

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Сумський державний університет**

**ГРАЙВОРОНСЬКА ІННА ВАЛЕРІЄВНА**

УДК 504.064.4:658.567.1:574.63

**ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ**  
**ВИКОРИСТАННІ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ В СОРБЦІЙНИХ**  
**ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИСТКИ ВОД**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Суми – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Хоботова Еліна Борисівна,**  
Харківський національний  
автомобільно-дорожній університет,  
завідувач кафедри хімії.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Касімов Олександр Меджитович,**  
Державне підприємство  
«Український науково-технічний  
центр металургійної промисловості  
«Енергосталь»,  
головний науковий співробітник;

доктор технічних наук, професор  
**Філатов Лев Григорович,**  
Сумський державний університет,  
професор кафедри прикладної екології.

Захист відбудеться «28» листопада 2014 р. об 11.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.04 в Сумському державному університеті за адресою: м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, ауд. Ц-204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Л. Л. Гурець

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми** полягає в покращенні екологічної ситуації промислових регіонів при використанні металургійних шлаків в сорбційних технологіях очистки промислових стічних вод з суттєвою мінімізацією їх об'ємів. Впровадження маловідходних технологій стимулює реалізацію заходів з охорони навколишнього середовища: виявлення ресурсної цінності та корисних властивостей металургійних шлаків, обґрунтування доцільності їх утилізації в якості технічних матеріалів та сорбентів при очистці промислових стічних вод. Екологічна безпека забезпечується шляхом запобігання скиду промислових стічних вод при впровадженні систем оборотного водопостачання підприємств за рахунок використання металургійних шлаків в якості сорбційного матеріалу.

На теперішній час відсутні відомості про адсорбцію шлаковими адсорбентами органічних сполук різної природи з водних розчинів, що не дає можливості регулювати процес сорбційної очистки промислових стічних вод. Разом з тим подібні питання виникають в технологіях очистки промислових стічних вод та водопідготовки у зв'язку з підвищенням вимог до екологічної безпеки промислових підприємств. Є актуальним емпіричне визначення найбільш ефективних умов адсорбційної очистки стічних вод шлаковими сорбентами: ТОВ Побужського феронікелевого комбінату (ПФНК), ПАТ Нікопольського заводу феросплавів (НЗФ) та ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», встановлення загальних закономірностей, що допомагають підвищити ефективність технологічного режиму.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основою для виконання досліджень за обраною темою є Закон України «Про відходи», Постанови Верховної Ради України «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».

Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень, здійснюваних за тематичними планами Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідних робіт на кафедрі хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, в яких здобувач була виконавцем ряду етапів: «Сорбційні властивості металургійних шлаків на основі алюмосилікатів кальцію та магнію» (державний реєстр № 0111U009852); «Визначення сорбційних властивостей металургійних шлаків» (державний реєстр № 0113U005176); «Ступінчата адсорбційна очистка стічних вод шлаковим сорбентом» (державний реєстр № 0113U005762).

**Метою дисертаційної роботи** є забезпечення екологічної безпеки шляхом мінімізації накопичення промислових стічних вод та використання металургійних шлаків як техногенної сировини в технологіях сорбційної очистки промислових стічних вод від органічних забруднювачів.

**Для досягнення мети поставлені та вирішені такі задачі:**

- обґрунтування екологічної безпеки за рахунок використання металургійних шлаків в якості адсорбентів, визначення елементного, мінералогічного та радіонуклідного складів шлаків та змін морфології поверхні шлакових частинок в різних умовах;
- виявлення кореляції між умовами активації шлаків та зміною природи поверхневих функціональних груп, збільшенням швидкості адсорбції та сорбційної активності за рядом органічних речовин, підбору інтервалу рН промислових стічних вод, що забезпечує підвищення ефективності адсорбції;
- вивчення кінетичних характеристик процесу адсорбції органічних сполук різного походження шлаковими адсорбентами та кількісний опис протікання адсорбції в реальних умовах;
- обґрунтування екологічної безпеки шлаків після сорбції шляхом дослідження процесів десорбції сорбатів із шлаків;
- розробка схем оборотного водопостачання при використанні сорбційної очистки шлаковими адсорбентами стічних вод, які вміщують органічні забруднювачі.

**Об'єкт дослідження** – процеси адсорбційної очистки промислових стічних вод від органічних забруднювачів при використанні металургійних шлаків в якості адсорбентів для забезпечення екологічної безпеки.

**Предмет дослідження** – підвищення ефективності адсорбційної очистки промислових стічних вод сорбентами на основі металургійних шлаків шляхом встановлення кореляція між оксидним, мінералогічним складом фракцій, видом її активації та кількісними показниками адсорбції, що характеризують ресурсну цінність шлаків як адсорбентів.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. Мінералогічний склад техногенної сировини визначено за допомогою рентгенофазового і петрографічного аналізу. Елементний склад і морфологія поверхні частинок шлаків досліджені методом електронно-зондового мікроаналізу на скануючому електронному мікроскопі. Гамма-спектрометричним методом встановлено показники радіаційної активності шлаків. Природа та стан поверхневих функціональних груп шлакових частинок визначались за допомогою ІЧ-спектрофотометрії. Адсорбційні властивості зразків визначені наступними методами: спектрофотометричним, хроматографічним, флуориметричним та загального вуглецю. Вимивання власних компонентів шлаку у розчин та процеси десорбції поглинених сорбатів досліджені методом капілярного електрофорезу.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Теоретично обґрунтована та експериментально доведена висока ефективність адсорбційної очистки промислових стічних вод від органічних забруднювачів отриманими шлаковими сорбентами на основі металургійних шлаків.

Вперше:

– науково обґрунтовано критерії екологічно безпечного використання металургійних шлаків у виробництві адсорбентів і виявлено варіювання елементного, оксидного, мінералогічного і радіонуклідного складів гранулометричних фракцій металургійних шлаків, на основі яких розширена база даних щодо корисних властивостей і вмісту природних радіонуклідів у металургійних шлаках;

– встановлено умови підвищення ефективності адсорбційного процесу очистки промислових стічних вод при виявленні взаємозв'язку між часткою аморфної фази і адсорбційних центрів, ступенем розпушення і зарядом поверхні частинок шлаків, видом хімічної активації фракцій шлаків та їх адсорбційної активності;

– досліджено механізм процесу адсорбції органічних сполук шлаковими адсорбентами в різних умовах, причини його змінення у часі та отримано математичні моделі процесу адсорбції;

– набув подальшого розвитку науковий напрям щодо підвищення ефективності адсорбції органічних сполук різного походження шлаковими сорбентами, що дозволяє створювати високоефективні технологічні режими адсорбційної очистки промислових стічних вод.

**Практичне значення одержаних результатів.** За результатами висунутих у роботі наукових положень та отриманих експериментальних даних розроблено методика визначення сорбційних властивостей металургійних шлаків, що дозволяє найбільш ефективно і повно вивчити сорбційні властивості шлаків, спрогнозувати перспективи використання шлаків у сорбційних технологіях очистки промислових стічних вод, зекономити водні ресурси при подальшому використанні шлаків в якості адсорбентів техногенного походження.

Розроблено спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку з високими показниками адсорбції. Розроблена методика розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом на основі діопсиду в різних умовах процесу, що ґрунтується на достовірних рівняннях регресії, включає основні кількісні показники та параметри протікання адсорбційного процесу, дозволяє визначити оптимальні умови адсорбції органічних сполук, розрахувати ефективність і величину адсорбції, рекомендується для прогнозування протікання сорбційної очистки промислових стічних вод у реальних умовах.

Розроблено спосіб перехресно-ступінчатої адсорбційної очистки промислових стічних вод шлаковим сорбентом із забезпеченням циклу оборотного водопостачання. Розроблено спосіб протиточно-ступінчатої адсорбційної очистки промислових стічних вод від ПАР в області високих концентрацій.

Пріоритет розробок захищено 2 патентами України на корисні моделі, 1 патентом України на винахід та 2 свідоцтвами о реєстрації авторських прав на наукові та практичні твори. Результати досліджень впроваджено у науково-виробничому ТОВ «МАТЕКО» (акт впровадження від 28 лютого 2013 р.),

ТОВ НВП «Ноосфера» та використовуються в системі водопідготовки й водовідведення ТОВ «ПФК» (сmt. Побузьке) та на об'єкті «Водопостачання м. Бердянська з Каховського магістрального каналу» (акт впровадження від 30 травня 2011 р.), в навчальному процесі Харківського національного автомобільно-дорожнього університету при підготовці бакалаврів за напрямками 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 6.060101 «Будівництво».

