матеріалів» для студентів спеціальності 7.091606 усіх форм навчання / Упорядники В. В. Тараненкова, О. М. Проскурня, Г. М. Шабанова. – Харків: ХДПУ, 1998. – 14 с.
129. Гоулдстейн Д. Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М.: Мир, 1978 – С. 352-398.
130. Vagin V. V. Cast blocks of ferroalloy production slags // V. V. Vagin, V. V. Ermakov, V. V. Kileso, V. A. Nevedomskii // All-Union Scientific-Research Institute for Mechanization in Ferrous Metallurgy. Nikopol' Ferroalloy Plant. – 1984. – N 8. – P. 29-30.
131. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений. – К., 1998. – 159 с.
132. Хоботова Э. Б. Ферроникелевые шлаки как сорбенты при очистке сточных вод // Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Людина та довкілля. Проблеми неоекології – 2011. – № 1-2. – С. 125-130.
133. Крисюк Э. М. Радиационный фон помещений / Э. М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.

134. Хоботова Э. Б. Методы исследования шлаков ферроникелевого производства и изучение их сорбционных свойств // Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, А. В. Соколова // Проблемы природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів: мат. V міжнар. наук.-практ. конф. (м. Дніпропетровськ) Ч. 1. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 85-87.

135. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. – 511 с.

136. СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.

137. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

138. Khobotova E. Sorptive features of FeNi alloy production slag / E. Khobotova, I. Grayvoronskaya // Nauka i Studia. – Przemysl, 2012. – № 7(52). – S. 45-53.

139. Руководство по анализу отходов „SW-846: Solid Waste Test Methods” US EPA: 4.2.1 EXTRACTIONS AND PREPARATIONS Method 3510C SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION; 4.3.2 GAS CHROMATOGRAPHIC/MASS SPECTROMETRIC METHODS Method 8270C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

140. МУК 4.1.1207-03 «Газохроматографическое определение анилина, нитробензола, *m*-нитрохлорбензола и *m*-толуидина в воде».

141. Хоботова Э. Б. Исследование сорбционных характеристик шлаков производства ферроникеля / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Проблемы охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Збірник наукових праць Укр НДІЕП. – Харків: ВД "Райдер". – 2010. – Вип. XXXII. – С. 211-217.

142. Грайворонская И. В. Повышение эффективности сорбционной активности ферроникелевых шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова, В.

В. Даценко, О. И. Юрченко, В. Н. Баумер // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 895. Хімія. – Вип. 18 (41). – С. 256-259.

143. Маковчук В. П. О влиянии состояния поверхности слоистых алюмосиликатов на сорбцию органических веществ из растворов / В. П. Маковчук, К. Н. Сермягина, А. Д. Караван и др. // Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 150-159.

144. Грайворонская И. В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава / И. В. Грайворонская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. трудов XVIII Междунар. научно-практ. конф. (7-11 июня 2010 г., г. Щелкино, АР Крым): в 2 т. Т. 2. / Укр ГНТЦ "Энергосталь". – Харьков: "НТМТ", 2010. – С. 507-515.

145. Латыпова М. М. Исследование возможности использования СВЧ-модифицированной глины для очистки окрашенных сточных вод / М. М. Латыпова, Л. М. Смоленская, Е. А. Пендюрин // Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». – Харьков, 2009. – Т. 2. – С. 350-352.

146. Хоботова Э. Б. Оценка возможности использования шлака при производстве ферроникеля для очистки сточных вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 443-450.

147. Грайворонская И. В. Металлургические шлаки как сорбенты / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Человек – Природа – Общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. Вып. 5. – Симферополь: НИЦ КИПУ, 2012. – С. 57-59.

148. Хоботова Э. Б. Шлаковый сорбент как экологическая составляющая стадии сорбционной очистки вод замкнутых циклов водопотребления / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Global problems of the state, reproduction and

use of natural resources of the planet Earth: Materials digest of the XXVIII International Research and Practice Conference and the II stage of Championship in research analytics in biological, veterinary and agricultured sciences, Earth sciences. – London, 13-18 July, 2012. – P. 80-84.

149. Грайворонская И. Повышение эффективности адсорбции – повышение экологической безопасности производственных процессов / И. Грайворонская, Э. Хоботова, В. Даценко, И. Марченко, В. Медникова, А. Бородкина // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Сер.: Екологія. – Харків, 2011. – № 944, Вип. 6. – С. 98-103.

150. Хоботова Э. Б. Поверхностные адсорбционные центры шлаковых сорбентов / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Наукові праці ДонНТУ. Серія "Хімія і хімічна технологія". – 2013. – Вип. 1 (20). – С. 140-147.

151. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.

152. Лазарев А. Н. Колебательные спектры сложных окислов / А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев // Силикаты и их аналоги. – Л., 1975. – 296 с.

153. Стороженко П. А. Синтез алюмоксансилоксанов и высокочистых алюмосиликатов на их основе / П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 210-214.

154. Хоботова Э. Б. Сорбционные свойства металлургических шлаков / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 1. – С. 53-58.

155. Грайворонская И. В. Эколого-химическая оценка сорбционных свойств металлургических шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Экология и промышленность России. – 2012. – С. 31-35.

156. Хоботова Э. Б. Кинетические характеристики процесса сорбции на шлаковом сорбенте / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, О. И. Юрченко // Вісник національного технічного університету "ХПІ". Тематичний

выпуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХП». – 2010. – № 52. – С. 36-45.

157. Грайворонская И. В. Кинетические характеристики процесса адсорбции на шлаковом сорбенте / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды: сб. трудов II Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов. (27-28 марта 2013 г., г. Харьков). ГП "УкрНТУ "Энергосталь"". – Х.: НТМТ, 2013. – С. 448-453.

158. Хоботова Э. Б. Изменение величины адсорбции металлургического шлака в зависимости от кислотности раствора сорбата / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Сучасні проблеми біології, екології та хімії: зб. матеріалів III Міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 25-річчю біологічного факультету – м. Запоріжжя, 11-13 травня 2012 р. – С. 509-511.

159. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

160. Хоботова Э. Б. Адсорбция ароматических соединений металлургическим шлаком / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, А. С. Власенко // Вода: химия и экология. – 2013. – № 4. – С. 71-76.

161. Грайворонская И. В. Металлургический шлак как адсорбент ароматических соединений / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції за участю молодих науковців "Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів". – Х., 17-19 жовтня 2012. – С. 125-127.

162. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Книга II. – М.: Химия, 1974. – 744 с.

163. Ровинская Т. М. Оптимальные условия адсорбции ароматических соединений из промышленных сточных вод / Т. М. Ровинская // В кн.: Исследования в области промышленного применения сорбентов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 121-126.

164. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – 639 с.

165. Осипов О. А. Справочник по дипольным моментам / О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, 3 изд. – М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.

166. Авгуль Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. – М.: Химия, 1975. – 384 с.

167. Margenau H. Theory of Intermolecular Forces / H. Margenau, N.R. Kestner. – London: Pergamon Press, 1971. – 400 p.

168. Грайворонская И. В. Адсорбция поверхностно-активных веществ шлаками различных производств / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Сучасні проблеми екології та геотехнологій: тези X Всеукр. наук. конф. студентів, магістрів та аспірантів. – Житомир, 10-12 квітня 2013. – С. 97.

169. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский – К.: Наук. думка, 1983. – 240 с.

170. Грайворонская И. В. Характер адсорбционного взаимодействия органических сорбатов с поверхностью силикатных шлаков / И. В. Грайворонская // Экология промышленного производства. – Вып. 2 (82). – Москва, 2013. – С. 24-27.

171. Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 43987 на твір практичного характеру. Методика визначення сорбційних властивостей металургійних шлаків / Хоботова Еліна Борисівна, Грайворонська Інна Валерієвна. – Дата реєстрації 28.05.2012.

172. Хоботова Э. Б. Вторичное использование металлургических шлаков / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, И. В. Грайворонская, Ю. С. Калмыкова // Современные тенденции развития медицины, ветеринарии и фармакологии: сб. материалов V Междунар. науч.-практ. конф. (г. Одесса, Лондон, 26 мая – 2 июня 2011 года). – Одесса: InPress, 2011. – С. 122-123.

173. Грайворонская И. В. Зависимость сорбционных свойств ферросплавных шлаков от химического и минералогического состава /

Грайворонская И. В., Хоботова Э. Б. // Сучасні проблеми екології та геотехнологій: тези VII Всеукр. наук. конф. студентів, магістрів та аспірантів (м. Житомир, 24-26 березня 2010 р.). – Житомир: ЖДТУ, 2010. Т. 1. – С. 36-37.

174. Грайворонская И. В. Ферросплавные шлаки как сорбенты при очистке сточных вод / И. В. Грайворонская // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научных трудов XVIII междунар. научно-технич. конф. (г. Бердянск, 7-11 июня 2010 г.). – Х.: УкрВОДГЕО, 2010. – С. 228-236.

175. Хоботова Э. Б. Исследование возможности использования ферроникелевых шлаков при очистке сточных вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Сотрудничество для решения проблемы отходов: мат. VII Междунар. конф. (г. Харьков, Украина, 7-8 апреля 2010 г.). – Х., 2010. – С. 150-152.

176. Пат. UA 65734, МПК В01J 20/10 (2006.01). Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку / Е. Б. Хоботова, І. В. Грайворонська, В. В. Даценко; власник Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № U 2011 07071; заявл. 06.06.2011; опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.

177. Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 43986 на твір практичного характеру. Методика розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом / Грайворонська Інна Валеріївна, Колодяжний Володимир Максимович, Лисін Денис Олександрович, Хоботова Еліна Борисівна. – Дата реєстрації 28.05.2012.

178. Хоботова Э. Б. Расчет показателей адсорбции шлаковым сорбентом / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. М. Колодяжный, Д. А. Лисин, К. С. Мехтиев // Экология и промышленность. – 2013. – № 1. – С. 57-60.

179. Пат. UA 85328, МПК В01D 15/02 (2006.01). Спосіб протиточно-ступінчатої адсорбційної очистки стічних вод від поверхнево-активних речовин в області високих концентрацій / Е. Б. Хоботова, І. В. Грайворонська, В.І. Ларін; власник Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № U 2013 08284; заявл. 01.07.2013; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21.

180. Хоботова Э. Б. Утилизация металлургических шлаков в качестве технических материалов / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, И. В. Грайворонская, Ю. С. Калмыкова // III Всеукр. з'їзд екологів з міжнар. участю: зб. наук. статей (м. Вінниця, 21-24 вересня 2011 р.). – Том 1. – С. 114-116.

181. Грайворонська І. В. Адсорбційна очистка стічних вод шлаковим сорбентом / І. В. Грайворонська, Е. Б. Хоботова // Екологічний інтелект – 2013: зб. матеріалів доповідей VIII Міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених. – Дніпропетровськ, 14-15 травня 2013. – С. 110-111.

182. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ГОТЛИНСКАЯ А.П. и др. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 1. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004 – 632 с.

183. Пат. UA 82360, МПК В01D 15/02 (2006.01). Спосіб ступінчатої адсорбційної очистки стічних вод шлаковим сорбентом із забезпеченням замкненості циклу оборотного водоспоживання / Е. Б. Хоботова, І. В. Грайворонська; власник Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № U 2013 02735; заявл. 04.03.2013; опубл. 25.07.2013, Бюл. № 14.

184. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03.

185. Joswig W. Neutron-diffraction study on the orientation of hydroxyl groups in margarite / W. Joswig, Y. Takeuchi, H. Fuess // American Mineralogist. – 1975. – № 60. – P. 1023-1029.

186. Downs R. T. The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering / R. T. Downs, R. M. Hazen, L. W. Finger // American Mineralogist. – 1994. – № 79. – P. 1042-1052.

187. Gualtieri A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method // Journal of Applied Crystallography. – 2000. – № 33. – P. 267-278.

188. Kimata M. The structural property of synthetic gehlenite, $Ca_2Al_2SiO_7$ / M. Kimata, N. Ii // Neues Jahrbuch for Mineralogie. – 1982. – Vol. 144. – P. 254-267.

189. Saburi S. Refinement of the structure of rankinite / S. Saburi, I. Kusachi, C. Henmi, A. Kawahara, K. Henmi, I. Kawada / Mineralogical Journal. – 1976. – Vol. 8. – P. 240-246.

190. Moore P. B. The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / P. B. Moore, T. Araki // American Mineralogist – 1976. – Vol. 61. – P. 74-87.

191. Вредные вещества в промышленности Ч. I. Органические вещества. Под ред. Н. В. Лазарева. Издательство «Химия», Ленинград, 1965. – 832 с.

192. ГОСТ 12.1.007 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Результаты рентгенофазового анализа шлаков производств ПФНК,
НЗФ и «АрселорМиттал Кривой Рог»**

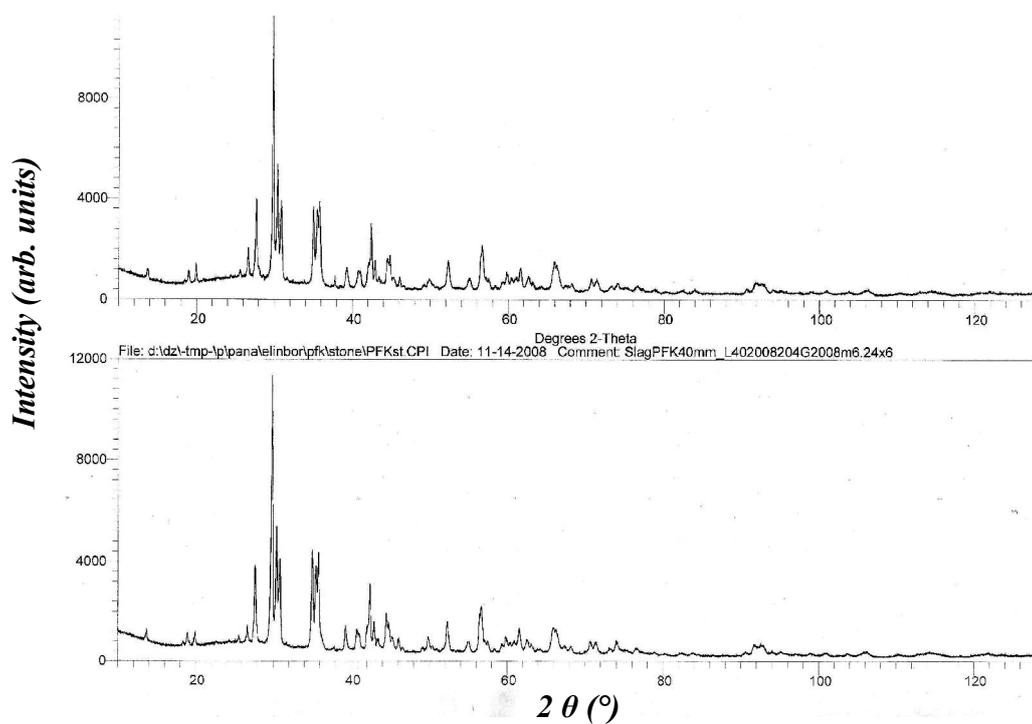


Рис. А1 – Первичные рентгенограммы шлака Побужского ферроникелевого комбината: сверху вниз – измельченного и неизмельченного образцов

