

***Харьковский национальный автомобильно-дорожный
университет***

**ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ШЛАКОМ ОТ ВЛИЯНИЯ
КИСЛОТНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В.

Харьков, 2012

Цель работы – изучение процессов сорбции металлургическим шлаком Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК) производства сплава FeNi органических красителей в зависимости от кислотности жидкой фазы.

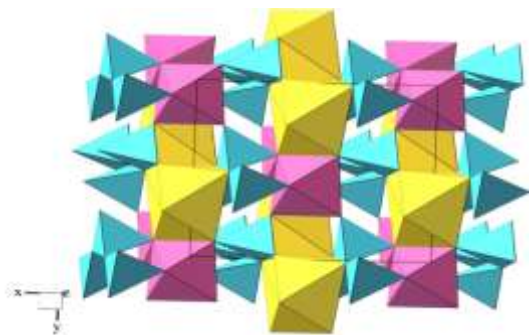
Задачи исследования

- определение элементного химического, минералогического и радионуклидного состава шлака
- изучение кинетических характеристик процесса сорбции органических соединений шлаковым сорбентом и количественное описание процесса сорбции
- оптимизация условий активации шлака с увеличением скорости сорбции, статической обменной емкости шлака и модифицированием поверхности шлака
- определение оптимального интервала pH при сорбции шлаком органических красителей

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

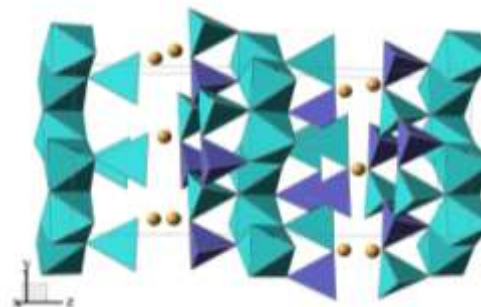
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	ВЫЯВЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ ШЛАКА И ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	ВЫЯВЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ШЛАКА И СОСТАВА АМОРФНОЙ КОМПОНЕНТЫ
ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И ОКСИДНОГО СОСТАВА ШЛАКА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ИХ ЧАСТИЦ
ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВА ШЛАКА И ЭФФЕКТИВНОЙ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ	ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОИОНОВ
ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ	РАСЧЕТ ДОЛИ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ШЛАКА И РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОРБЦИИ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ



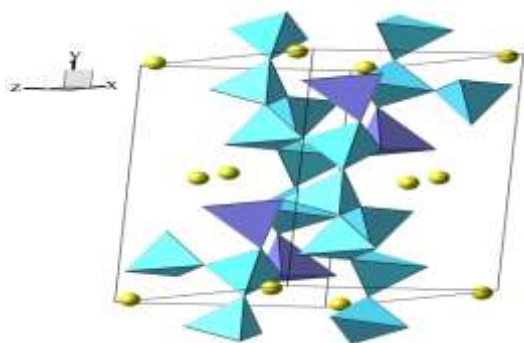
Диопсид

(моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a=9,75$; $b=8,926$; $c=5,251$ Е; $\beta=105,9^\circ$)



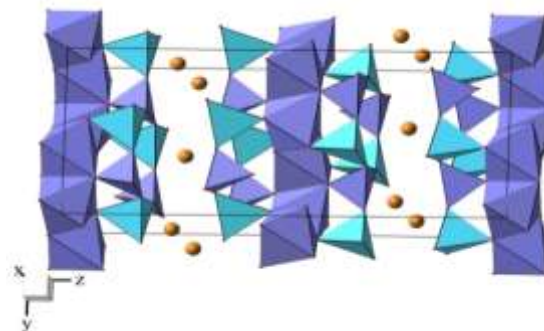
Маргарит

(моноклинный, пр. гр. Cc ; $a=5,108$; $b=8,844$; $c=19,156$; $\alpha=90$; $\beta=95,48$; $\gamma=90^\circ$)



Альбит

(триклинный, пр. гр. $C-1$; $a=8,137$; $b=116,605$; $c=7,157$ Е; $\alpha=94,245$; $\beta=87,809^\circ$). Координационные полиэдры натрия не показаны



Иллит

(моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a=5,223$; $b=9,018$; $c=20,143$ Е; $\beta=95,66^\circ$). Синим цветом показаны координационные полиэдры алюминия, бирюзовым - кремниевые тетраэдры. Координационные многогранники калия не показаны

РЕЗУЛЬТАТЫ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФРАКЦИЙ ШЛАКА

Фракции шлака производства сплава FeNi, мм	C _i , Бк/кг			C _{сум.} , Бк/кг	C _{эф.} , Бк/кг
	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th		
<2,5	112,0	63,0	36,3	211,0	120,0
10-20	84,3	53,1	44,5	182,0	119,0
>40	67,3	61,8	37,0	166,0	116,0

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

I класс радиационной опасности $C_{эф.} \leq 370 \text{ Бк/кг}$

Влияние шлака ПФНК производства ферроникеля
(минерал диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) на ионный состав воды

Ионы	Массовая концентрация, мг/дм ³			
	Контрольный образец	Вода после выдержки шлака	ГОСТ	СанПиН (ПДК)
Cl^-	23,6	18,7	350	250(350)
SO_4^{2-}	58,2	45,3	500	250-500
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.	10-80
Sr^{2+}	< 0,5	< 0,5	7,0	не норм.
Ca^{2+}	3,5	13,8	не норм.	не норм.
SiO_3^{2-}	0,135	2,93	не норм.	не норм.
pH	6,65	8,15	-	-