**Особистий внесок здобувача.** Основні ідеї, теоретичні положення, результати експериментальних досліджень, узагальнення та висновки дисертаційної роботи належать автору. Автором проведено аналіз літературних джерел за темою дисертації, визначено мету і задачі роботи, проведено науковий аналіз і обробку експериментальних результатів, зроблено внесок в обґрунтування і формулювання висновків [1, 2]. Здобувачем визначено адсорбційні властивості металургійних шлаків [3–7, 18, 30, 32], розроблено спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку та методику розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом [20, 23, 24]. Розроблено схему адсорбційної ступінчастої очистки промислових стічних вод від органічних забруднювачів із забезпеченням циклу оборотного водопостачання [21, 22, 39].

**Апробація результатів досліджень.** Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: V Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів» (м. Дніпропетровськ, 2009 р.); VI–X Всеукраїнських наукових конференціях студентів, магістрів та аспірантів «Сучасні проблеми екології та геотехнології» (м. Житомир, 2009–2013 рр.); XIV Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2011 р.); VI, VII Міжнародних науково-практичних конференціях за участю молодих учених і студентів «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів» (м. Харків, 2011, 2012 рр.); IV, V Міжнародних науково-практичних конференціях «Людина – природа – суспільство: теорія і практика безпеки життєдіяльності, екології та валеології» (м. Сімферополь, 2011, 2012 рр.); XVIII, XIX Міжнародних науково-практичних конференціях «Екологія, енерго- та ресурсозбереження, охорона навколишнього середовища та здоров'я людини, утилізація відходів» (м. Щолкіне, 2010, 2011 рр.); VII, IX Міжнародних конференціях «Співробітництво для вирішення проблеми відходів» (м. Харків, 2010, 2012 рр.); XVIII–XX Міжнародних науково-технічних конференціях «Екологічна та техногенна безпека. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів» (м. Бердянськ, 2010–2012 рр.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія – освіта, наука, промисловість і здоров'я» (м. Белгород, 2011 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2012 р.);

III, IV Всеукраїнських з'їздах екологів з міжнародною участю (м. Вінниця, 2011, 2013 рр.); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Форми життя та питання їх співіснування» (Лондон – Одеса – Київ, 2011 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених «Екологічний інтелект – 2013» (м. Дніпропетровськ, 2013 р.).

**Публікації.** Матеріали дисертації опубліковано в 40 наукових роботах, серед них 2 монографії (в співавторстві), 13 статей у фахових виданнях, 4 статті у зарубіжних виданнях, 16 матеріалів конференцій, 2 патенти України на корисні моделі, 1 патент України на винахід та 2 свідоцтва України на реєстрацію авторського права.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 223 сторінки, з яких 166 сторінок основного тексту з 37 таблицями і 28 рисунками по тексту, список використаних джерел з 192 найменувань на 26 сторінках і 6 додатків на 31 сторінці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт і предмет дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи, представлено загальну характеристику роботи.

У **першому розділі** обговорено проблему накопичення великих об'ємів промислових стічних вод та необхідності їх переробки у тому числі при використанні сорбційних технологій. Показано, що утилізація та переробка техногенних матеріалів з отриманням корисних технічних матеріалів і сорбентів спрямована на реалізацію заходів з охорони навколишнього середовища. Проблемою виявлення ресурсної цінності металургійних шлаків займаються: А. Г. Касіков, О. М. Касімов. Узагальнено досвід використання різних природних та штучно створених матеріалів в якості сорбентів неорганічних та органічних сполук стічних вод. Показано, що значний внесок у вирішення проблеми екологічної безпеки держави і захисту біосфери за допомогою сорбційних технологій зробили А. М. Когановський, А. К. Запольський, А. П. Зосін, М. С. Мальований, М. А. Петрова, В. М. Радовенчик та ін.

Виявлено обмеженість наукових результатів з адсорбції шлаковими адсорбентами органічних сполук різної природи з водних розчинів. Обґрунтовано доцільність вибору металургійних шлаків в якості сорбентів органічних сполук, що містяться у промислових стічних водах. Показана необхідність визначення кореляції між хімічним складом металургійних шлаків та кількісними показниками, що характеризують їх сорбційну активність. Проведено порівняльний аналіз методів переробки, регенерації та утилізації адсорбентів після сорбції.

У другому розділі обґрунтовано вибір фізико-хімічних методів дослідження, що дозволяють достовірно визначити склад металургійних шлаків і прогнозувати їх властивості як сорбентів органічних сполук. Вивчення властивостей і модифікації металургійних шлаків потребує комплексного підходу, що включає рентгенофазовий, петрографічний, електронно-мікроскопічний, гамма-спектрометричний аналіз і електронно-зондовий мікроаналіз. Методом повітропроникності визначені питомі поверхні ( $S$ ) фракцій шлаків <0,63 мм: шлак НЗФ  $S = 880 \text{ см}^2/\text{г}$ ; шлак «АрселорМіттал»  $S = 1625 \text{ см}^2/\text{г}$ . Питома поверхня шлаку ПФНК розрахована по значенню, що відповідає максимуму ізотерми адсорбції:  $S = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Фракційний склад шлаку ПФНК від 0,315 до 2,5 мм.

Рентгенофазовим аналізом в складі шлаку ПФНК виявлено мінерал діопсид  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , шарувата структура якого сприяє до прояву ним сорбційних властивостей. Зразок, оброблений водою протягом місяця, окрім діопсиду містить кварц, маргарит  $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , альбіт  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , ілліт  $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$ . В складі шлаку НЗФ окрім мінералу діопсиду виявлено мінерал – титанит  $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$ . Основними мінералами шлаку «АрселорМіттал» є ранкініт  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , окерманіт  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  та геленіт  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ .

Елементні склади гранулометричних фракцій шлаку ПФНК практично ідентичні друг другу та складу шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn. В останньому випадку спостерігаються від'ємності за завищеним вмістом S, Mn та F. Шлак НЗФ виробництва сплавів FeMn має суттєво інший склад. Переважання карбідів Fe та Mn, наявність Fe, Mn, S, P та Sr, практична відсутність склофази приводить до того, що даний шлак неможливо розглядати як перспективний шлаковий сорбент. Доведено, що шлак ПФНК на 53 % складається з діопсиду в аморфному стані, що підвищує сорбційну активність шлаку за рахунок поверхневого поглинання сорбатів аморфною фазою.

Порівняння елементного складу гранульованого (фракція >10 мм) та відвального доменних шлаків «АрселорМіттал» показує, що у відвальному шлаку менше Ca, але присутні Fe і Mn. Аналіз оксидного складу фракції >10 мм гранульованого шлаку показав високий вміст алюмосилікатів кальцію та магнію.

За допомогою растрової електронної мікроскопії доведено присутність склофази та рідких пор на поверхні зразків шлаків ПФНК та шлаку НЗФ виробництва FeSiMn (рис. 1, а, б). Поверхня відвального шлаку «АрселорМіттал» по зрівнянню з гранульованим більш розрихлена (рис. 1, в, г).

Різна величина кристалітів та їх морфологія визначають напругу в шлаковому склі та впливають на сорбційну активність фракції. На мікрофотографіях видна структуроутворююча пористість. Згідно стану поверхневого шару всі вивчені шлаки є хорошими адсорбентами, що мають чисельні мікроскопічні виступи та поглиблення.