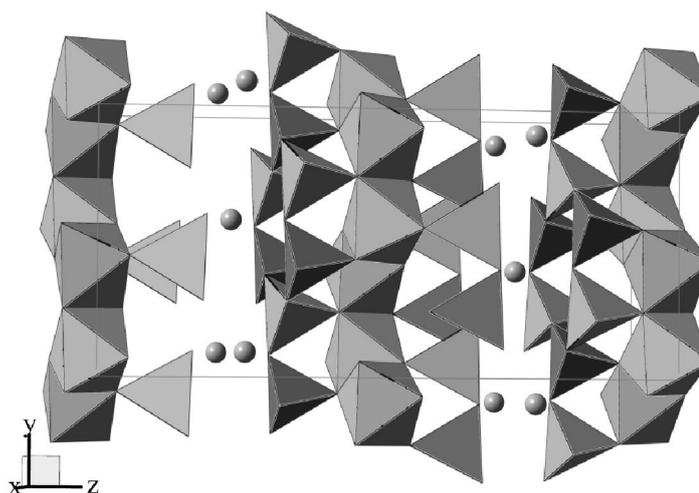


Рис. А2 – Структура маргарита [185] (моноклинный, пр. гр. Cs ; $a=5,108$ (1); $b=8,844$ (2); $c=19,1560$ (30); $\alpha=90$; $\beta=95,48$ (2); $\gamma=90^\circ$)

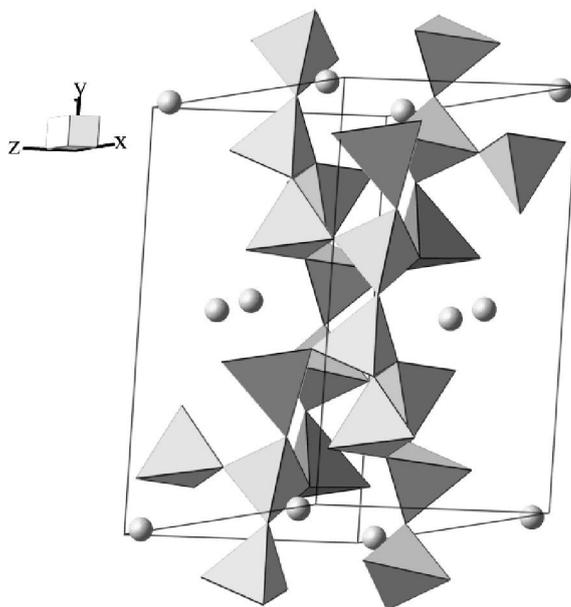


Рис. А3 – Структура альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [186] (триклинный, пр. гр. $C-1$; $a=8,137$; $b=12,787$; $c=7,157$ Å; $\alpha=94,245$; $\beta=116,605$; $\gamma=87,809^\circ$).
Координационные полиэдры натрия не показаны

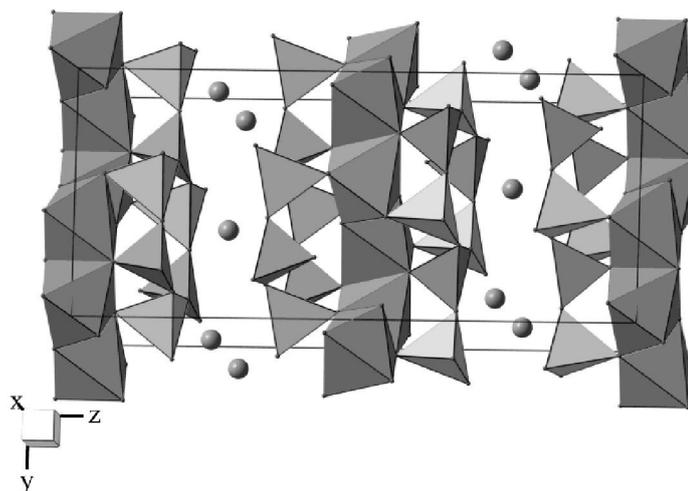


Рис. А4 – Структура иллита $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ [187] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a=5,223$; $b=9,018$; $c=20,143$ Å; $\beta=95,66^\circ$). Темно-серым показаны координационные полиэдры алюминия (тетраэдр и искаженные октаэдр), светло-серым – кремниевые тетраэдр. Координационные многогранники калия не показаны

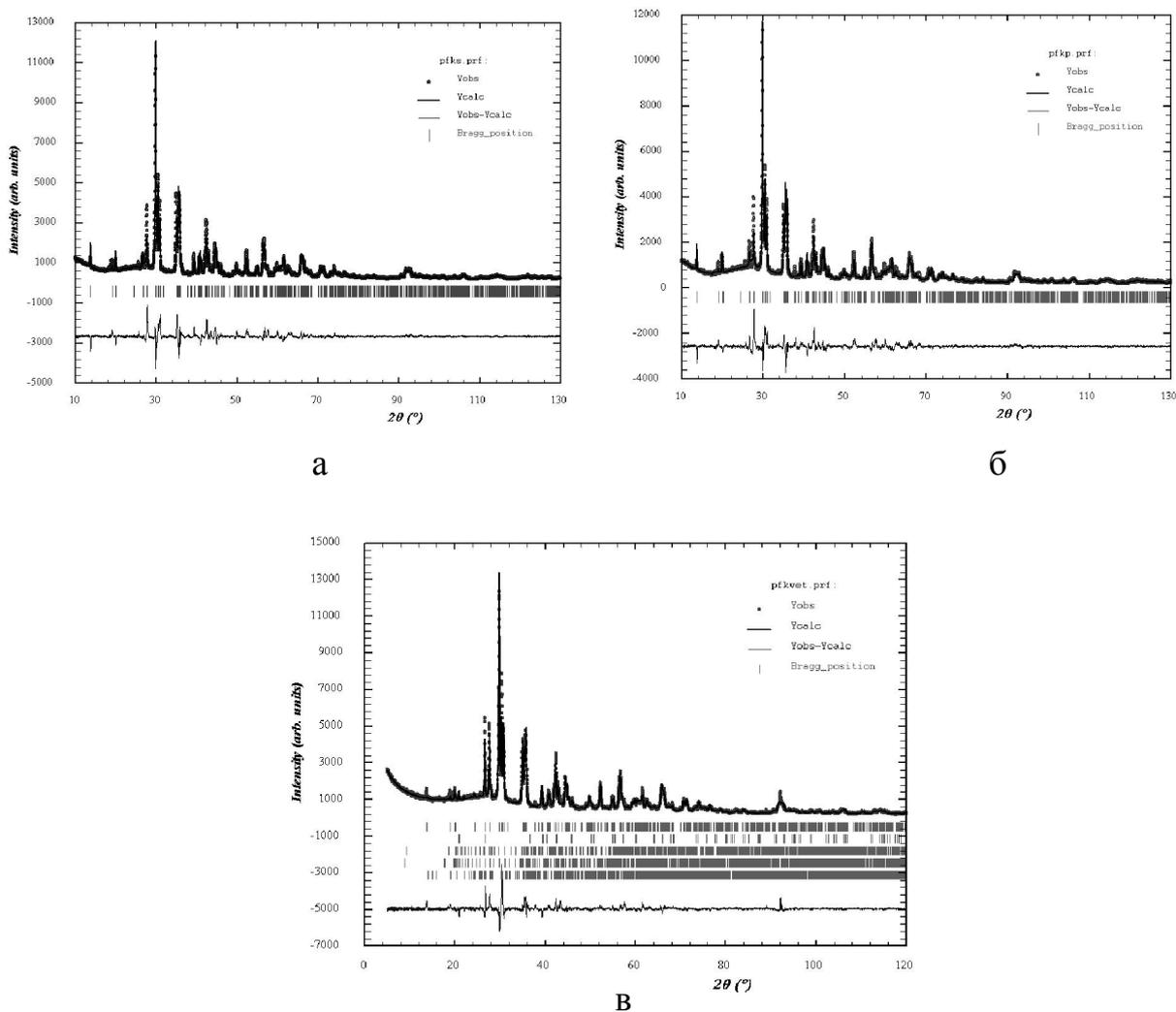


Рис. А5 – Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов шлака ПФНК: а – неизмельченного (>20 мм); б – измельченного (<2,5 мм); в – измельченного (<2,5 мм) и вымоченного в воде

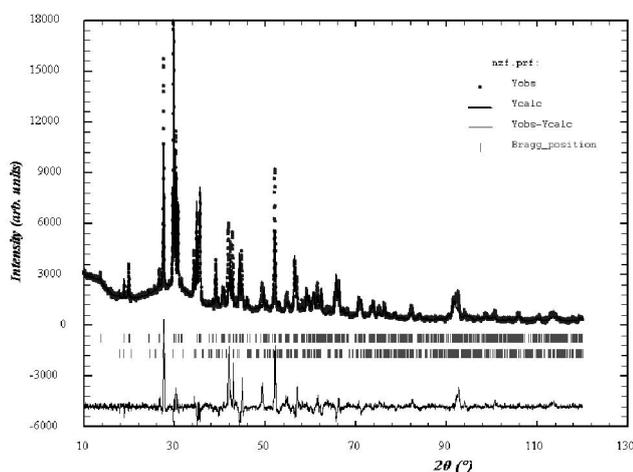


Рис. А6 – Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака НЗФ производства сплава FeSiMn

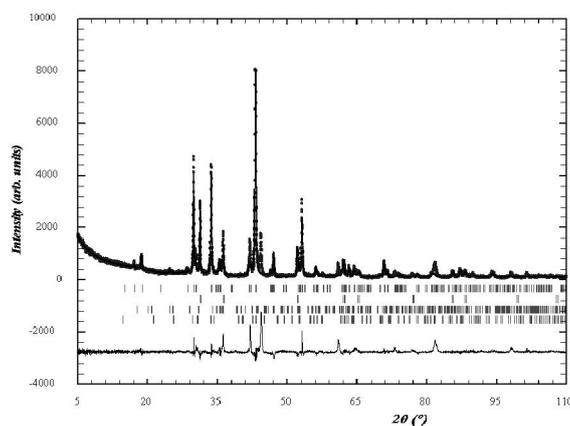
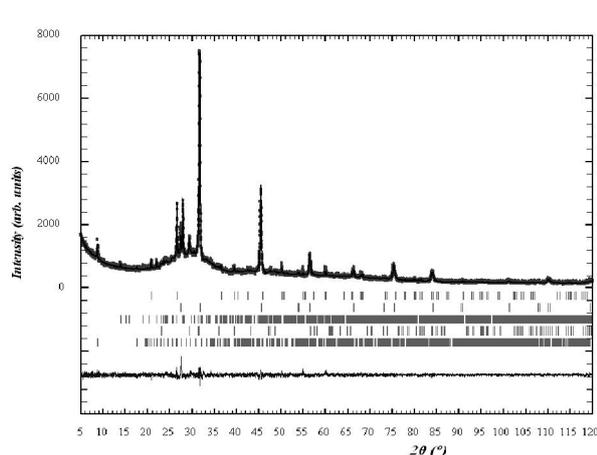
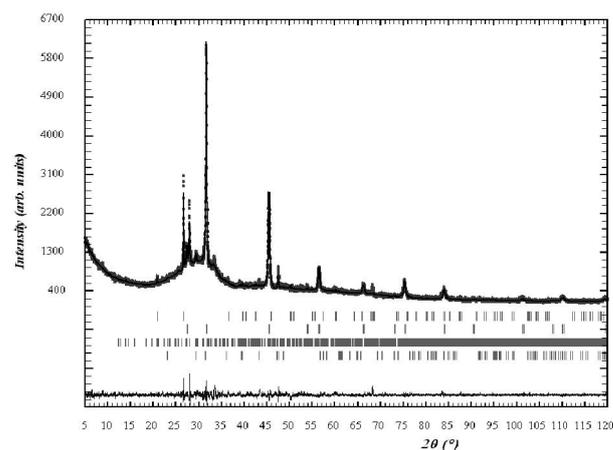


Рис. А7 – Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образцов шлака НЗФ производства сплавов FeMn



а



б

Рис. А8 – Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» фракции, мм: а – <0,63; б – (2,5-5,0)

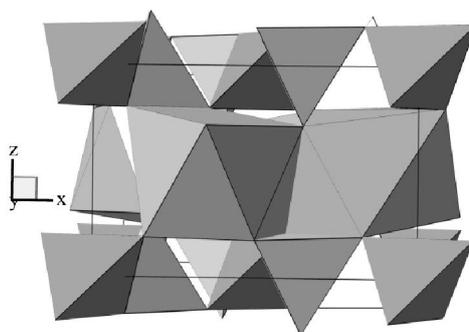


Рис. А9 – Структура геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al,Si})_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-42_1m$, $a=7,677$; $c=5,059$ Е [188]. Атомы Al и Si занимают тетраэдры, атомы Ca находятся в восьмивершинниках

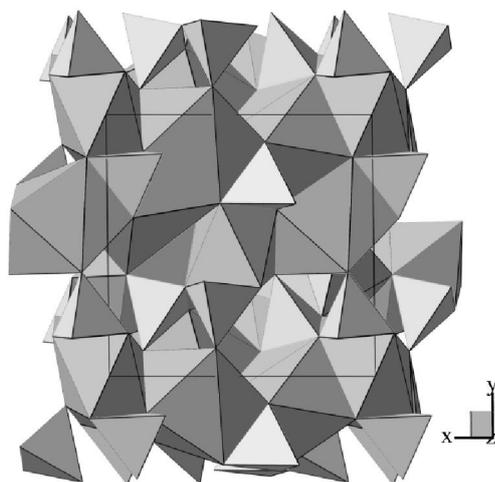


Рис. А10 – Структура ранкинита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/a$, $a=10,557$; $b=8,885$; $c=7,858$ Å, $\beta=119,586^\circ$ [189]).

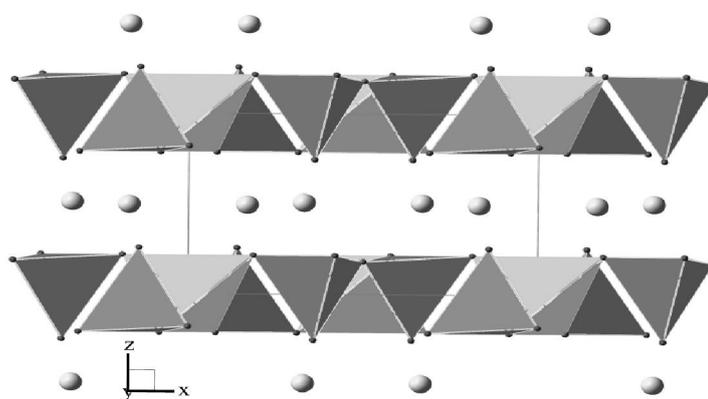


Рис. А11 – Структура окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-42_1m$; $a=7,835$; $c=5,008$ Å [190]). Атомы Mg занимают светлые тетраэдры, более темные тетраэдры заняты атомами Si. Атомы Ca находятся в восьмивершинниках (не показаны)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Ультрафиолетовые спектры поглощения экстрактов из шлака
ПФНК и инфра красные спектры (ИК) шлаков производств ПФНК,
«АрселорМиттал Кривой Рог»**

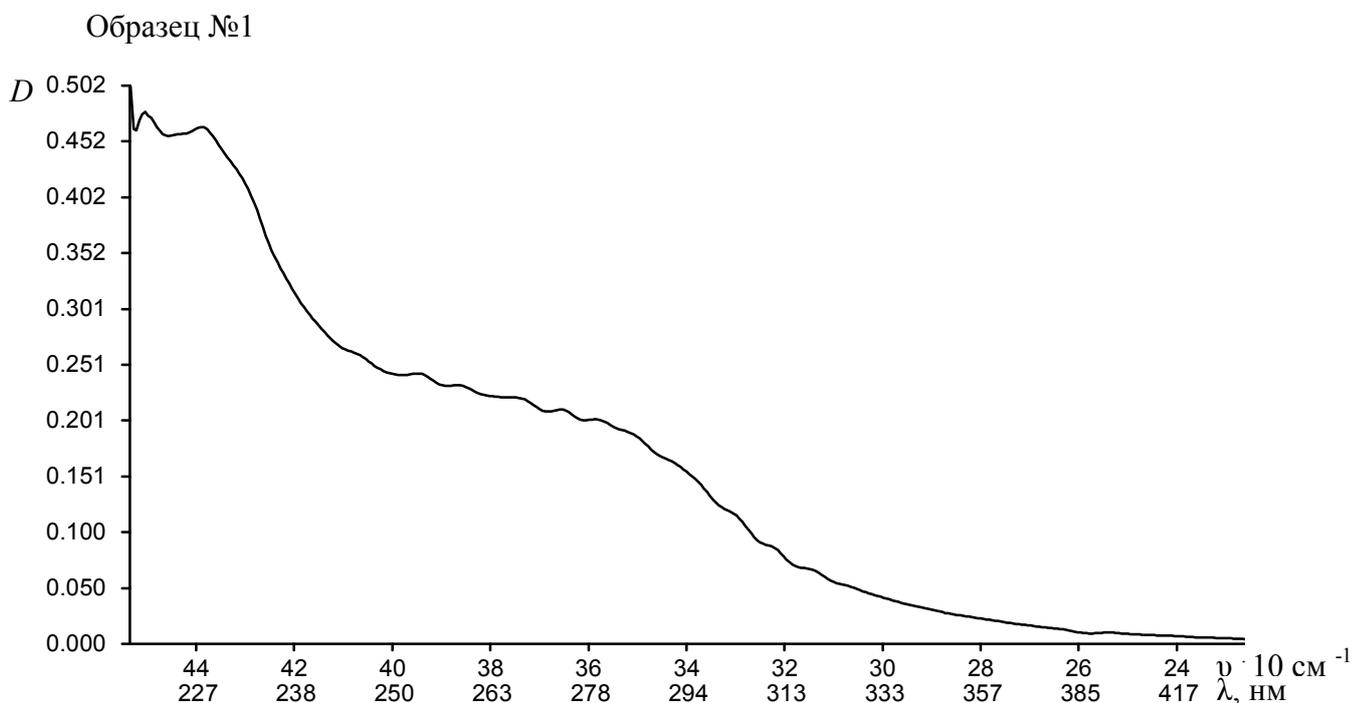


Рис. Б1 – Спектр поглощения образца шлака № 1, предварительно активированного в растворе 0,5 М H_2SO_4 ($t=20^\circ\text{C}$) на протяжении 1 суток

Образец №2

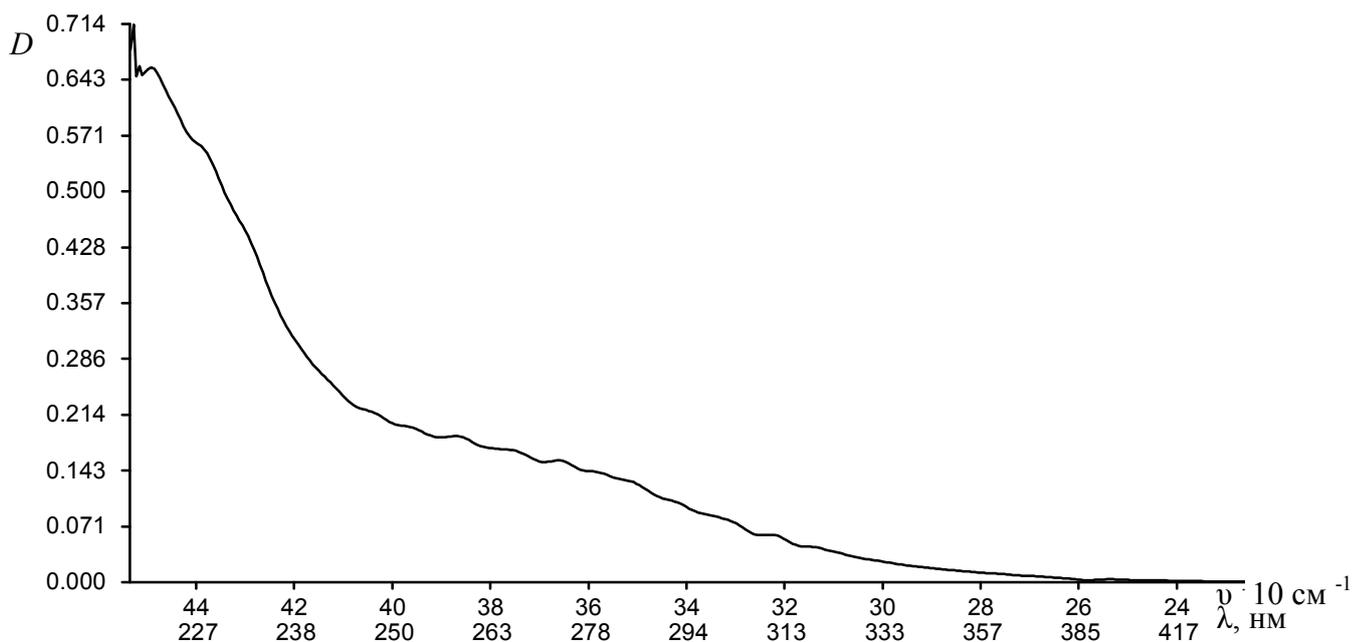


Рис. Б2 – Спектр поглощения образца шлака № 2, предварительно активированного в растворе 1 М NaOH ($t=20^\circ\text{C}$) на протяжении 1 суток

Образец №3

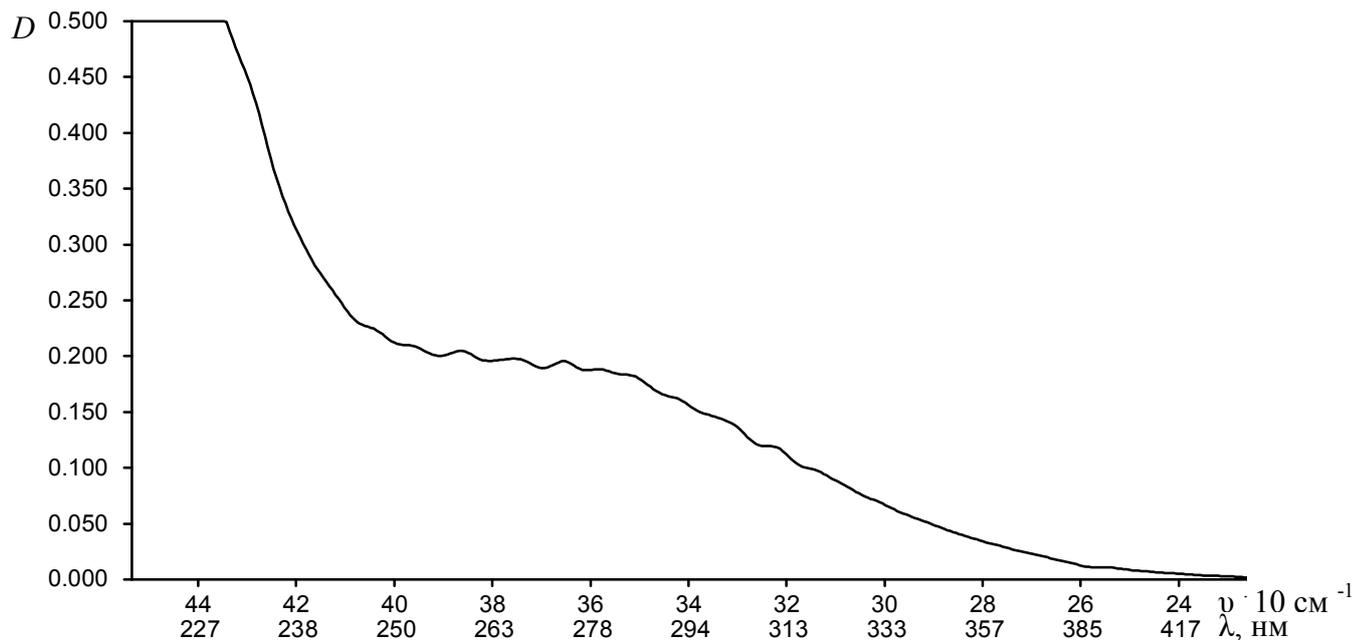


Рис. Б3 – Спектр поглощения образца шлака № 3, предварительно активированного в H_2O ($t=40^\circ\text{C}$) на протяжении 2 часов

Образец №4

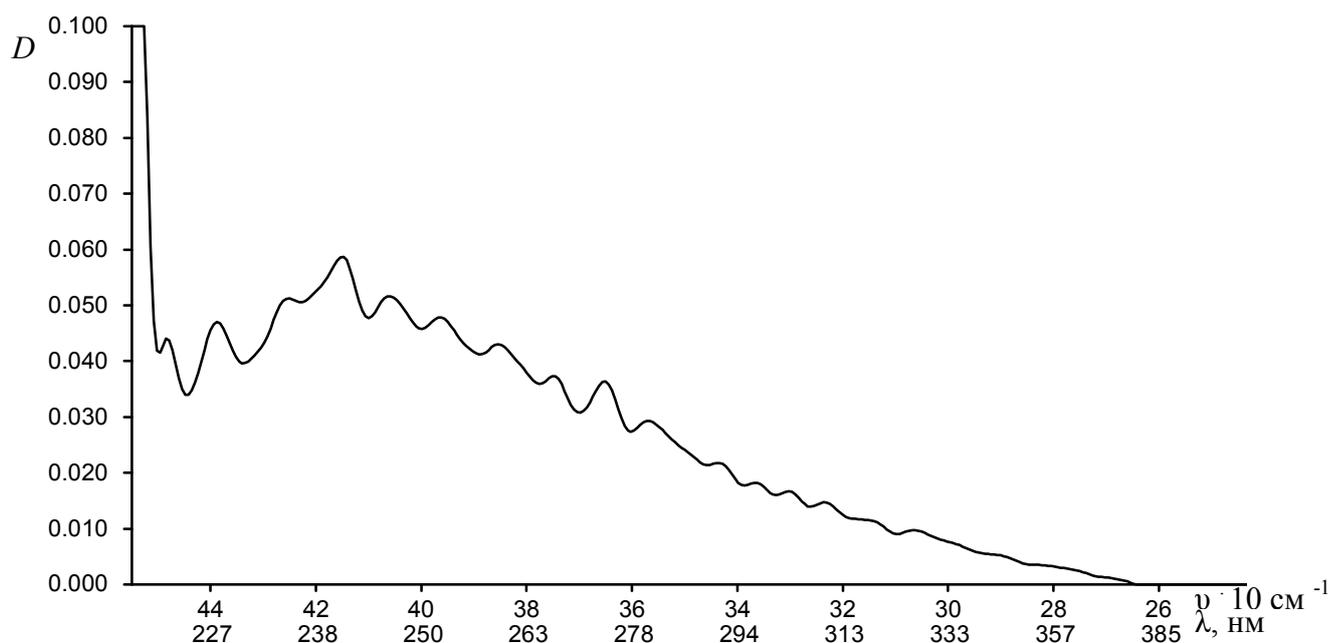


Рис. Б4 – Спектр поглощения образца шлака № 4 после месячного выдерживания в дистиллированной воде

Образец №5

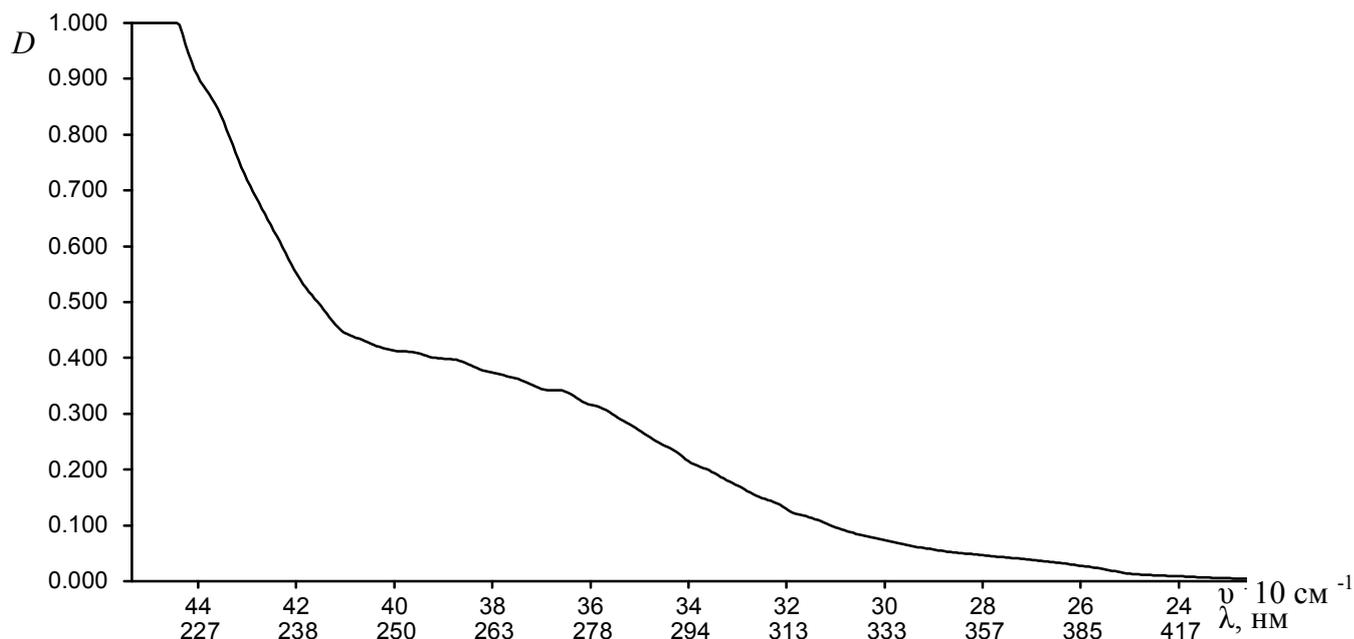


Рис. Б5 – Спектр поглощения образца шлака № 5, предварительно активированного в растворе 0,5 М H_2SO_4 ($t=20 \text{ }^\circ\text{C}$) на протяжении 1 суток, и обработанного УЗ (1 час)