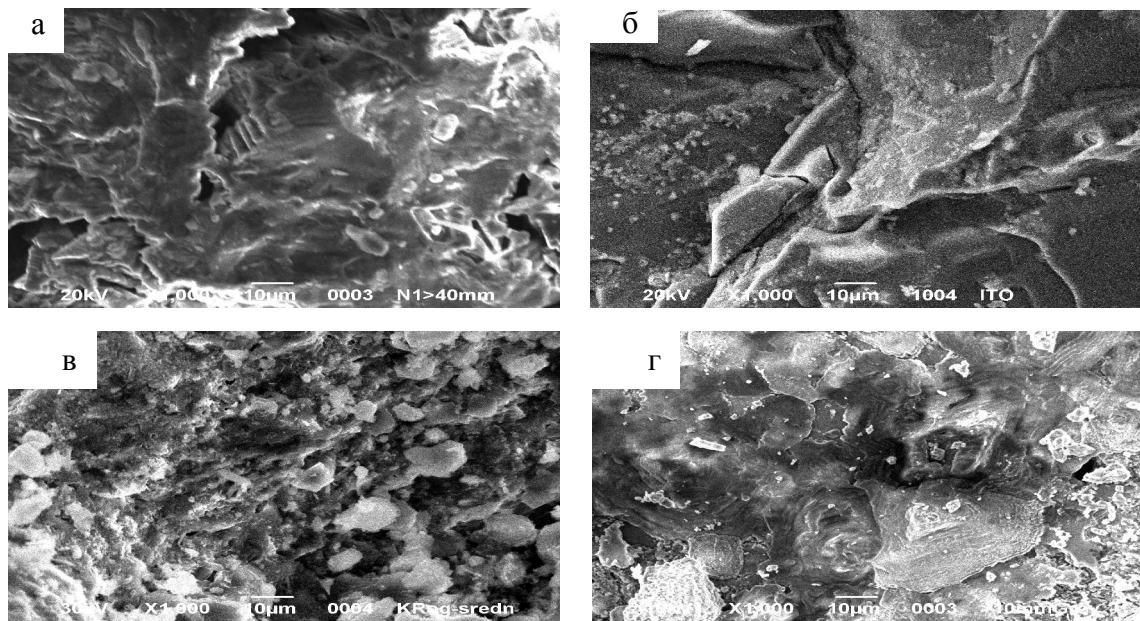


Рисунок 1 – Мікрофотографії поверхні частинок: а – фракції шлаку >20 мм ПФНК; б – шлаку НЗФ виробництва FeSiMn; в, г – доменного шлаку «АрселорМіттал»: в – відвального, середня проба; г – гранульованого, фракція >10 мм. Збільшення 1000

Гамма-спектрометричним методом визначені питомі активності радіонуклідів ( $C_i$ ) та ефективні питомі активності ( $C_{\text{еф.}}$ ) шлаків, які не перевищують 370 Бк/кг, що відповідає I класу радіаційної небезпеки. Таким чином, шлаки можуть використовуватись в якості технічних матеріалів: будівельних матеріалів та сорбентів.

Обґрунтовані методи вивчення сорбційних властивостей шлаків по відношенню до органічних сполук різних класів: спектрофотометричний, хроматографічний, флуориметричний, капілярного електрофорезу та визначення вмісту загального вуглецю, що дозволяють визначити концентрації органічних сорбатів в широких інтервалах концентрацій.

Показано, що основними критеріями ефективного використання шлаків в якості сорбентів є: відсутність токсичних елементів, наявність алюмосилікатів кальцію та магнію, аморфного стану речовин, пористої або шаруватої структури шлаків, відповідність нормам радіаційної безпеки. Даним критеріям відповідають шлаки ПФНК виробництва сплавів FeNi, НЗФ (сплав FeSiMn) і фракція >10 мм гранульованого доменного шлаку «АрселорМіттал».

**Третій розділ** присвячено вивченню умов адсорбції органічних сполук металургійними шлаками. Пористість частинок шлаку ПФНК складає 46,7 %, більша частина пор замкнута, відкрита пористість дорівнює 3 %. Тому адсорбція ароматичних сполук протікає не в порах, а на відкритій поверхні шлаку, що характерно для порошкоподібних адсорбентів. Підвищення ефективності процесу сорбції можливо при розрихленні та збільшенні площі

поверхні сорбентів. Подібний ефект досягається подрібненням шлаків та хімічною активацією поверхні частинок розчинами кислот або лугів.

Величину адсорбції шлаків ( $a$ ) визначали за формулою:

$$a = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг / г,} \quad (1)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  – відповідно концентрації сорбату до та після сорбції, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

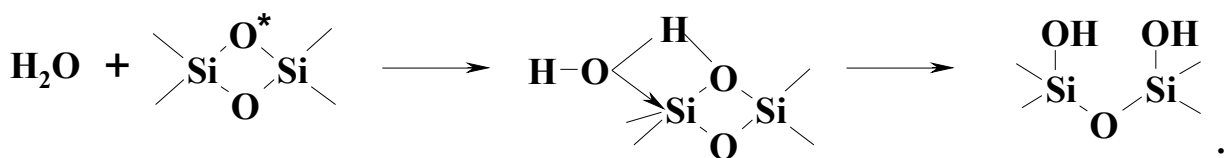
$m$  – маса сорбенту, г.

В якості сорбатів досліджені органічні барвники: метиленовий синій (МС), метилвіолет (МВ), Конго Червоний (КЧ); ароматичні сполуки: фенол, *n*-нітрофенол, анілін, *n*-нітроанілін; ПАР: аніоноактивний ПАР (АПАР) – натрієва соль додецилсульфоїкислоти  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , катіоноактивний ПАР (КПАР) входить до складу препарату Polyram.

Показано, що найбільш ефективна кислотна активація шлаку ПФНК при обробці шлаку в 0,5 М розчині сульфатної кислоти при температурі 20 °С, при якій досягається максимальне травлення та розрихлення поверхні частинок. Підвищення концентрації кислоти визиває надлишкову витрату реактиву, а зменшення – знижує ємність шлаку. Розрахунок оксидного складу шлаків показав вилуговування зі шлаку сполук алюмінію, кремнію та магнію. Лужна активація визиває розчинення кремнезему. Розроблено спосіб отримання адсорбенту на основі металургійного шлаку за рахунок хімічної активації поверхні шлакових частинок.

Для шлаку НЗФ величина адсорбції кислотно-активованого шлаку складає 97 % від максимуму при ефективності очистки розчину 92 %, що цілком достатньо для видалення органічних сполук зі стічних вод. Ліміт сорбції шлаком «АрселорМіттал» практично не залежить від виду хімічної активації, у зв'язку з цим рекомендована обробка шлаку водою. Ефективність вилучення сорбату 97 %.

Методом ІЧ-спектрофотометрії показано, що хімічна активація змінює природу та кількість функціональних груп шлаку. При спіканні шлаку протікає термічне дегідроксилювання. Вихідний шлак характеризується смугами поглинання силоксанової ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ), силанольної ( $\equiv Si-OH$ ) груп та молекул води. Наявність аморфних речовин і сильна напруга силоксанових зв'язків сприяють протіканню при кислотній активації регідроксилювання з підвищенням інтенсивності піку поглинання силанольних груп



Дисоціація силанольних груп визначає негативний заряд поверхні шлакових частинок. Методом макроелектрофорезу зависей шлаків визначені електрокінетичні потенціали шлакових частинок ( $\xi$ ) (таблиця 1).

Таблиця 1 – Електрокінетичні потенціали шлакових частинок

| Шлак металургійного комбінату | $\xi$ , мВ |
|-------------------------------|------------|
| ПФНК                          | 22,2       |
| НЗФ                           | 15,1       |
| «АрселорМіттал Кривий Ріг»    | 11,7       |

Практичне використання шлакових сорбентів дозволяється при відсутності вимивання з них власних компонентів та поглинених сорбатів. Підлогування води після витримки шлаку протягом 1 міс. пояснюється гідролізом силікат-іонів. Перевищення норм за катіонами ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) та

аніонами ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ ) не спостерігається, окрім катіону  $Ba^{2+}$ , після витримки шлаку НЗФ. Отже, даний шлак можна рекомендувати в якості сорбенту для очистки стічних промислових вод тільки за умови оборотного водопостачання. Доведено відсутність десорбції поглинених сорбатів з поверхні шлаків.

**Четвертий розділ** присвячено вивченню кінетичних характеристик адсорбції шлаковими сорбентами органічних барвників, низькомолекулярних ароматичних сполук і ПАР та впливу кислотності рідкої фази на ефективність адсорбції.

Розрахунково-графічним методом визначено зміну порядку процесу адсорбції МС шлаками: у початковий період процесу реалізується другий порядок адсорбції при електростатичній взаємодії функціональних груп сорбенту та іонів сорбату, після зв'язування усіх функціональних груп протікає міжмолекулярна взаємодія на вільній поверхні шлаку (перший порядок процесу). Чим більше відношення «сорбат : шлак», тим раніше у часі відбувається зміна порядку реакції. Визначені константи швидкості реакції та періоди напівнасичення ( $\tau_{1/2}$ ) для процесів різних порядків, які дорівнюють для шлаків, доб.: ПФНК –  $\tau_{1/2(2)}=4,31$ ;  $\tau_{1/2(1)}=49,5$ ; НЗФ –  $\tau_{1/2(2)}=1,35$ ;  $\tau_{1/2(1)}=9,6$ ; «АрселорМіттал» –  $\tau_{1/2(1)}=6,6$ .