Образец №6

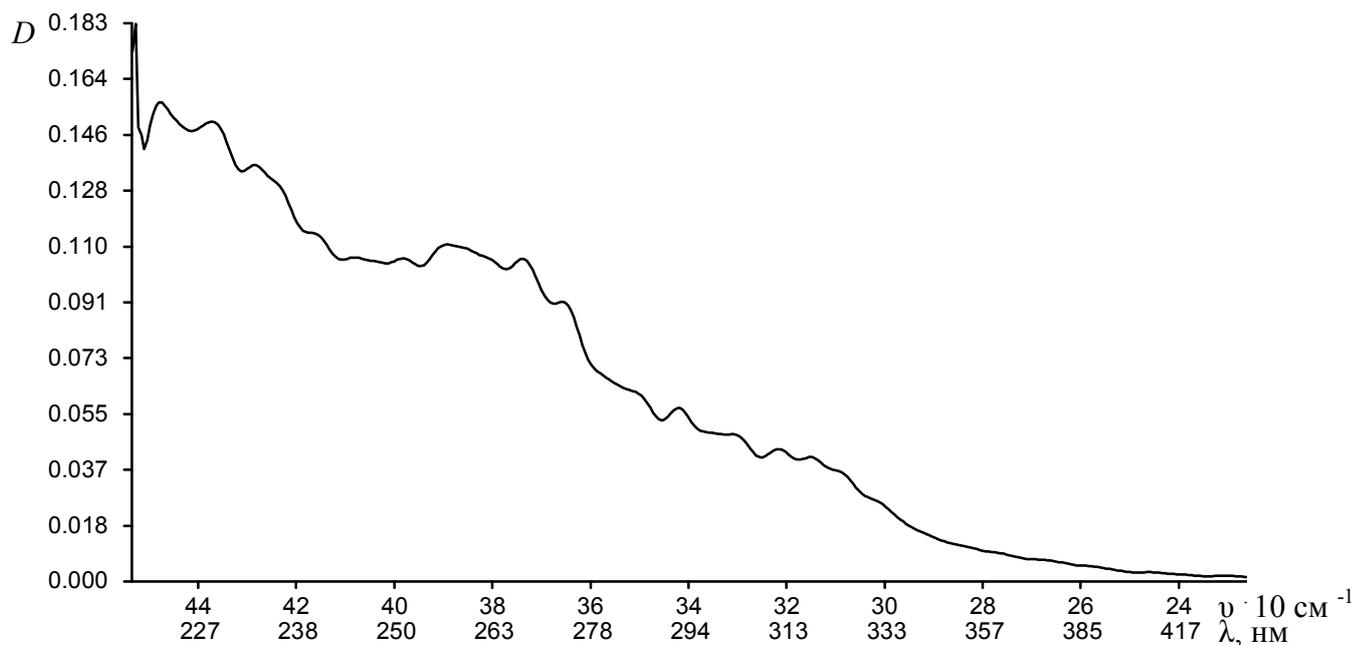


Рис. Б6 – Спектр поглощения образца шлака № 6, предварительно активированного в растворе 1 М NaOH ($t=70-80 \text{ }^\circ\text{C}$) на протяжении 2 часов

Образец №7

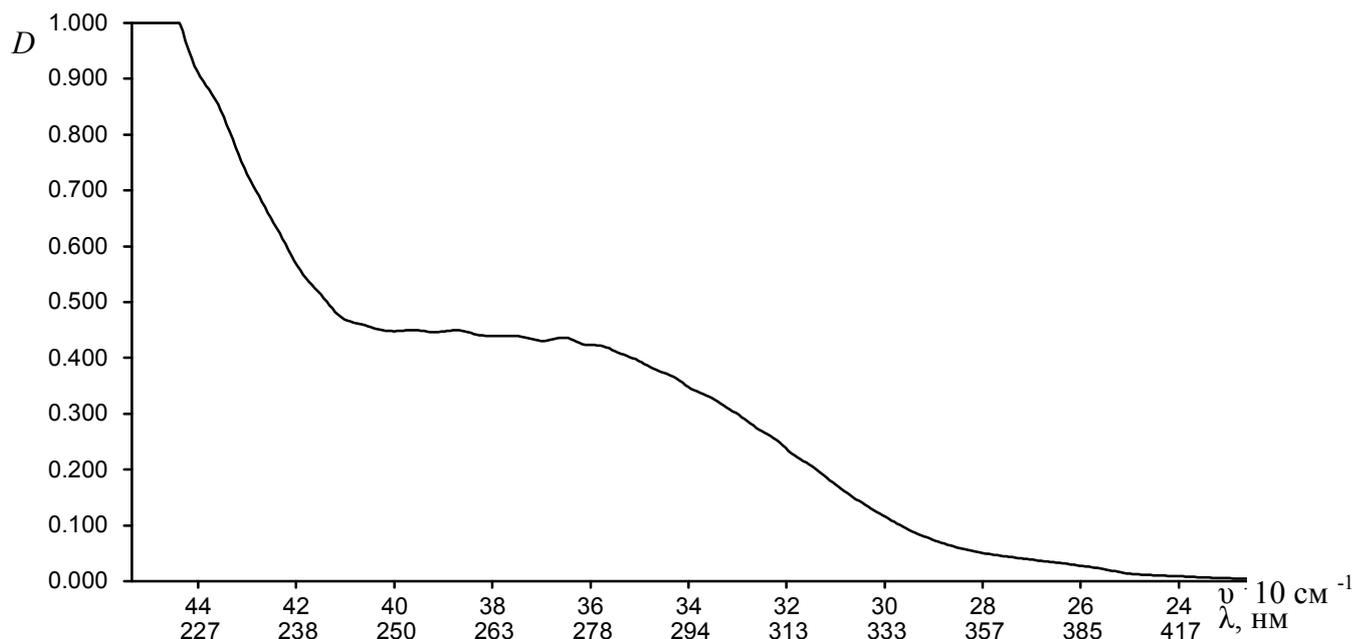


Рис. Б7 – Спектр поглощения образца шлака № 7, предварительно активированного в растворе 0,5 М H_2SO_4 ($t=20$ °С) на протяжении 1 суток, после 3 суток выдержки в растворе МС ($C=0,01$ г/дм³)

Образец №8

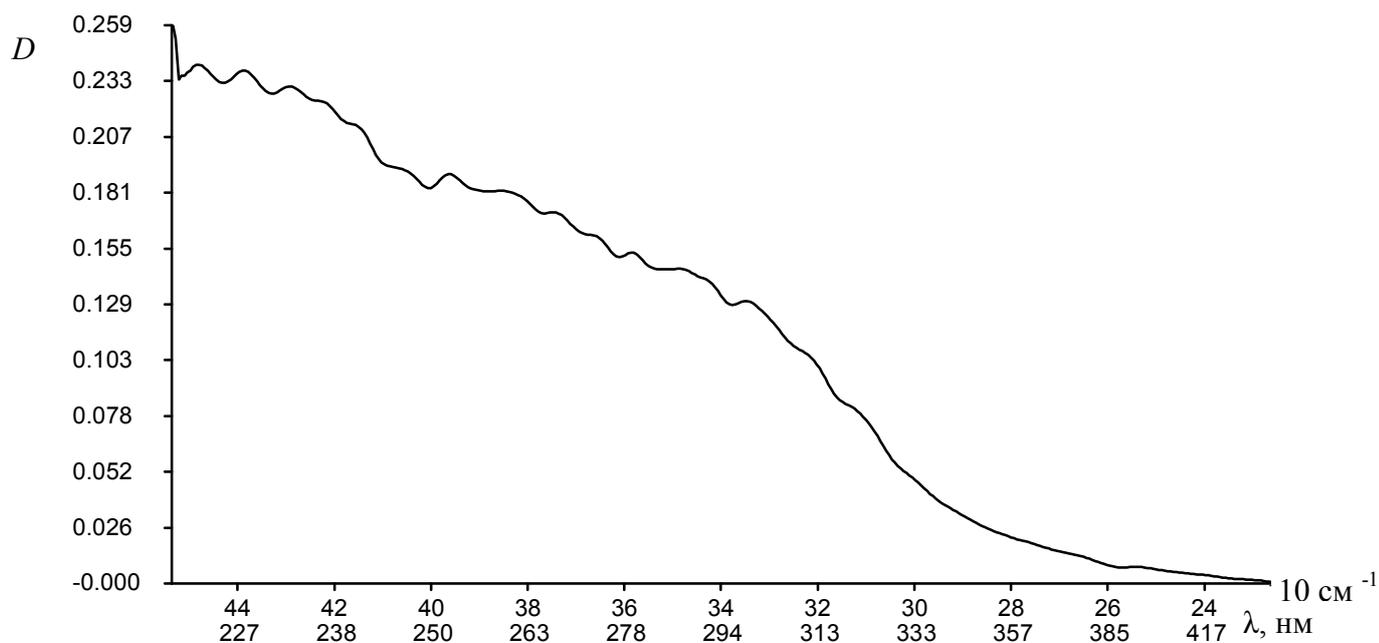


Рис. Б8 – Спектр поглощения образца шлака № 8, предварительно активированного в растворе 0,5 М H_2SO_4 ($t=20$ °С) на протяжении 1 суток, после 3 суток выдержки в растворе с $C_{\text{Cu(II)}}=0,4$ мг/мл

Образец №9

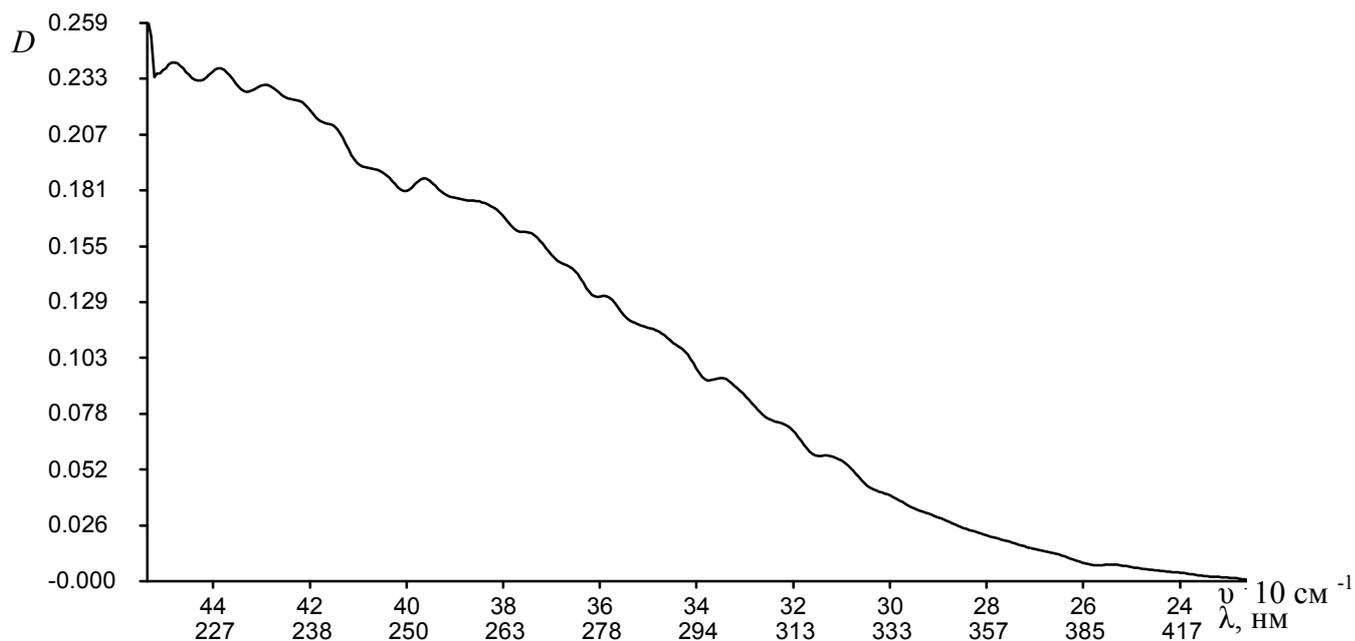


Рис. Б9 – Спектр поглощения образца шлака № 9, чистый шлак, контроль

Образец №10

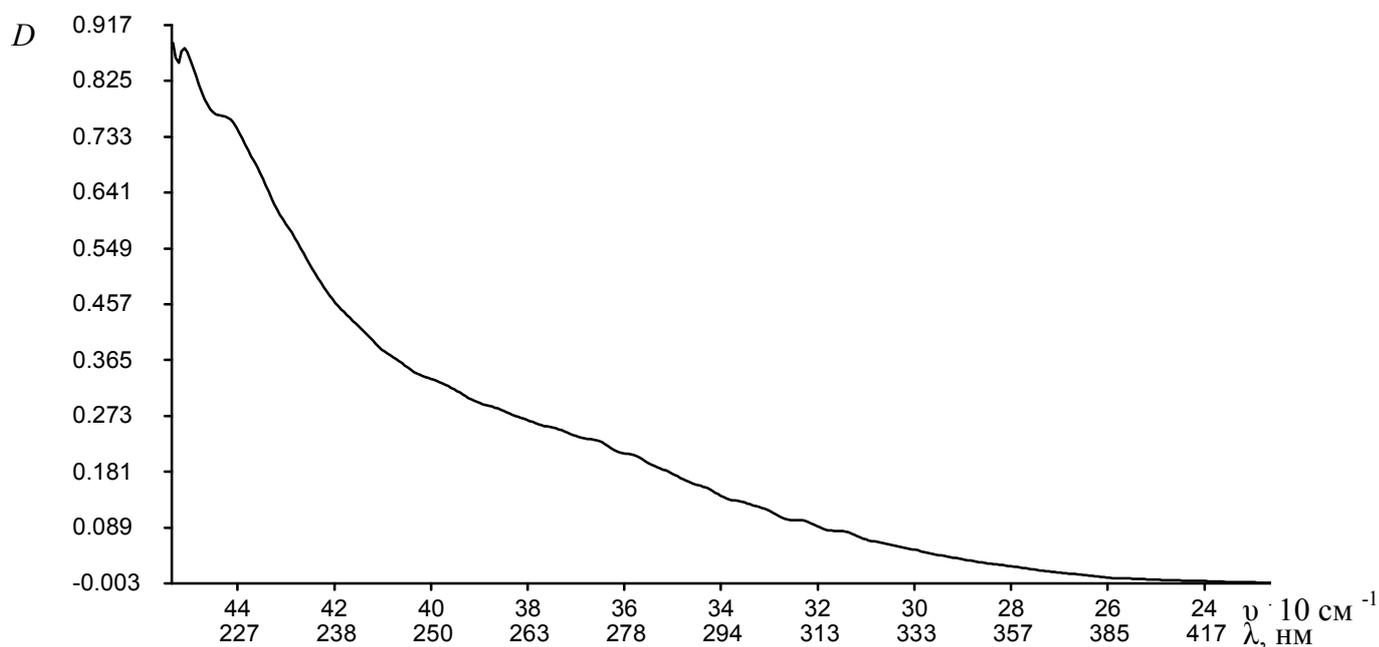


Рис. Б10 – Спектр поглощения образца шлака № 10, предварительно активированного в растворе 0,5 М H_2SO_4 ($t=20$ °С) на протяжении 1 суток, после 3 суток выдержки в растворе МВ ($C=0,01$ г/дм³)