Відсутність ступінчатого характеру ізотерм адсорбції говорить о наявності адсорбційних центрів з однаковою активністю (рис. 2). Випукла форма ізотерм свідчить про протікання адсорбції по одному механізму з утворенням мономолекулярного шару сорбату.

В інтервалі низьких концентрацій сорбату МС адсорбція шлаковими частинками описується рівняннями Фрейндліха, по всій концентраційній області – рівняннями Ленгмюра (таблиця 2). Згідно величинам константам адсорбції  $K$  розраховані ізобарно-ізотермічні потенціали адсорбції.

pH розчинів впливає на ефективність адсорбції МС (рис. 3). В кислому середовищі на поверхні шлаку утворюється гелеподібний шар кремнієвої кислоти з високими сорбційними властивостями. В інтервалі pH 4,8–10,4

ефективність вилучення МС досягає 97 % при величині адсорбції 93 % від граничної. В дуже кислих розчинах зменшується дисоціація силанольних груп,

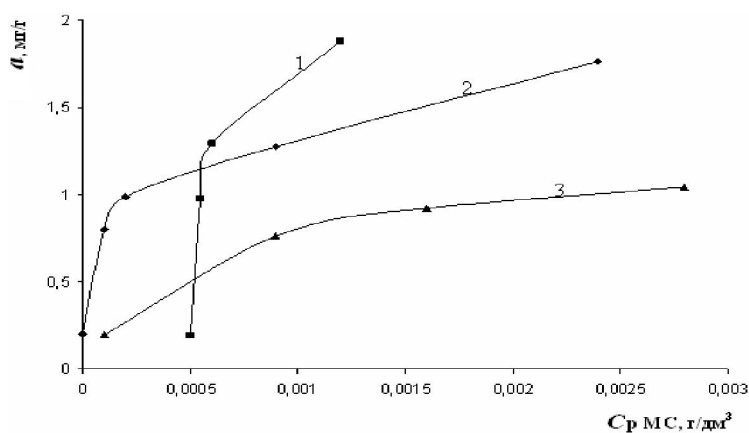


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції МС сорбентами на основі металургійних шлаків підприємств: 1 – НЗФ; 2 – «АрселорМіттал Кривий Ріг»; 3 – ПФНК

Таблиця 2 – Рівняння Фрейндліха і Ленгмюра адсорбції МС шлаковими сорбентами

| Шлаковий сорбент          | ПФНК                                                                               | НЗФ                                                                              | «АрселорМіттал»                                                        |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Рівняння Фрейндліха       | $a = 3,72 \cdot C_p^{0,58}$                                                        | $a = 31,6 \cdot C_p^{0,68}$                                                      | $a = 10,5 \cdot C_p^{0,61}$                                            |
| Рівняння Ленгмюра         | $A = 3,8 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}$<br>ммоль/г | $A = 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{1,5 \cdot 10^5 C}{1,5 \cdot 10^5 C + 1}$<br>ммоль/г | $A = 10^{-2} \frac{2,2 \cdot 10^5 C}{2,2 \cdot 10^5 C + 1}$<br>ммоль/г |
| $-\Delta G$ ,<br>кДж/моль | 33                                                                                 | 29                                                                               | 30                                                                     |

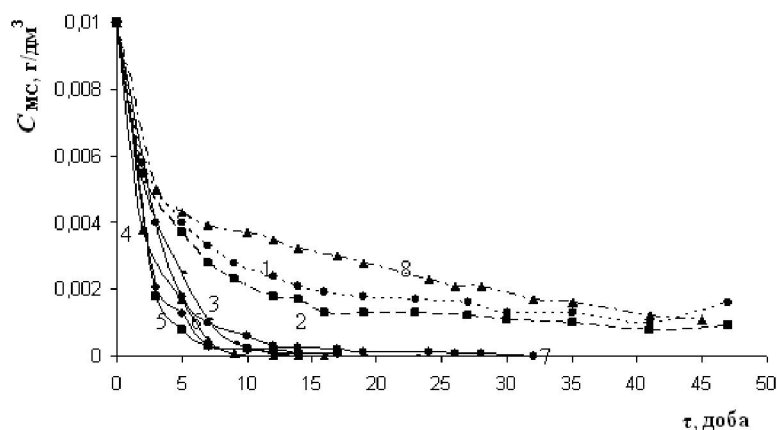


Рисунок 3 – Зміна у часі концентрації розчинів МС при адсорбції шлаковим сорбентом із розчинів з рН: 1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4; 5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4

негативний заряд поверхні шлаку і поглинання органічних катіонів. При  $pH > 10$  руйнується гелеподібний силікатний шар.

Визначена залежність виду хімічної активації шлаку на основі діопсиду від режиму адсорбції органічних барвників на прикладі МВ: кислотна активація шлаку доцільна при статичному режимі адсорбції; лужна – в умовах динамічної адсорбції.

Вивчена адсорбція низькомолекулярних ароматичних сполук шлаком ПФНК, однією з причин якої є утворення водневих зв'язків  $\pi$ -електронів бензольного кільця з поверхневими силанольними групами. Ефективність адсорбції зростає у ряду: *n*-нітрофенол < фенол < анілін < *n*-нітроанілін. Менш виражена адсорбція *n*-нітрофенолу по зрівнянню з фенолом, пов'язана зі зменшенням негативного заряду на атомі кисню та послабленням водневого зв'язку між фенольною групою та ОН-групами поверхні шлаку.

Адсорбція ароматичних сполук шлаком ПФНК описується рівняннями Ленгмюра: для *n*-нітроаніліну  $A = A_{\text{гран}} \cdot \frac{KC}{KC+1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \frac{2,8 \cdot 10^5 C}{2,8 \cdot 10^5 C + 1}$ , ммоль/г, при  $\Delta G = -31$  кДж/моль; для *n*-нітрофенолу  $A = 2,7 \cdot 10^{-3} \frac{4,5 \cdot 10^4 C}{4,5 \cdot 10^4 C + 1}$ , ммоль/г, при  $\Delta G = -26,5$  кДж/моль.

Розрахунок долі неіонізованих молекул  $(1-\alpha) = \frac{1}{1 + K_{b(a)}[H^+] \cdot 10^{14}}$  показав,

що збільшення ефективності адсорбції слабких ароматичних електролітів на шлаках пов'язано зі зменшенням здатності електролітів до дисоціації:

|                            |   |                            |   |                             |   |                             |
|----------------------------|---|----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| <i>n</i> -нітрофенол       | < | фенол                      | < | анілін                      | < | <i>n</i> -нітроанілін       |
| $K_a = 7,08 \cdot 10^{-8}$ |   | $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$ |   | $K_b = 3,82 \cdot 10^{-10}$ |   | $K_b = 1,05 \cdot 10^{-13}$ |
| (1- $\alpha$ ) 0,739       |   | 0,999                      |   | 0,992                       |   | 0,999                       |

Вклад дисперсійної взаємодії *n*-нітроаніліну з поверхнею шлаку оцінили порівнянням  $-\Delta G_{\text{експ}} = 31$  кДж/моль з розрахунковим значенням  $-\Delta G$  за сумою інкрементів  $\delta(-\Delta G)$  окремих структурних ланок молекули та її функціональної групи 24,8 кДж/моль. За відношенням  $\frac{\sum \delta(-\Delta G)}{-\Delta G_{\text{експ}}} = 0,8$  вклад дисперсійної взаємодії в адсорбцію складає 80 %. Реалізація дисперсійної взаємодії неіонізованих молекул слабких електролітів з поверхнею шлаків має практичне значення при глибокій очистці промислових стічних вод.

Доведено ефективність протікання адсорбції АПАР та КПАР шлаком на основі мінералу діопсиду в статичному та динамічному режимах процесу в широкому концентраційному інтервалі (таблиця 3).

Вперше експериментально підтверджена адсорбція АПАР шлаковим сорбентом кислотного характеру. Це свідчить про суттєву частку дисперсійної взаємодії в загальному механізмі адсорбції ПАР.

Таблиця 3 – Кількісні критерії адсорбції шлаковими адсорбентами АПАР із розчину початкової концентрації  $C_0 = 0,133 \text{ г/дм}^3$  при різних режимах процесу:  $C$  – кінцева концентрація АПАР у розчині;  $a$  – величина адсорбції;

$E$  – ефективність вилучення АПАР;  $v_{\text{адс.}} = \frac{C_0 - C}{\tau}$  – швидкість вилучення АПАР

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

Ізотерма адсорбції АПАР наведена на рис. 4.

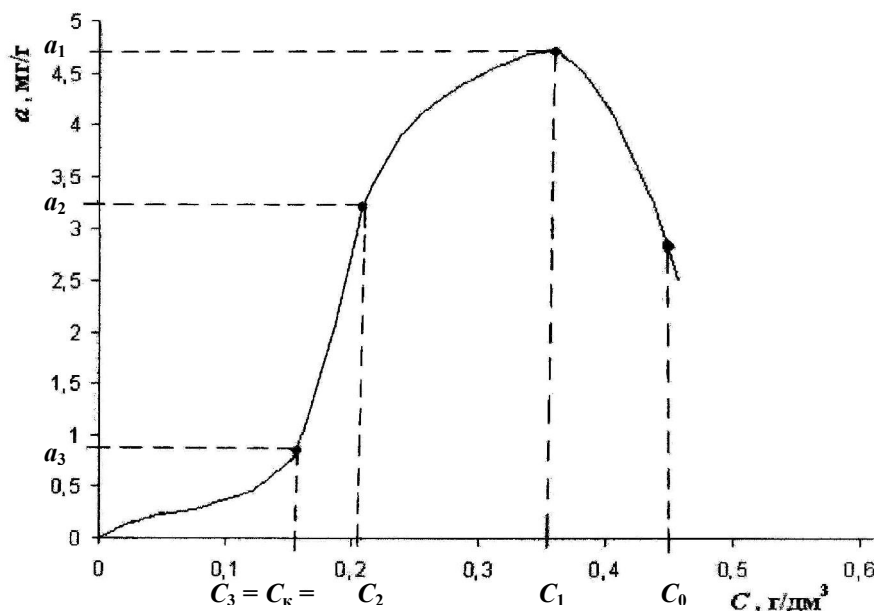


Рисунок 4 – Ізотерма адсорбції додецилсульфонату натрію з робочими концентраціями, координати яких використовуються для проведення протиточно-ступінчатої адсорбційної очистки

Показано, що ПАР утворюють полімолекулярний шар асоціатів на поверхні шлакових частинок при адсорбції з розчинів з концентрацією сорбату нижче критичної концентрації міцеллоутворення (ККМ) з числом молекул АПАР в об'ємному асоціаті, який адсорбується,  $n_{\beta}=26$ , фактором асоціації молекул  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  на поверхні шлакового адсорбенту  $f_{\text{асс}}=743$ , константою асоціації  $K_{\text{асс}}=10^5$ , чому відповідає  $\Delta G_{\text{асс}} = -28,5 \text{ кДж/моль}$ .

**П'ятий розділ** присвячено теоретичному обґрунтуванню заходів щодо забезпечення екологічної безпеки при використанні металургійних шлаків в

технологіях очистки стічних промислових вод, створенню методик визначення сорбційних властивостей техногенної сировини в різних умовах і розробці ресурсозберігаючих адсорбційних процесів.

Математичний опис процесу адсорбції шлаками створено за допомогою пакету прикладних програм MATLAB та його підсистеми Toolbox. Для прогнозування протікання адсорбції в реальних промислових умовах в широкому інтервалі параметрів процесу отримані рівняння регресії другого та третього порядку залежності величини та ефективності адсорбції ( $E$ ) від експериментальних факторів: терміну процесу ( $\tau$ ), рН рідкої фази, відношення «сорбат : шлаковий сорбент» ( $n$ ). Отримано рівняння:

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

$$E = -10,1 + 15,6 \text{ рН} + 10,97 \tau - 1,034 (\text{рН})^2 - 0,1324 \text{ рН} \cdot \tau - 0,4694 \tau^2; \quad (3)$$

$$a = 5,938 + 0,03538 \tau - 17,87 n - 0,003823 \tau^2 + 0,07923 \tau \cdot n + 18,14 n^2 + 6,477 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 0,0002236 \tau^2 \cdot n - 0,03111 \tau \cdot n^2 - 5,892 n^3; \quad (4)$$

$$E = -52,64 + 2,256 \tau + 242,9 n - 0,07112 \tau^2 + 1,012 \tau \cdot n - 132,8 n^2. \quad (5)$$

Графічне зображення рівнянь « $a - \tau - n$ » та « $E - \tau - n$ » представлені на рис. 5.

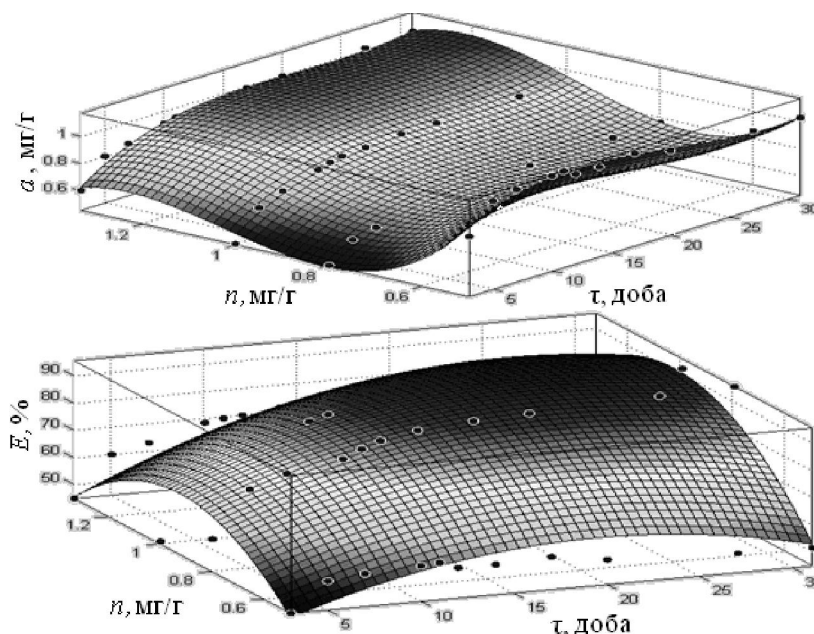


Рисунок 5 – Графічне зображення залежностей « $a - \tau - n$ » та « $E - \tau - n$ »

Широка область найбільш високих значень  $E$  реєструється в тих же інтервалах значень  $\tau$  та  $n$ , що і для залежності, яка виражена рівнянням регресії третього порядку « $a - \tau - n$ ».

Для очистки стічних вод від ПАР на прикладі додецилсульфонату натрію на рівні високих концентрацій розроблена раціональна протиточно-ступінчата адсорбційна схема періодичної дії. Рух води, що очищається та зустрічний рух шлакового адсорбенту в каскаді з трьох адсорберів з відстійниками наведено на рис. 6. Доза адсорбенту повністю насичується ПАР. Свіжа порція шлаку потрапляє тільки в кінцевий адсорбер.