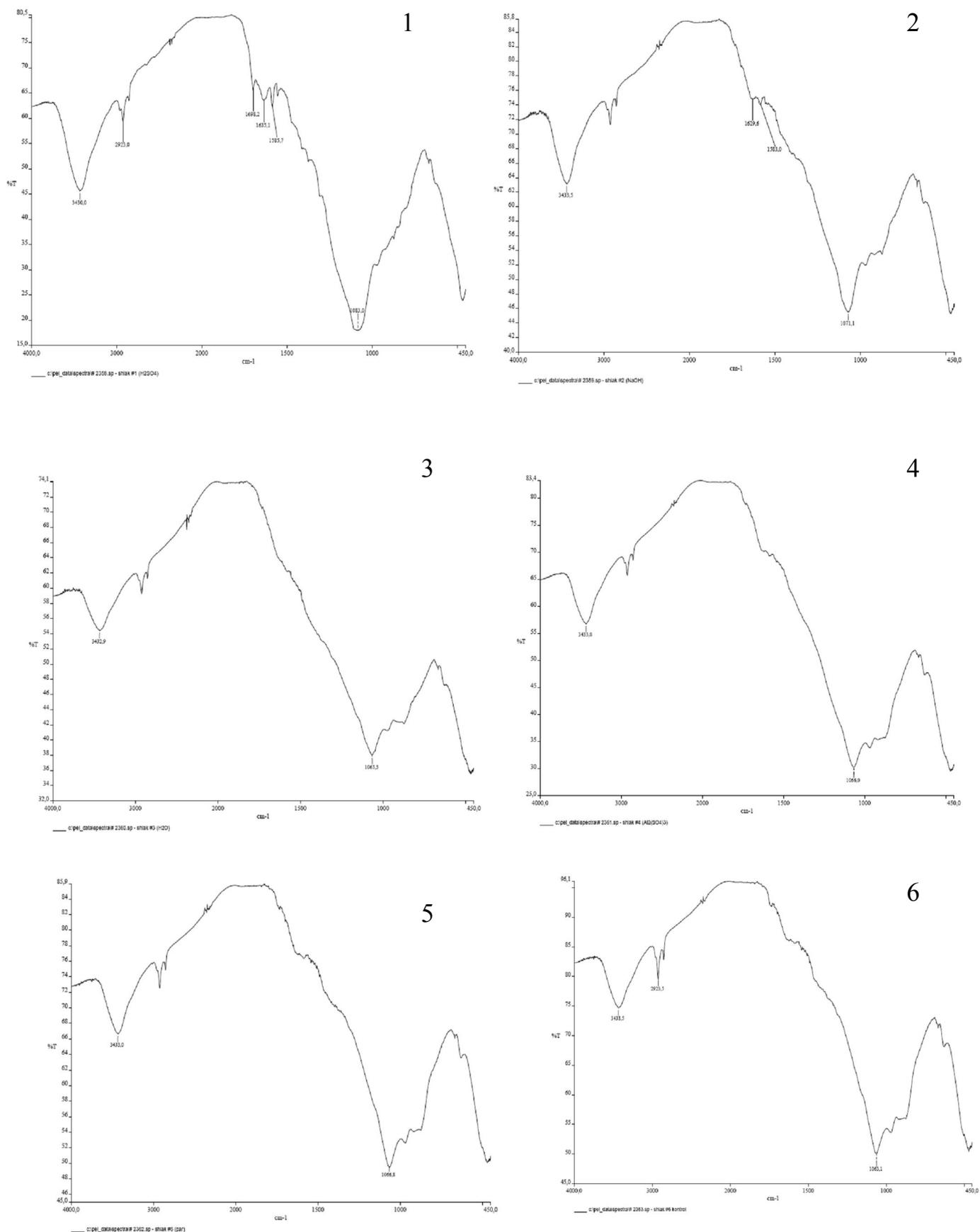
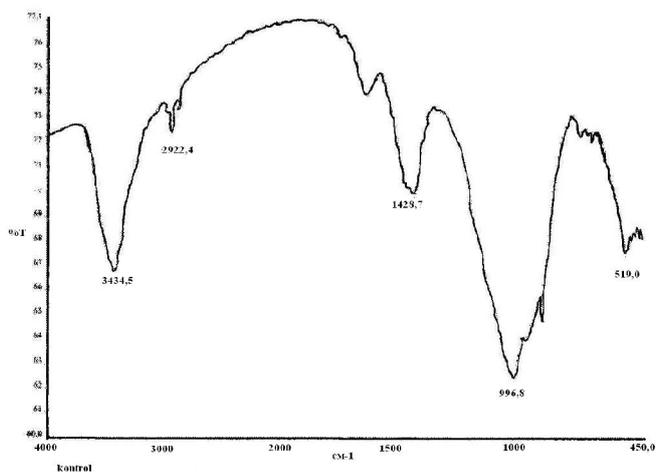
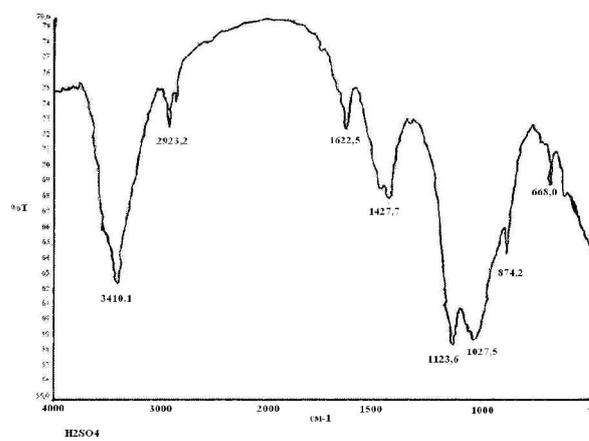


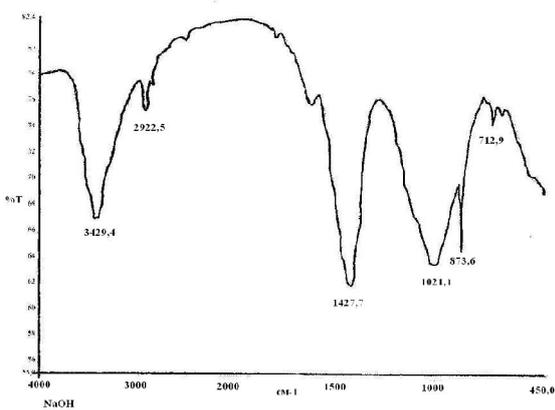
Рис. Б11 – ИК-спектры образцов шлака ПФНК на основе диоксида, обработанного различными реагентами: 1 – серной кислотой; 2 – гидроксидом натрия; 3 – водой; 4 – сульфатом алюминия; 5 – паром; 6 – исходный шлак. По оси ОХ – волновое число ν , см^{-1} ; по оси ОУ – процентное пропускание по отношению к воздуху T , %.



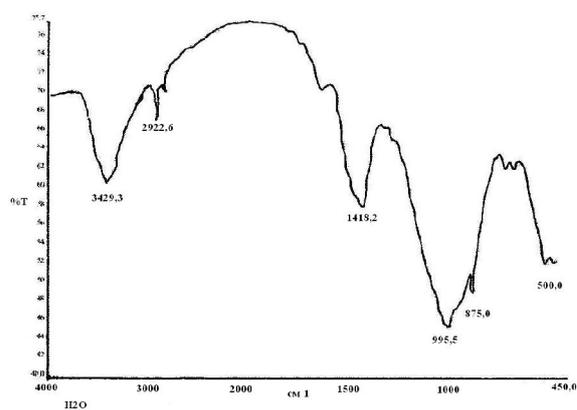
1



2



3



4

Рис. Б12 – ИК-спектры образцов шлака «АрселорМиттал Кривой Рог»:
 1 – исходный шлак; 2 – активация серной кислотой 3 – активация гидроксидом натрия; 4 – обработка водой

ПРИЛОЖЕНИЕ В

**Кинетические характеристики процесса адсорбции МС
металлургическими шлаками производств ПФНК, НЗФ и
«АрселорМиттал Кривой Рог»**

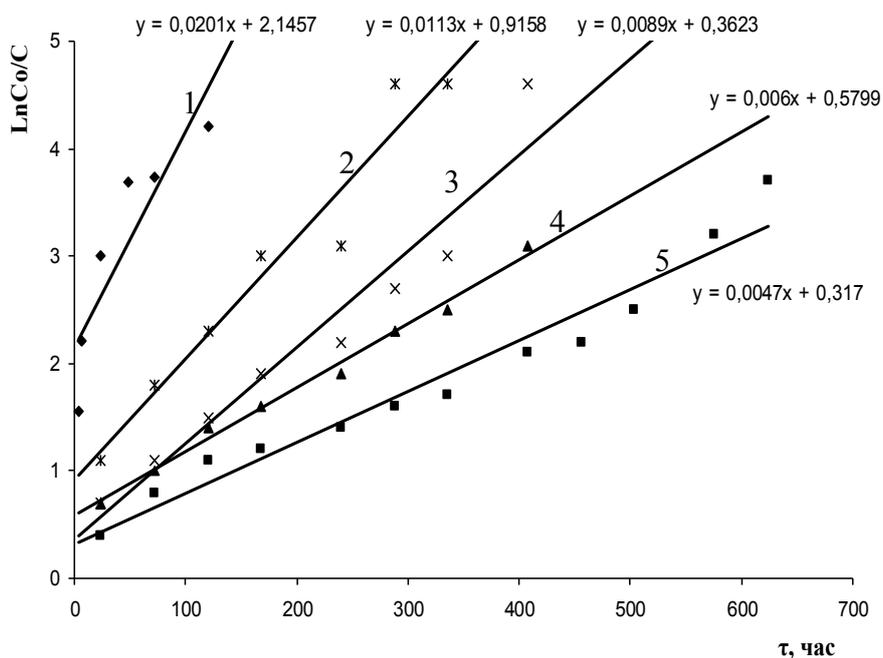


Рис. В1 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения первого порядка процесса адсорбции шлаком «АрселорМиттал Кривой Рог» при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,0; 4 – 1,33; 5 – 2,0

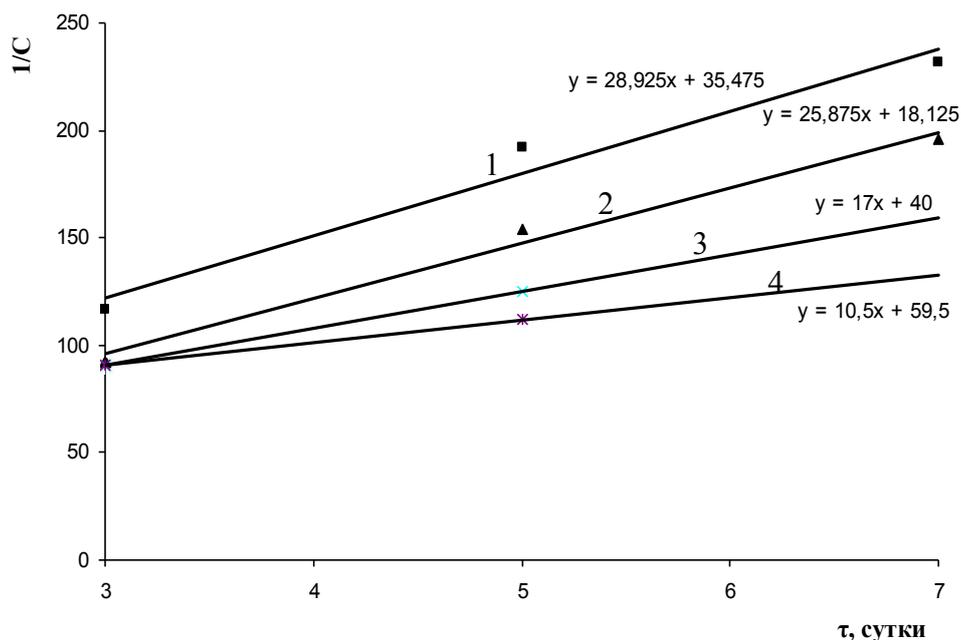


Рис. В2 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения второго порядка процесса адсорбции шлаком ПФНК при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

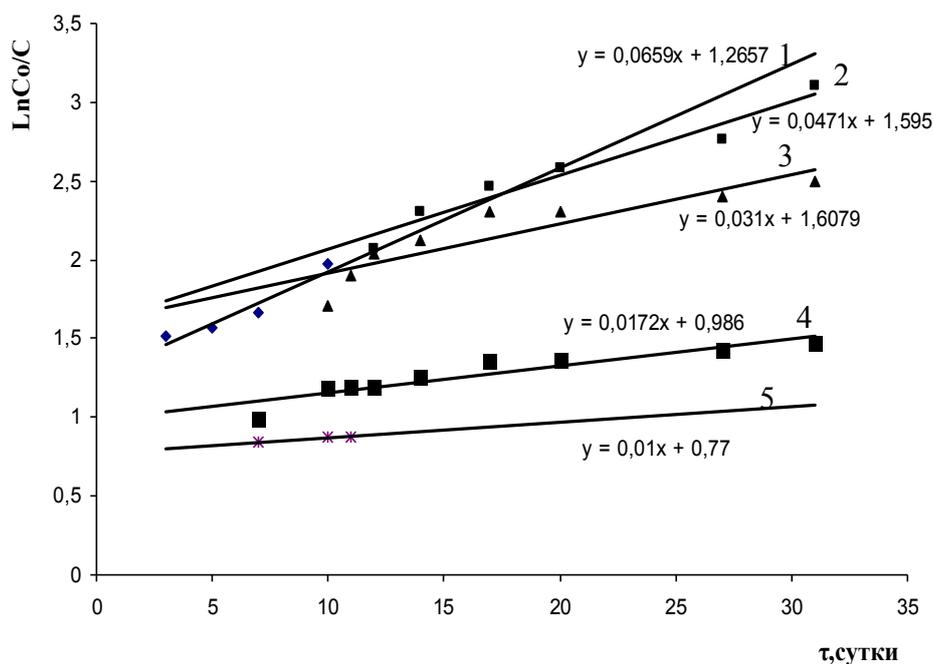


Рис. В3 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения первого порядка процесса адсорбции шлаком ПФНК при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,0; 4 – 1,33; 5 – 2,0