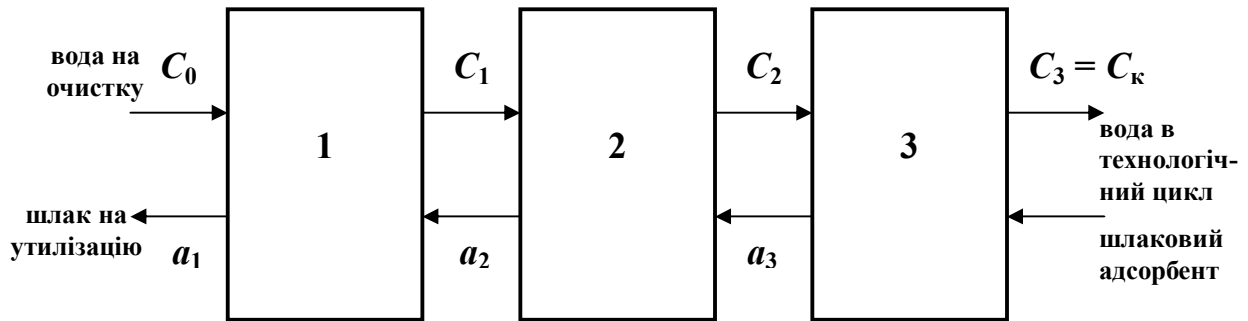


Рисунок 6 – Схема протиточно-ступінчатої адсорбційної очистки стічних вод від ПАР:(1-3) – адсорбери з відстійниками адсорбційного каскаду;  $C$  – концентрації ПАР;  $a$  – ємкість адсорбенту на кожній ступені очистки

На ізотермі адсорбції (рис. 4) вказано концентрації для ступенів каскаду:  $C_0$  – початкова,  $C_k = \text{ККМ}$  – кінцева, а також відповідні величини адсорбції  $a$  сорбенту, згідно яким маса адсорбенту однакова для всіх ступенів каскаду:

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

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

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

При кількості адсорбенту, що використовується ( $62 \text{ кг/м}^3$ ) розраховано відношення  $V_{\text{води}} : V_{\text{адсорбенту}} = 48,4$ , близьке до економічно доцільного  $V_{\text{в}} : V_{\text{адс.}} \geq 50$ . Час контакту шлаку з розчином, що очищається 2-3 години при потоку рідини через адсорбер-змішувач  $1,7-2,5 \text{ м}^3/\text{год}$ . Перевагою способу є висока економіко-екологічна ефективність, зменшення витрати сорбенту по зрівнянню з перехресно-ступінчатою схемою очистки, можливість очистки стічних вод від ПАР на рівні високих концентрацій, застосування способу можливе й при адсорбції КПАР.



Запропоновано спосіб перехресно-ступінчатої адсорбційної очистки стічних вод від органічних забруднювачів із забезпеченням циклу оборотного водопостачання (рис. 7).

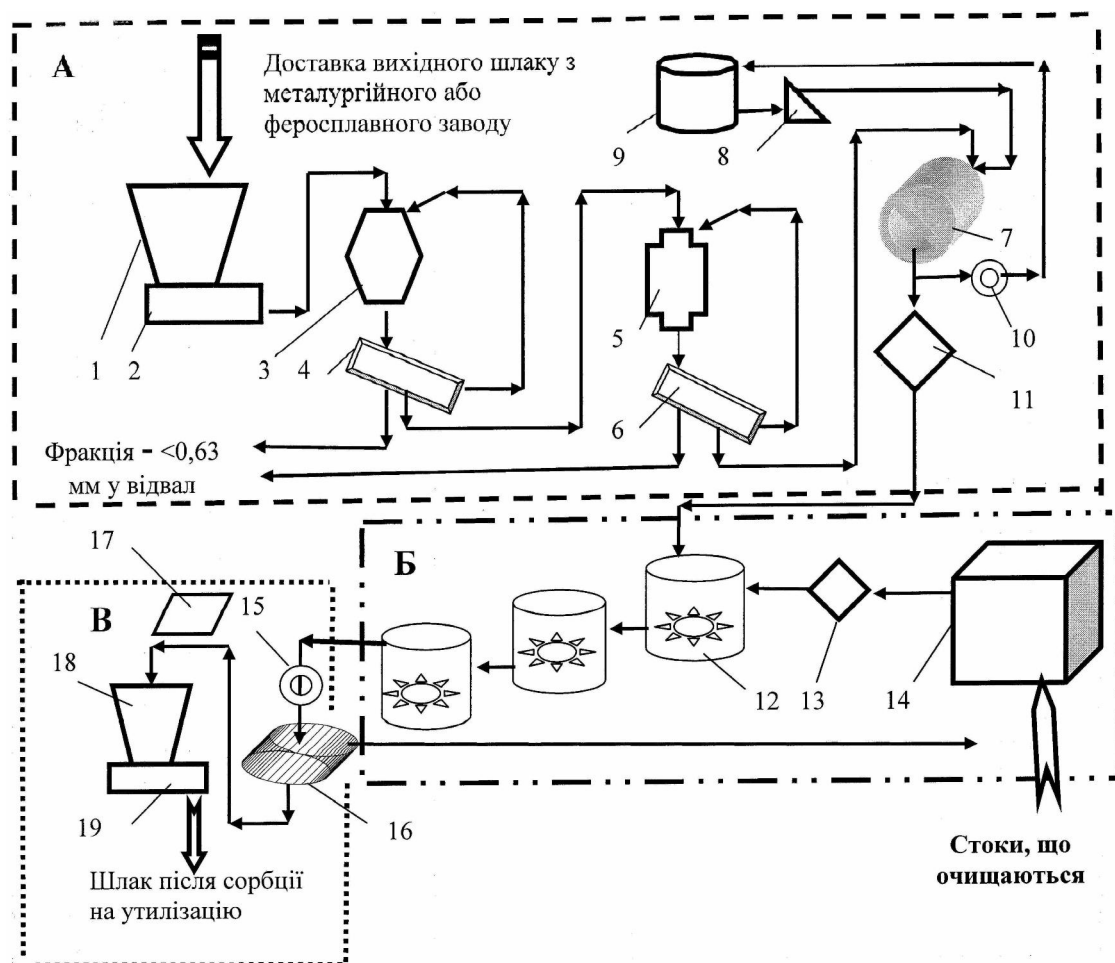


Рисунок 7 – Апаратно-технологічна схема. Експлікація основного обладнання:

- 1 – бункер вихідного металургійного (феросплавного) шлаку (крупність 5-15 мм);
- 2 – живильник лопатевий; 3 – дробарка конусна (фракція на виході 0-5 мм);
- 4 – грохот трьохситовий; 5 – дробарка валкова (фракція на виході 0-2,5 мм);
- 6 – грохот трьохситовий; 7 – реактор активатор вихідного шлаку;
- 8 – насос-дозатор; 9 – збірник сірчана кислота; 10 – насос центробіжний;
- 11 – дозатор ваговий стрічковий; 12 – каскад реакторів-адсорберів з мішалками;
- 13 – насос-дозатор; 14 – вузол прийому вихідних стоків; 15 – насос шламовий;
- 16 – відстійник-згущувач; 17 – розвантажувальний прилад;
- 18 – бункер використаного шлаку; 19 – живильник лопатевий.

Відвальний металургійний шлак з відвалу потрапляє до блоку підготовки та активації шлакового адсорбенту (А) початково на подрібнення, потім – на кислотну активацію. Кислотний реагент може використовуватись багаторазово

для активації нових порцій шлакового сорбенту, тому передбачено його повернення до резервуару. Після активації шлаковий сорбент направляють до адсорберів блоку адсорбційної очистки стічних вод (Б). Після закінчення циклу в кожному адсорбері очищена вода перекачується в наступний адсорбер. Суспензія шлаку, що залишилась потрапляє на розділення до блоку (В), який складається з відстійника та бункеру використаного шлаку. Очищені води зливаються разом та потрапляють на вихідне підприємство в технологічний цикл. Річний еколого-економічний ефект складає 45721 грн при економії на витраті води 67,9 % при добовому обсягу стічної води 30 м<sup>3</sup>.

Розвинуто прикладний напрям з використання металургійних шлаків як адсорбентів органічних забруднювачів промислових стічних вод. Ресурсозберігаючі розробки дозволяють одночасно вирішити екологічні проблеми підприємств різних галузей промисловості: підприємств, в технологічних процесах яких утворюються стічні води, що містять органічні сполуки різних класів, за рахунок ліквідації стоків; металургійних комбінатів – за рахунок утилізації шлаків. Забезпечено цикл оборотного водопостачання. Рекомендується еколого-економічна вигідна утилізація шлакових адсорбентів після сорбції у будівельній галузі як наповнювачів бетонів, асфальтобетонів чи шлакових щебенів. Згідно розрахунку класу небезпеки промислових відходів, шлак ПФНК після сорбції аніліну та фенолу відносять до III класу (помірно небезпечний).

## ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій вирішена актуальна задача сорбційної очистки промислових стічних вод при використанні металургійних шлаків як сорбентів шляхом об'єднання екологічних аспектів зменшення кількості стоків при створенні циклу оборотного водопостачання та утилізації металургійних шлаків при забезпеченні екологічної безпеки.

1. Обґрунтовані критерії екологічно безпечного використання металургійних шлаків ПФНК, НЗФ та «АрселорМіттал» у виробництві сорбентів. На підставі розробленої методики наукових досліджень сорбційних властивостей металургійних шлаків проведено дослідження та сформульовані принципи визначення хімічної та сорбційної активності сполук, що входять до складу металургійних шлаків. Показано варіювання елементного, оксидного та мінералогічного складів у фракціях металургійних шлаків. Визначена належність шлаків до I класу радіаційної небезпеки та до III класу небезпеки промислових відходів.

2. Визначені умови адсорбції вивченими шлаками на основі мінералу діопсиду органічних барвників, ароматичних сполук та ПАР при відсутності десорбції поглинених сорбатів. Виявлено режим кислотної активації шлаків. Встановлена кореляція між природою активуючого агенту та факторами, що

підвищують ефективність сорбційної очистки промислових стічних вод: числом адсорбованих центрів  $-OH$  та  $Si-OH$ , зарядом поверхні шлакових частинок та утворенням аморфних сполук. Визначена залежність кількісних показників адсорбції від рН розчину сорбатів. Встановлено інтервал рН рідкої фази для підвищення ефективності адсорбції.

3. Доведено, що для більшості вивчених органічних сполук мономолекулярна адсорбція шлаками має фізичну природу. Зміна порядку процесу сорбції у часі пов'язана з реалізацією двох механізмів: електростатичної взаємодії дисоційованих функціональних груп адсорбенту та іонів сорбату (другий порядок процесу), після повного зв'язування функціональних груп протікання на вільній поверхні шлаку переважного процесу – ван-дер-ваальсовської адсорбції (перший порядок). Доведено зміну порядку адсорбції у часі та в залежності від співвідношення «сорбат : адсорбент». Вперше підтверджена адсорбція АПАР шлаковим сорбентом кислотного характеру. Показано, що ефективність адсорбції ПАР підвищується в результаті утворення полімолекулярного шару асоціатів на поверхні шлакових частинок при адсорбції з розчинів широкого інтервалу концентрацій ПАР.

4. Розраховані рівняння, що кількісно описують адсорбцію: рівняння Фрейндліха в області низьких концентрацій сорбатів та рівняння Ленгмюра – за всією концентраційною областю розчинів сорбатів. Для прогнозування ефективності адсорбційної очистки промислових стічних вод шлаковими сорбентами у виробничих умовах розроблена та впроваджена методика розрахунку показників процесу в широких інтервалах його параметрів, заснована на достовірних рівняннях регресії.

5. Розроблені способи перехресно-ступінчатої та протиточно-ступінчатої адсорбційної очистки стічних вод від органічних забруднювачів шлаковим сорбентом на основі мінералу діопсиду. Доведена еколого-економічна доцільність адсорбційної очистки промислових стічних вод запропонованими методами із забезпеченням циклу оборотного водопостачання. Еколого-економічний ефект при технології адсорбційної очистки промислових стічних вод складає 45721 грн/рік при економії на витраті води 67,9 % при добовому утворенні на підприємстві 30 м<sup>3</sup> стічних вод.

6. Технічні розробки отримання шлакового адсорбенту шляхом хімічної активації та адсорбційної очистки стічних вод впроваджені у НВ ТОВ «МАТЕКО», на ТОВ НВП «Ноосфера» та використовуються в системі водопідготовки й водовідведення ТОВ «ПФК» (сmt. Побузьке) та на об'єкті «Водопостачання м. Бердянська з Каховського магістрального каналу», що дозволило отримати максимальний загальний природоохоронний економічний ефект у розмірі 39400 грн/рік.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.  
*Здобувачем обґрунтована доцільність використання металургійних шлаків в якості адсорбентів органічних забруднювачів промислових стічних вод.*
2. 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.  
*Здобувачем отримано експериментальні дані щодо сорбційних властивостей металургійних шлаків, оброблені результати експериментальних досліджень.*
3. 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.  
*Здобувачем виявлено варіювання елементного, оксидного, мінералогічного і радіонуклідного складу шлаків виробництва сплавів феронікелю.*
4. 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.  
*Здобувачем виконано лабораторні дослідження з хімічної активації поверхні шлакових частинок.*
5. 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.  
*Здобувачем виявлено збільшення величини адсорбції від кислотної активації поверхні шлакового адсорбенту.*
6. 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.  
*Здобувачем вивчено хімічний та мінералогічний склад шлаків виробництва феросплавів.*
7. 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.

8. 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 випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 36–45.  
*Здобувачем вивчені кінетичні характеристики процесу адсорбції органічних сполук шлаковими адсорбентами та зроблено кількісний опис процесу адсорбції.*
9. Хоботова Э. Б. Исследование сорбционных характеристик шлаков производства ферроникеля / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Збірник наукових праць Укр НДІЕП. – Харків: ВД «Райдер». – 2010. – Вип. XXXII. – С. 211–217.  
*Здобувачем виконано розрахунок величини адсорбції шлаку виробництва сплавів феронікелю.*
10. 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.  
*Здобувачем виявлено кореляцію між умовами активації шлаків та зміною природи поверхневих функціональних груп.*
11. 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.  
*Здобувачем виконано розрахунок ефективності вилучення органічних забруднювачів шлаковим адсорбентом.*
12. 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.  
*Здобувачем доведено практичну відсутність десорбції поглиненої речовини з поверхні шлакових частинок.*
13. Грайворонская И. В. Эколого-химическая оценка сорбционных свойств металлургических шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Экология и промышленность России. – 2012. – С. 31–35.  
*Здобувачем експериментально доведено відповідність металургійних шлаків критеріям, щодо сорбентів: відсутність токсичних елементів, наявність алюмосилікатів кальцію і магнію, аморфних речовин.*
14. Хоботова Э. Б. Сорбционные свойства металлургических шлаков / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 1. – С. 53–58.

*Здобувачем виконано дослідження щодо визначення оптимальних умов активації шлакового сорбенту.*

15. 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.

*Здобувачем виконано лабораторні дослідження щодо розрахунку величини адсорбції та ефективності адсорбції, визначено оптимальні умови протікання адсорбційного процесу.*

16. 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.

*Здобувачем вивчено природу функціональних поверхневих груп шлакових адсорбентів.*

17. 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.

*Здобувачем в лабораторних умовах проведено процес сорбції шлаковим адсорбентом ароматичних сполук з водних розчинів.*

18. 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.

19. Khobotova E. Sorptive features of FeNi alloy production slag / E. Khobotova, I. Grayvoronskaya // Nauka i Studia. – Przemysl, 2012. – № 7(52). – S. 45–53.

*Здобувачем визначено мінералогічний склад шлаку виробництва сплавів феронікелю, його хімічний та радіонуклідний склад, величину питомої ефективної активності, досліджено стан поверхні шлакових частинок.*

20. 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.

*Здобувачем розроблено спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку з високими показниками адсорбції.*

21. Пат. UA 82360, МПК В01D 15/02 (2006.01). Спосіб ступінчастої 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.

*Здобувачем розроблена схем адсорбційної ступінчастої очистки стічних вод від органічних забруднювачів із забезпеченням замкненості циклу водопостачання.*

22. Патент на винахід UA 105463, МПК С02F 1/28 (2006.01) В01D 15/02 (2006.01). Спосіб протиточно-ступінчастої адсорбційної очистки

стічних вод від поверхнево-активних речовин в області високих концентрацій / Е. Б. Хоботова, І. В. Грайворонська, В. І. Ларін, А. А. Воробйова; власник Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № а 2013 08285; заявл. 01.07.2013; опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.

*Здобувачем розраховано, що ефективність адсорбції ПАР підвищується в результаті утворення полімолекулярного шару асоціатів на поверхні шлакових частинок.*

23. Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 43986 на твір практичного характеру. Методика розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом / Грайворонська Інна Валерієвна, Колодяжний Володимир Максимович, Лісін Денис Олександрович, Хоботова Еліна Борисівна. – Дата реєстрації 28.05.2012.

*Здобувачем визначені кількісні показники та параметри протікання адсорбційного процесу, що дозволяють визначити оптимальні умови адсорбції органічних сполук.*

24. 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.

*Здобувачем розроблено методика визначення сорбційних властивостей металургійних шлаків, що дозволяє спрогнозувати перспективи використання шлаків у сорбційних технологіях очистки промислових стічних вод.*

25. 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.

*Здобувачем вивчено методи дослідження сорбційних властивостей металургійних шлаків.*

26. Грайворонская И. В. Зависимость сорбционных свойств ферросплавных шлаков от химического и минералогического состава / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // 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.