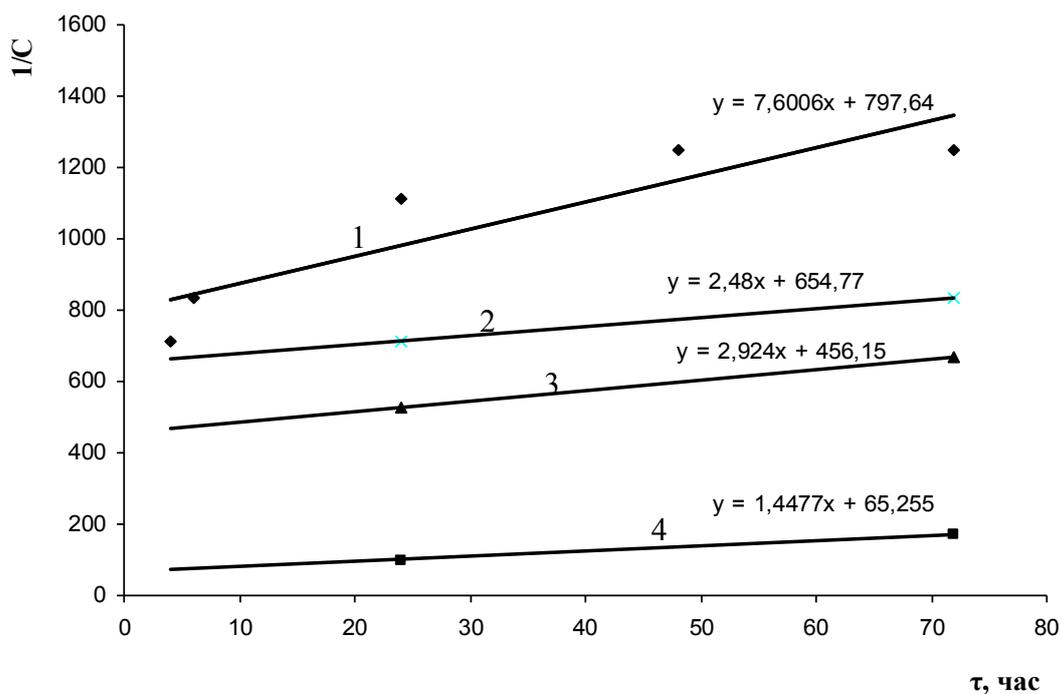


Рис. В4 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения второго порядка процесса адсорбции шлаком НЗФ при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,4; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

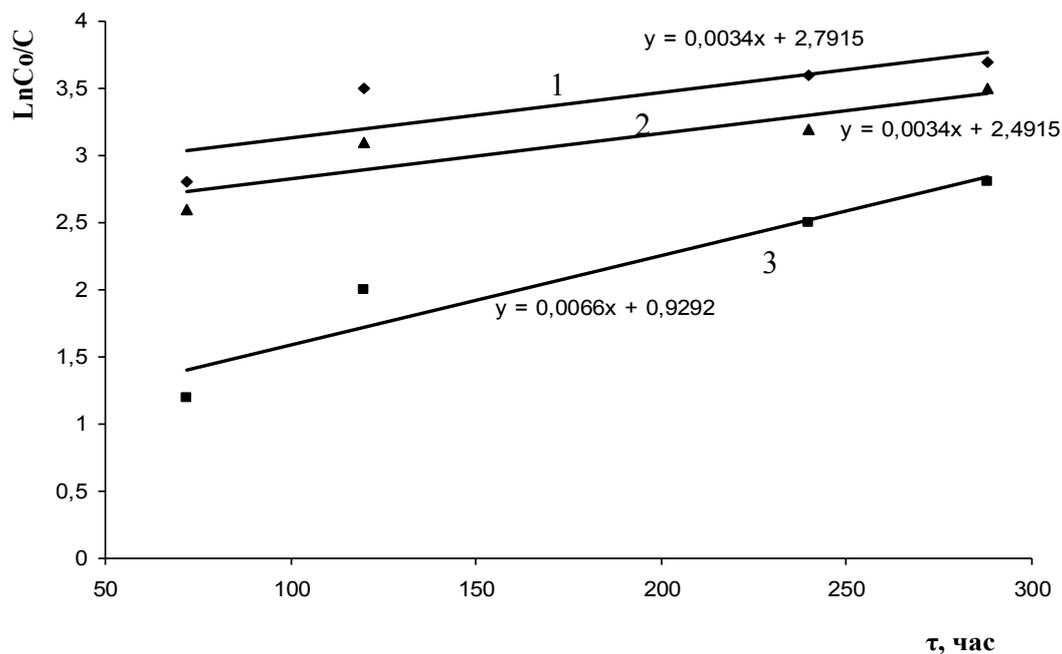


Рис. В5 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения первого порядка процесса адсорбции шлаком НЗФ при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 1,0; 2 – 1,33; 3 – 2,0

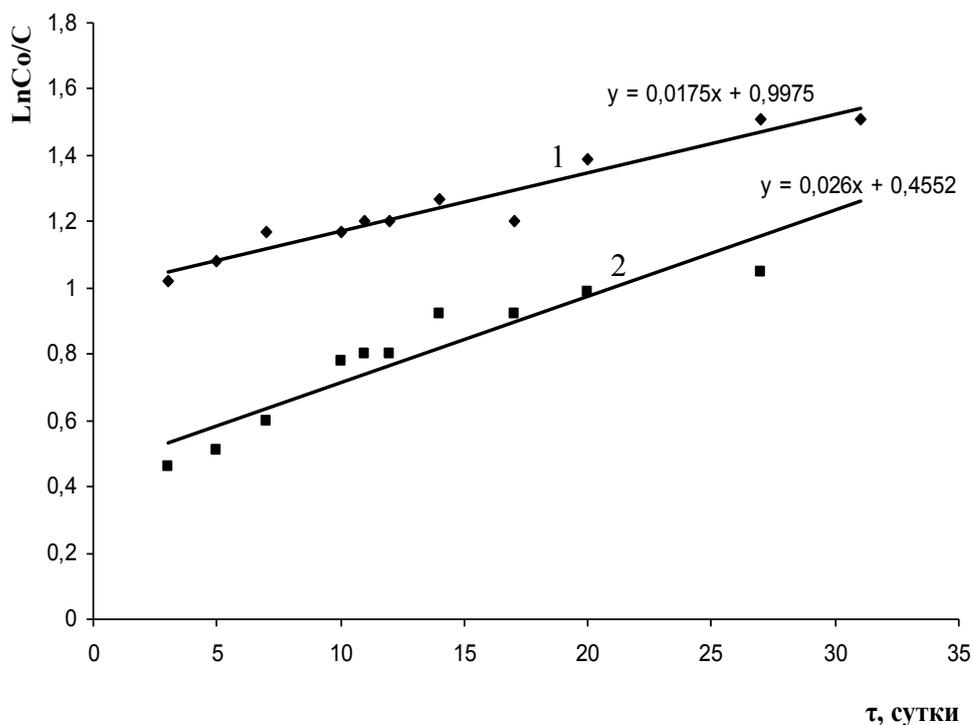


Рис. В6 – Графические зависимости изменения концентрации сорбата КК от времени для определения первого порядка процесса адсорбции шлаком ПФНК при соотношении «КК : шлак» = 0,2 мг/г и при предварительной активации шлака: 1 – кислотой 0,5 М H_2SO_4 ; 2 – щелочью 1 М NaOH

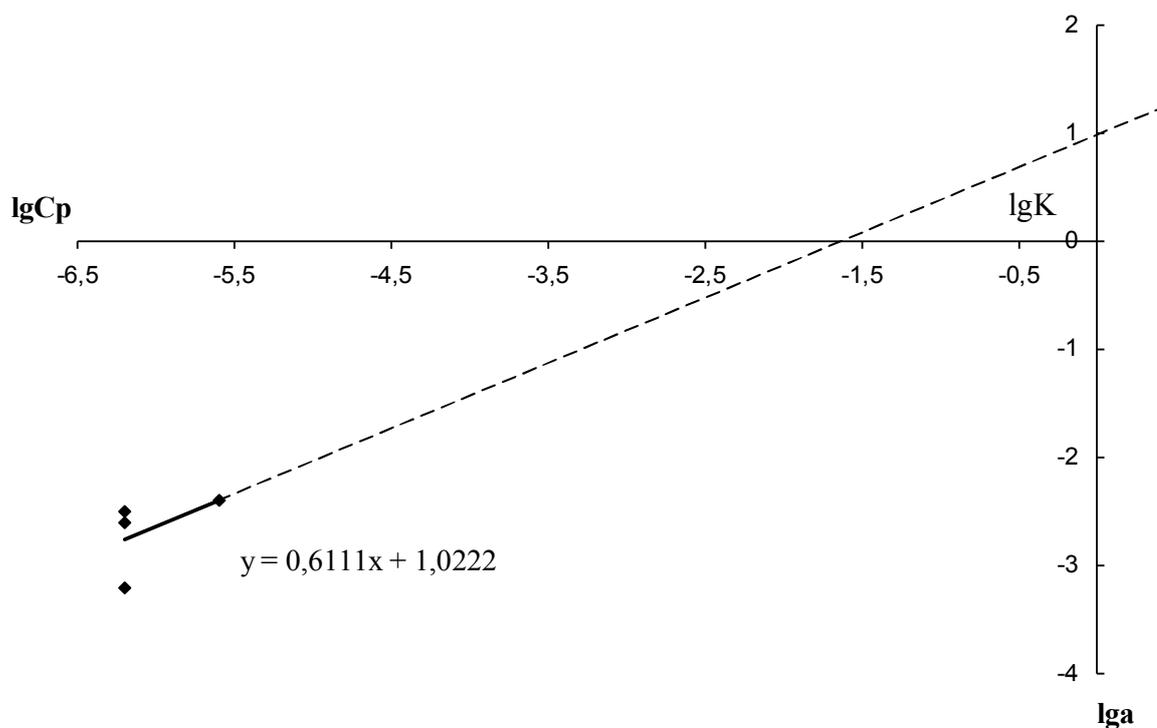


Рис. В7 – Изотерма адсорбции МС шлаком «АрселорМиттал Кривой Рог» в логарифмических координатах: $[C_p]$ = моль/дм³; $[a]$ = ммоль/г

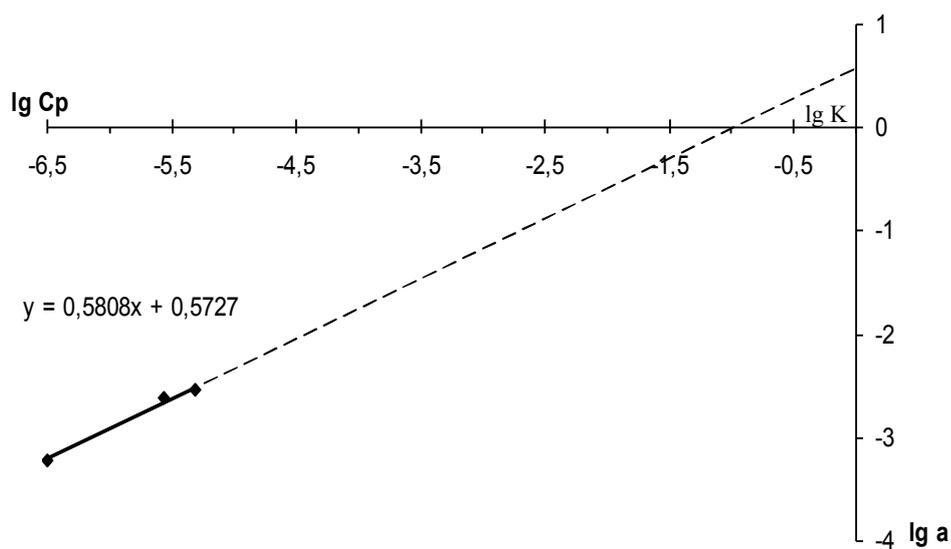


Рис. В8 – Изотерма адсорбции МС шлаком ПФНК в логарифмических координатах: $[C_p]$ = моль/дм³; $[a]$ = ммоль/г

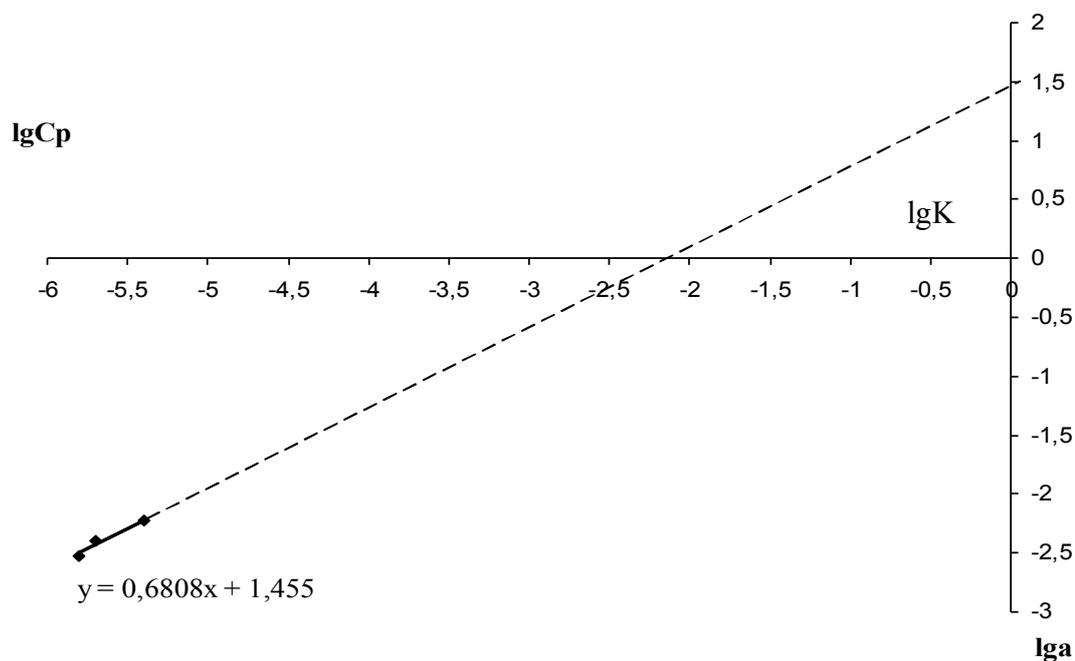


Рис. В9 – Изотерма адсорбции МС шлаком НЗФ в логарифмических координатах: $[C_p] = \text{моль/дм}^3$; $[a] = \text{ммоль/г}$

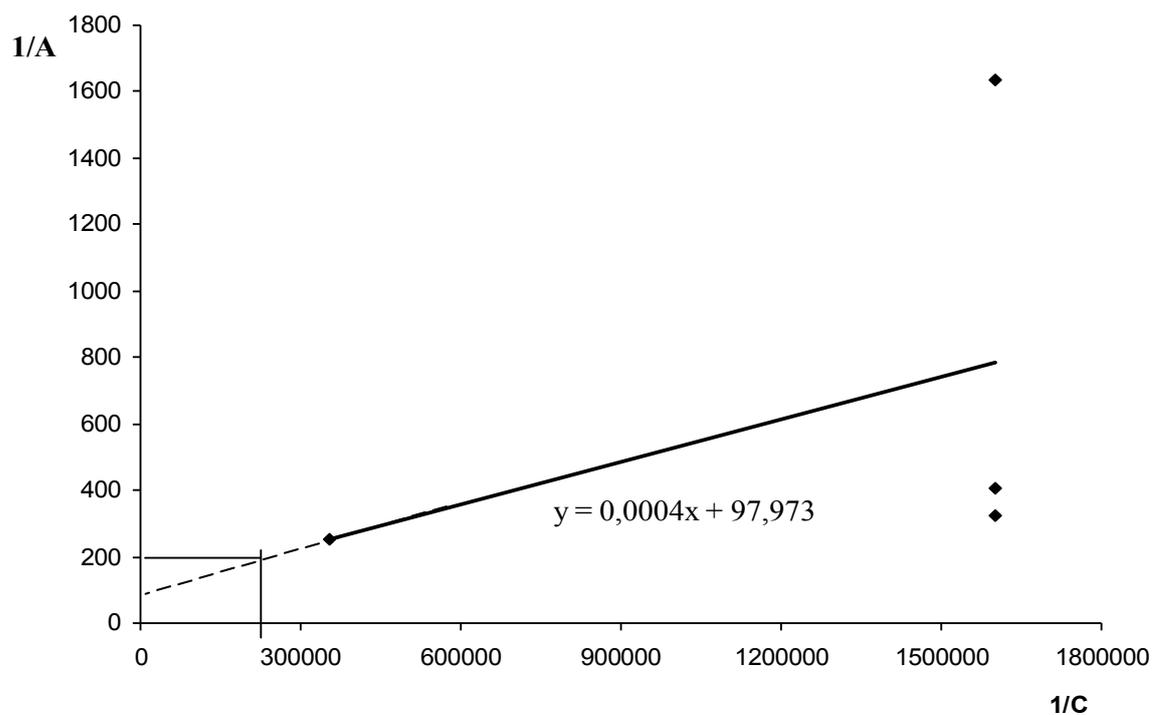


Рис. В10 – Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при адсорбции МС шлаком «АрселорМиттал Кривой Рог»: $[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/дм}^3$

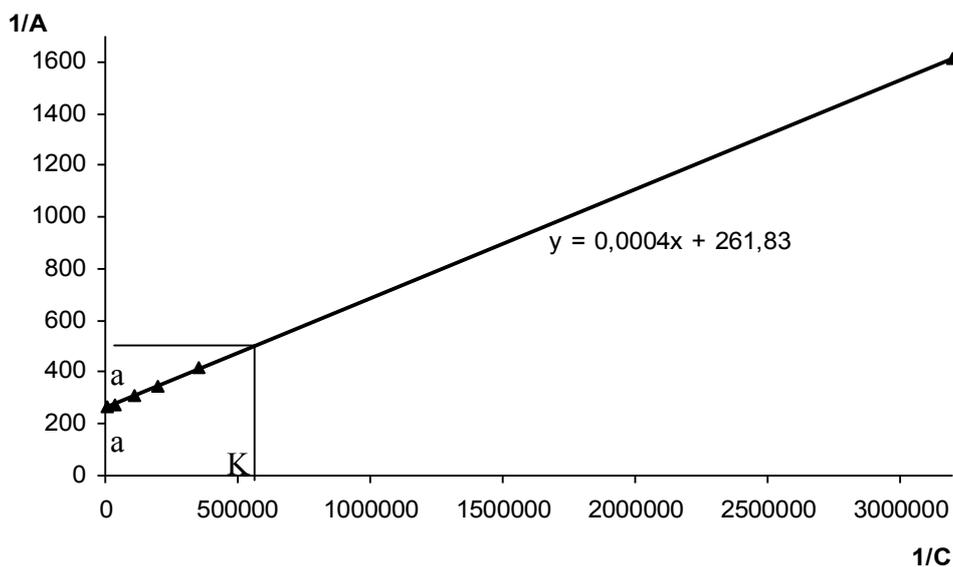


Рис. В11 – Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при адсорбции МС шлаком ПФНК: $[A]$ = ммоль/г; $[C]$ = моль/дм³

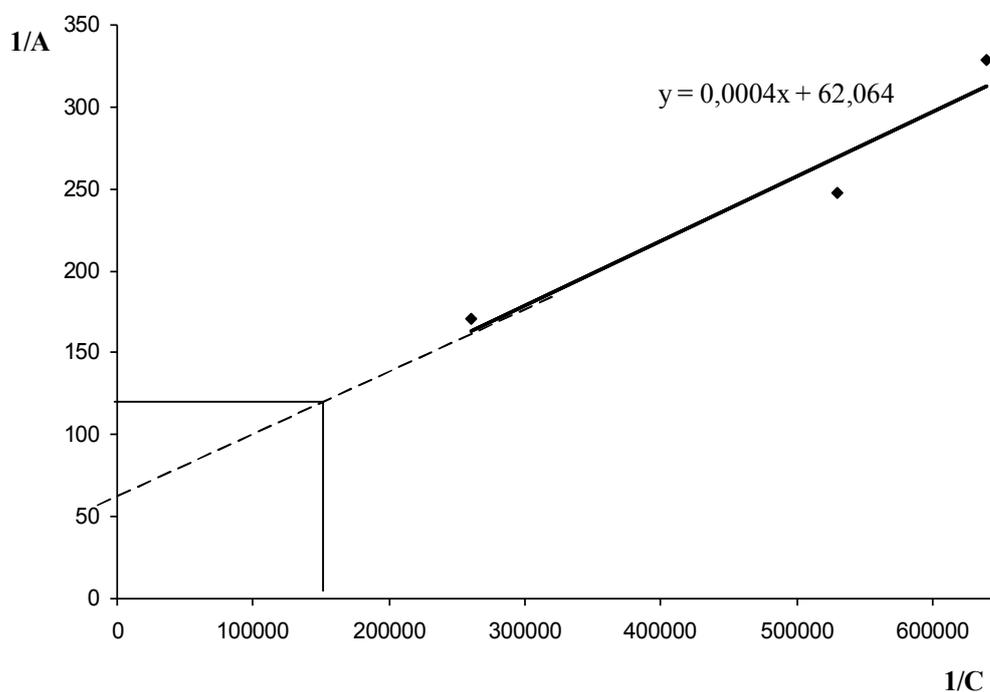


Рис. В12 – Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при адсорбции МС шлаком НЗФ: $[A]$ = ммоль/г; $[C]$ = моль/дм³

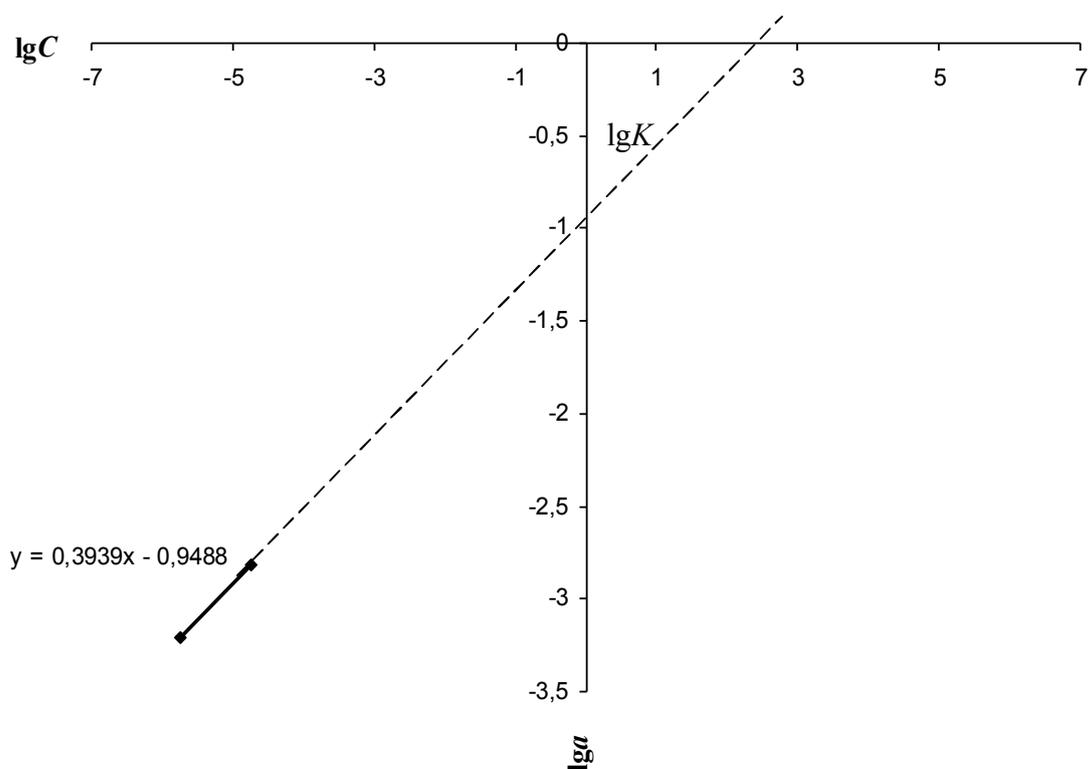


Рис. В13 – Изотерма адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК в логарифмических координатах: $[C_p] = \text{моль/дм}^3$; $[a] = \text{ммоль/г}$

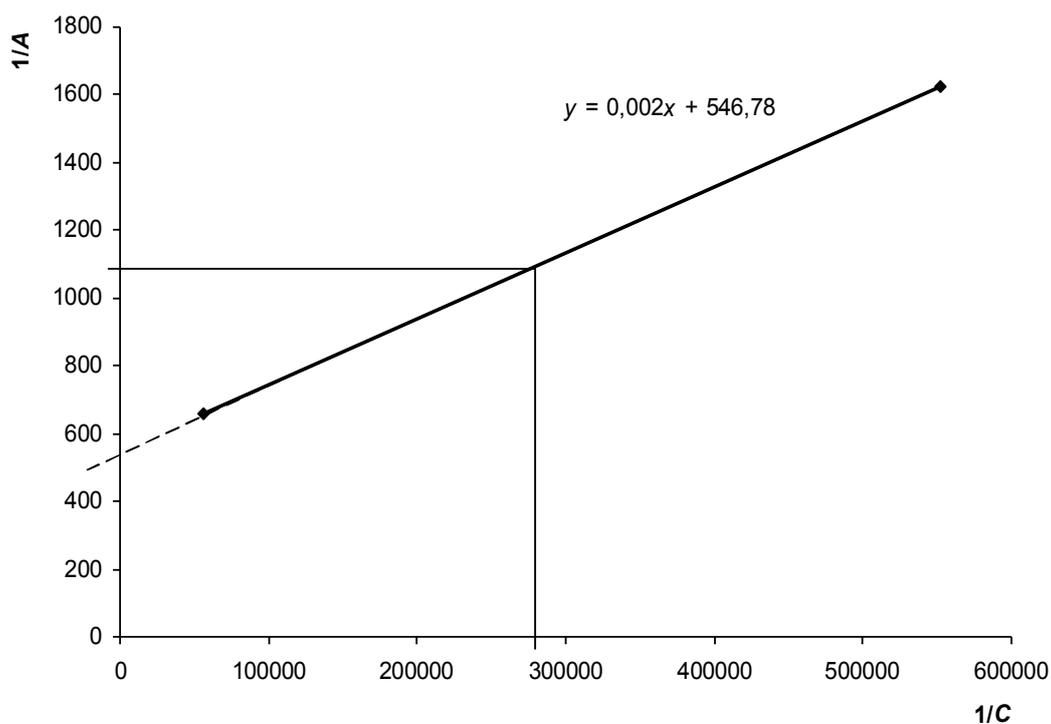


Рис. В14 – Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при адсорбции *n*-нитроанилина шлаком ПФНК: $[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/дм}^3$

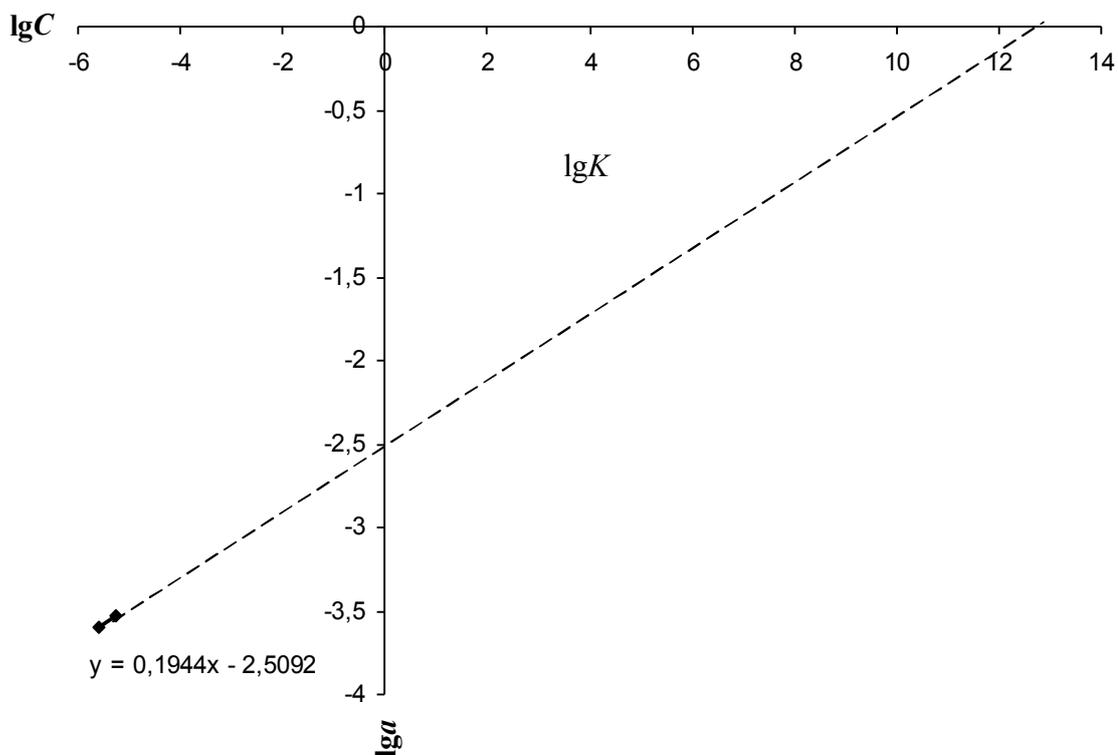


Рис. В15 – Изотерма адсорбции *p*-нитрофенола шлаком ПФНК в логарифмических координатах: $[C_p] = \text{моль/дм}^3$; $[a] = \text{ммоль/г}$