*Здобувачем визначено елементний склад зразків металургійних шлаків.*

27. 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.

*Здобувачем розраховано показники адсорбції металургійних шлаків: величину адсорбції та ефективність вилучення органічних забруднювачів із розчинів.*

28. 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.

*Здобувачем розраховано величину адсорбції металургійним шлаком ароматичних сполук із розчинів.*

29. Грайворонская И. В. Metallurgicheskie shlaki kak sorbenty / 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.

*Здобувачем розраховано режими оптимальної хімічної активації металургійних шлаків.*

30. 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.

31. 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.

*Здобувачем в лабораторних умовах визначено залежність величини адсорбції феронікелевого шлаку від температури.*

32. 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.

33. 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-практ. конф. Ч. 1. – Белгород, 15–18 ноября 2011. – С. 32–35.

*Здобувачем в ході експерименту доведено відсутність десорбції органічних барвників із металургійних шлаків після проведення сорбції.*

34. 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.

*Здобувачем в лабораторних умовах розраховано зміну величини адсорбції металургійного шлаку в залежності від кислотності розчину сорбату.*

35. 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.

*Здобувачем обґрунтовано доцільність використання металургійних шлаків в якості сорбентів органічних сполук.*

36. 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.

*Здобувачем досліджено сорбційні властивості металургійних шлаків з метою використання їх в якості адсорбентів органічних речовин.*

37. 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.

*Здобувачем розраховано зниження концентрації суміші ароматичних сполук в процесі адсорбційної очистки шлаковим сорбентом.*

38. 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.

*Здобувачем розраховано адсорбційну активність шлакового сорбенту по відношенню до АПАР, що трунтується на дисперсній взаємодії.*

39. 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 agriculture sciences, Earth sciences. – London, 13–18 July, 2012. – P. 80–84.

*Здобувачем визначено можливість використання металургійних шлаків при сорбційній обробці вод в технологічних циклах.*

40. 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

Международ. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов. (27–28 марта 2013 г., г. Харьков). ГП «УкрНТУ Энергосталь». – Х.: НТМТ, 2013. – С. 448–453.

*Здобувачем визначено кінетичні характеристики та виведені рівняння процесу адсорбції органічних сполук шлаковим сорбентом.*

## АНОТАЦІЯ

**Грайворонська І. В. – Забезпечення екологічної безпеки при використанні металургійних шлаків в сорбційних технологіях очистки вод. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, м. Суми, 2014.

Дисертація присвячена вирішенню проблеми адсорбційної очистки промислових стічних вод від органічних сполук та виявленню ресурсної цінності металургійних шлаків з метою їх екологічно безпечного використання у виробництві сорбентів.

Визначено елементний, оксидний, мінералогічний і радіонуклідний склад металургійних шлаків. Встановлено клас радіаційної небезпеки досліджених шлаків. Теоретично і експериментально обґрунтовано принципи визначення сорбційної активності металургійних шлаків. Визначено умови хімічної активації шлаку, природу функціональних груп, заряд і морфологічні особливості поверхні частинок сорбенту. Встановлено залежності кількісних показників адсорбції від параметрів процесу, які мають значення для використання шлакових сорбентів у виробничих умовах. Визначені механізм, кінетичні характеристики і виведені рівняння адсорбції. Доведено відсутність десорбції поглинених речовин. Представлено ресурсозберігаючі розробки, що дозволяють розширити сировинну базу для виробництва сорбентів, поліпшити екологічну ситуацію регіонів за рахунок запобігання скиду промислових стічних вод при впровадженні систем оборотного водопостачання підприємств.

**Ключові слова:** металургійний шлак, хімічна активація, сорбент, адсорбція, органічні сполуки, стічні води, очистка вод.

## АННОТАЦИЯ

**Грайворонская И. В. – Обеспечение экологической безопасности при использовании металлургических шлаков в сорбционных технологиях очистки вод. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Сумской

государственный университет Министерства образования и науки Украины, г. Сумы, 2014.

Диссертация посвящена решению проблемы адсорбционной очистки промышленных сточных вод от органических соединений и выявлению ресурсной ценности металлургических шлаков с целью их экологически безопасного использования в производстве сорбентов.

Усовершенствован единый подход к исследованию сорбционных свойств металлургических шлаков, что позволяет наиболее эффективно и полно определить их адсорбционные характеристики, дать прогноз перспективам использования шлаков в сорбционных технологиях очистки промышленных сточных вод. В качестве шлаковых сорбентов использованы металлургические шлаки предприятий Украины.

С помощью рентгенофазового анализа определена природа минералов шлаков, показано, что основным минералом является диопсид, подтверждено наличие аморфного состояния веществ. Выявлены гранулометрические фракции шлаков с повышенным содержанием алюмосиликатов кальция и магния, проявляющие адсорбционную активность. Химический анализ показал незначительное содержание в металлургических шлаках тяжелых металлов: Cu, Ti, Mn, Fe, что не представляет опасности при дальнейшей утилизации. Определены удельные поверхности шлаковых сорбентов. Гамма-спектрометрическим анализом доказано соответствие металлургических шлаков I классу радиационной опасности, определяющее отсутствие ограничений при использовании шлаков в качестве сорбентов.

Показано, что кислотная и щелочная активация шлака могут использоваться в различных режимах сорбции органических соединений. При кислотной активации шлака достигается максимальное травление и разрыхление его поверхности, увеличивается количество силанольных групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , диссоциация которых определяет отрицательный заряд поверхности шлаковых частиц. Доказано практическое отсутствие десорбции поглощенных веществ.

На основании кинетических характеристик адсорбции органических соединений 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). Доказано, что адсорбция органических соединений различной природы шлаковыми сорбентами является мономолекулярной, активированной специфической, вызванной дисперсионными взаимодействиями адсорбента и сорбата. Адсорбция органических соединений шлаковыми сорбентами количественно описана с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

Для математического описания процесса адсорбции шлаком на основе минерала диопсида органического красителя МС использован пакет прикладных программ MATLAB и его подсистемы Toolbox в применении к экспериментальным данным по адсорбции при варьировании экспериментальных условий: соотношения «МС : шлак», времени и рН растворов МС. Получены уравнения регрессии зависимостей величины и эффективности адсорбции от двух экспериментальных факторов одновременно.

Разработан способ получения шлакового адсорбента на основе минерала диопсида. Способ обеспечивает повышение величины адсорбции за счет химической активации поверхности шлаковых частиц и увеличение эффективности очистки промышленных сточных вод от органических соединений. Разработан способ противоточно-ступенчатой периодического действия адсорбционной очистки сточных вод от ПАВ в области высоких концентраций с использованием шлакового сорбента. Обоснован способ перекрестно-ступенчатой адсорбционной очистки сточных вод от органических соединений. 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 %. Ресурсосберегающие разработки позволяют решить экологические проблемы предприятий, в технологических процессах которых образуются сточные воды, содержащие органические соединения различных классов, – за счет ликвидации стоков и обеспечения цикла оборотного водоснабжения.

**Ключевые слова:** металлургический шлак, химическая активация, сорбент, адсорбция, органические соединения, сточные воды, очистка вод.

## ABSTRACT

**Grayvoronskaya I. V. – Providing of ecological safety by the use of metallurgical slags in the water purification sorption technologies. – Manuscript.**

Thesis for Candidate's Degree in Technical Science: specialty 21.06.01 – Ecological Safety. – Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2014.

This thesis is dedicated to a solution of problems of identifying of industrial wastes resource value for environmentally safe utilization in production of organic compounds sorbents for wastewater treatment.

The elemental, oxide, mineralogical and radionuclide composition of metallurgical slags is determined. The class of radiation danger of researched industrial waste is carried out. The principles of metallurgical slag fractions sorption activity determination are substantiated theoretically and experimentally. Conditions of chemical activation of slag, type of functional groups, charge and morphological characteristics of sorbent's surface are defined. The dependences of quantitative indicators from adsorption process parameters which have the implication for slag

sorbents utilization in production environment are determined. The mechanism and kinetic properties are determined and adsorption equations are derived. The absence of desorption of absorbed substances is proved. The designs with resource saving effect which allow both to extend the raw materials base for the production of sorbents and to improve the environmental situation of the region through the prevention of dumping at the introduction of water recycling enterprises are presented.

**Keywords:** metallurgical slag, chemical activation, sorbent, adsorption, organic compounds, waste water, water purification.