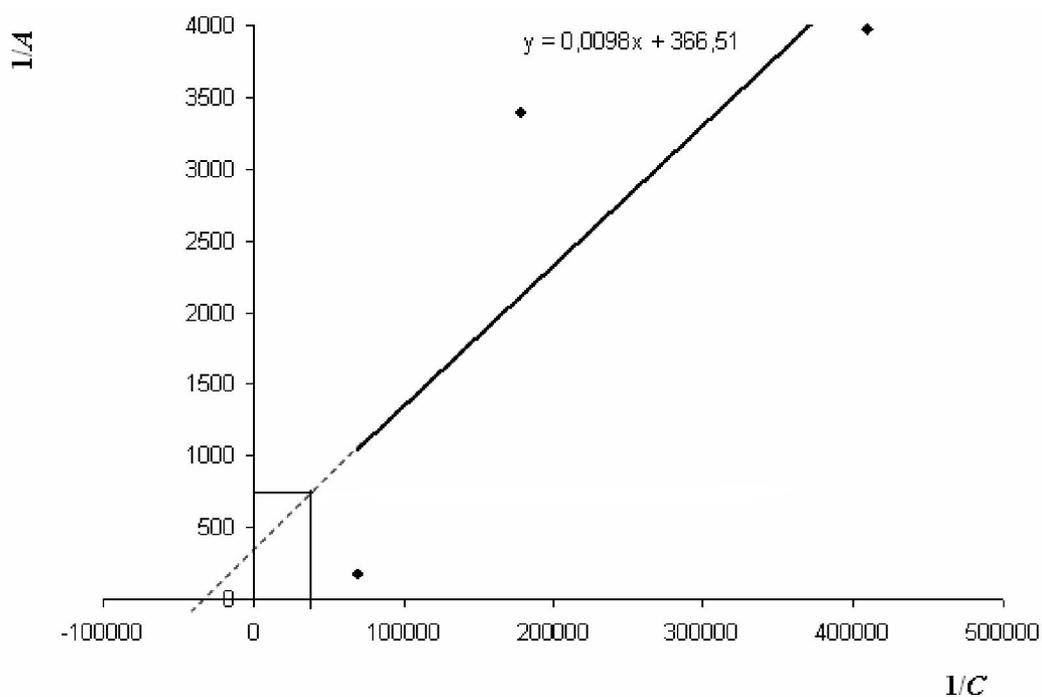


Рис. В16 – Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при адсорбции *p*-нитрофенола шлаком ПФНК: $[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/дм}^3$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Схема методики определения полезных свойств металлургических шлаков
с целью их практического применения в качестве сорбентов**

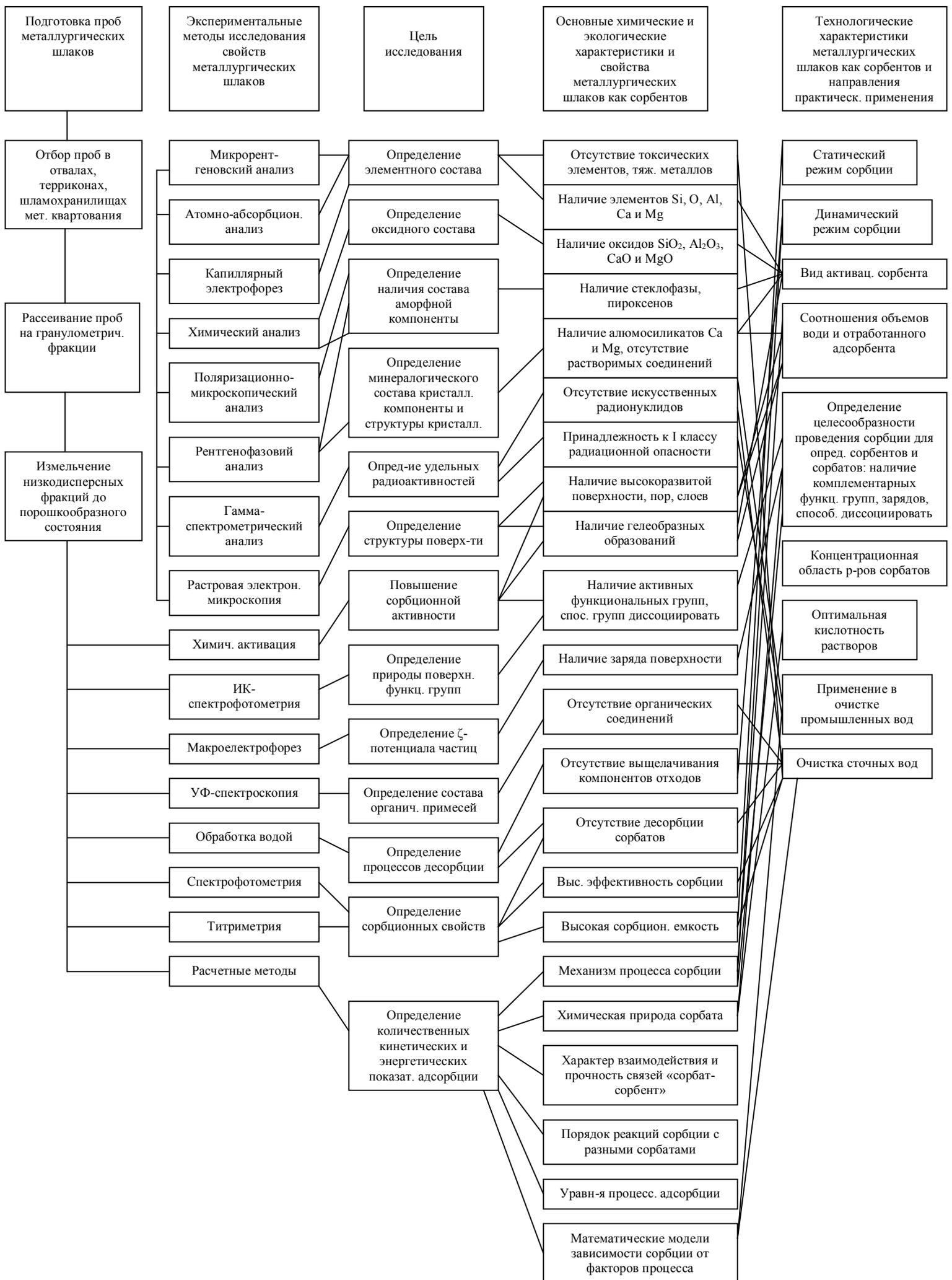


Рис. Г1 – Схема методики определения полезных свойств металлургических шлаков с целью их практического применения в качестве сорбентов

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Практическое внедрение полученных результатов



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

«30» Жовтня 2011 р.

м. Харків

Дійсним актом підтверджується, що результати дослідження сорбційних властивостей шлаку виробництва феросплавів Побужського феронікелевого комбінату, які виконані проф. Хоботовою Е.Б., асп. Грайворонською І.В., співробітниками Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, **впроваджені і використовуються** в системі водопідготовки й водовідведення ТОВ «ПФК», смт. Побузьке та на об'єкті «Водопостачання м. Бердянська з Каховського магістрального каналу» – в системі контактних освітлювачів на водоочисних спорудженнях Західного групового водоводу, при сорбційній очистці стічних вод у період з «04» квітня 2011 р. по «30» Жовтня 2011 р. Роботи виконувалися у рамках Договорів № 05-1Ф від «19» січня 2009 р. і № 05-4 від 01.11.2009 р. між ТОВ НВП «Ноосфера» м. Харків і, відповідно, ТОВ «Побужський феронікелевий комбінат» смт. Побузьке, Голованівський район, Кіровоградська область та Комунальне підприємство «Облводоканал» Запорізької обласної ради, м. Запоріжжя.

Сорбент з високою сорбційною ємністю отримувалася за допомогою хімічної активації поверхні шлакових часток. Основний мінерал шлаку діопсид складу $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Оксидний склад шлаку дозволяє точно розрахувати його кислотно-основні властивості (таблиця 1). Амфотерний оксид Al_2O_3 в кислих шлаках проявляє себе як основний, що і враховувалось при розрахунках.

Таблиця 1 – Оксидний склад шлаку, показники кислотності та основності

Масова доля оксидів, %									К	О
CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	інші		
12,5	9,0	50,0	14,0	7,0	1,5	0,9	0,4	< 0,2	1,38	0,72

Сорбційні властивості шлаку обумовлені високим вмістом аморфного стану речовини. Вміст кристалічного та аморфного стану речовини діопсидового шлаку:

кристалічний 42,9-50,6 % (середнє 47 %);
аморфний 49,4-57 % (середнє 53 %).

Загверджую

Головний науковий співробітник
Науково-виробничого
ТОВ "МАТЕКО" Дарін В.І.

«30» Жовтня 2013 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

«30» Жовтня 2013 р.

м. Харків

Дійсним актом підтверджується, що результати дослідження очистки стічних вод від органічних барвників шлаковим адсорбентом на основі алюмосилікатів кальцію та магнію, які виконані проф. Хоботовою Е.Б., асп. Грайворонською І.В., співробітниками Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, **впроваджені і використовувались** в технологічному процесі ТОВ "МАТЕКО" при сорбційній очистці стічних вод від органічних барвників у період з «09» квітня 2013 р. по «30» Жовтня 2013 р.

В якості сорбенту використовувався металургійний шлак виробництва феронікелю Побужського феронікелевого комбінату. Основний мінерал шлаку діопсид складу $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Сорбційні властивості шлаку обумовлені високим вмістом аморфного стану речовини. Сорбент з високою величиною адсорбції (*a*) отримували за допомогою хімічної активації поверхні шлакових часток. Величину адсорбції шлаку підвищували за допомогою активації його поверхні 0,5 М розчином H_2SO_4 . Ефективність очистки від органічних барвників складає 96 % впродовж 10 діб. Десорбція органічного барвника відсутня. Шлак не впливає на якість, властивості та хімічний склад води. Сорбент на основі діопсидового шлаку задовольняв вимогам ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» та ДСанПіНу 2.2.7.029 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення».

Розрахунок фактичного природоохоронного річного економічного ефекту від впровадження сорбційної очистки стічних вод

Технологічний процес спрямований на запобігання забруднення навколишнього природного середовища органічними речовинами, що містяться в промислових стічних водах.

$$E = G \cdot S \cdot M_{\text{барвника}} / \Gamma \text{ДК}_{\text{барвника}}$$

де: $G = 400$ грн/умов. Γ – постійний множник, значення якого рекомендується приймати рівним 400 грн/умов. Γ при скиді стічних вод у водоймища після 1985 р.;

S – коефіцієнт для різних водогосподарських ділянок. Для р. Сіверський Донець (Харківська область) дорівнює 3,79.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Расчет класса опасности шлака ПФНК после сорбции

Для количественной оценки влияния металлургических шлаков на окружающую природную среду (ОПС) использовали расчетную методику определения класса опасности, исходя из индекса токсичности [81]. Первоначально рассчитывали индексы токсичности K_i химических ингредиентов, входящих в состав шлаков:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0,1F + C_B)},$$

где $\lg(LD_{50})$ – логарифм средней смертельной дозы химического соединения при введении в желудок;

S – коэффициент, отражающий растворимость химического ингредиента в воде;

F – коэффициент летучести вещества;

C_B – количество данного соединения в общей массе отхода, в т/т;

i – порядковый номер конкретного ингредиента.

Классы опасности химических соединений и соответствующие условные величины LD_{50}

Класс опасности	Эквивалент LD_{50}	$\lg(LD_{50})$
I	15	1,176
II	150	2,176
III	5000	3,699
IV	>5000	3,778

После расчета K_i для ингредиентов отхода, выбирают не больше 3, но не меньше 2 ведущих, которые имеют наименьшие K_i . При этом $K_1 < K_2 < K_3$, кроме того, должно выполняться условие $2K_1 > K_3$. Суммарный индекс опасности K_Σ рассчитывают по формуле:

$$K_\Sigma = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad n \leq 3$$

Если условие $2K_1 > K_3$ не выполняется, то расчет K_Σ ведут по значениям K_1 и K_2 . После расчета индекса опасности определяют класс опасности отхода.

Классификация опасности

Величина K_{Σ}	Класс опасности	Степень токсичности
Меньше 1,3	I	Особо опасные
От 1,3 до 3,3	II	Высоко опасные
От 3,4 до 10	III	Умеренно опасные
От 10 и более	IV	Мало опасные

Расчет индексов токсичности компонентов шлака ПФНК и расчет класса опасности. Приняты следующие условия:

– алюмосиликаты Ca и Mg относятся к III классу опасности, поэтому $\lg(LD_{50})=3,699$; вышеуказанные соединения нерастворимые и нелетучие ($S=0$ и $F=0$). Таким образом, при расчете K_i учитывается только содержание минералов в шлаках $C_{в}$.

– анилин: $LD_{50}=1075$ мг/кг; $S=0,034$; $F=0,0003$ [191].

– фенол: $LD_{50}=427$ мг/кг; $S=0,082$; $F=0,0005$ [191].

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов шлака ПФНК

№	Компонент	$\lg(LD_{50})$	S	F	$C_{в}$, т/т	K_i
1	SiO ₂	3,699	-	-	0,50	7,4
2	Al ₂ O ₃	3,699	-	-	0,096	38,5
3	CaO	3,699	-	-	0,157	23,6
4	MgO	3,699	-	-	0,065	56,9
5	железистые шпинелиды (Fe ₂ O ₃)	3,699	-	-	0,182	20,3
6	анилин C ₆ H ₅ NH ₂	3,03	0,034	0,0003	0,000114	88,9
7	фенол C ₆ H ₅ OH	2,6	0,082	0,0005	0,00248	30,6

В таблице приведены исходные данные и расчетные значения K_i компонентов шлака, согласно которым рассчитан суммарный индекс опасности шлака. Выбираем три наименьших значения индексов токсичности: $K_1=7,4 < K_2=20,3 < K_3=23,6$. Так как не выполняется условие $2K_1 > K_3$, то суммарный индекс опасности рассчитываем по значениям $K_1=7,4$ и $K_2=20,3$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (7,4 + 20,3) = 6,9.$$

Согласно K_{Σ} , шлак после сорбции анилина и фенола относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Согласно [192] степень вредного воздействия умеренно опасных металлургических шлаков на ОПС средняя.