Изменение сорбционной емкости шлака ПФНК при кислотной и щелочной активации; сорбат – метиленовый синий (МС)

Предварительное вымачивание в растворе	t °С	Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³	Эффективность извлечения МС из раствора, %	COE шлака, мг/г
1 М HCl	20	0,0028	72	0,144
1 М HNO ₃	20	0,0028	72	0,144
0,5 М H ₂ SO ₄	20	0,0023	77	0,154
0,25 М H ₂ SO ₄	20	0,0031	69	0,138
0,125 М H ₂ SO ₄	20	0,0032	68	0,136
0,05 М H ₂ SO ₄	20	0,0033	67	0,134
0,025 М H ₂ SO ₄	20	0,0038	62	0,124
0,005 М H ₂ SO ₄	20	0,0039	61	0,122
0,5 М H ₂ SO ₄	40	0,0049	51	0,102
0,5 М H ₂ SO ₄	50	0,0061	39	0,078
0,5 М H ₂ SO ₄	60	0,006	40	0,08
0,5 М H 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

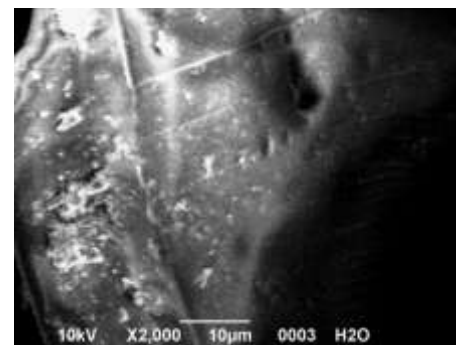
$$COE = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{мг/г,}$$

где C_1 и C_2 – соответственно концентрации сорбата МС до и после сорбции;
 V – объем раствора;
 m – масса сорбента.

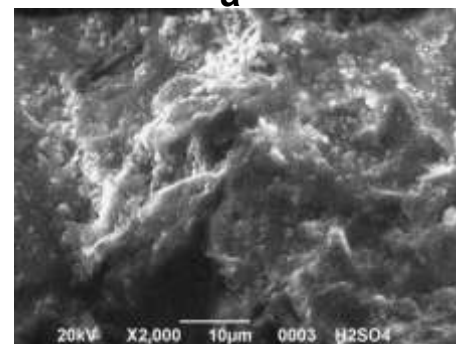
Оксидный состав шлака ПФНК при разных видах

химической активации

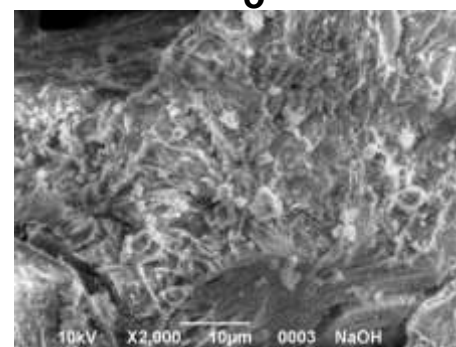
Оксид	Массовая доля оксидов элементов в образцах шлака (%) при активации		
	водой	0,5 M H ₂ SO ₄	1 M NaOH
Al ₂ O ₃	5,36	5,39	6,0
SiO ₂	29,57	30,96	20,07
CaO	25,58	26,2	26,23
SO ₃	0,4	2,5	0,4
Cr ₂ O ₃	1,83	1,94	1,94
MnO	1,20	0,89	1,45
FeO	31,4	26,42	29,53
CuO	1,45	2,91	2,10
TiO ₂	0,84	0,90	0,97
MgO	1,51	1,21	1,36
Na ₂ O	-	0,05	0,07
K ₂ O	0,82	0,63	0,89
-	-	-	-



а



б



в

Микрофотографии поверхности шлака ПФНК при его активации: а – водой; б – 0,5 M H₂SO₄; в – 1 M NaOH; X2000

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Волновое число ν , см^{-1}

Функциональные группы

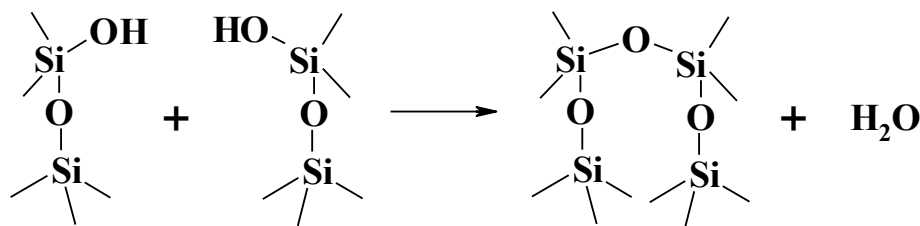
1063

Силоксановые группы Si–O–Si

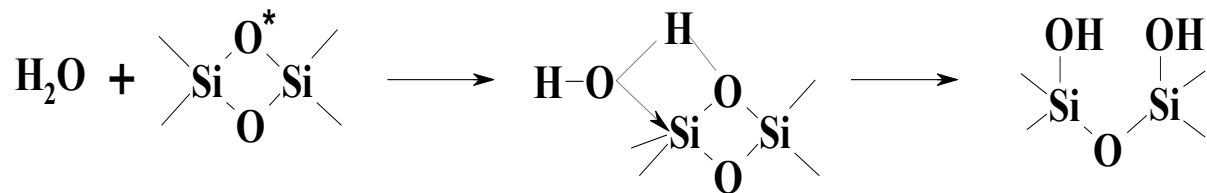
3430

Силанольные группы Si–OH

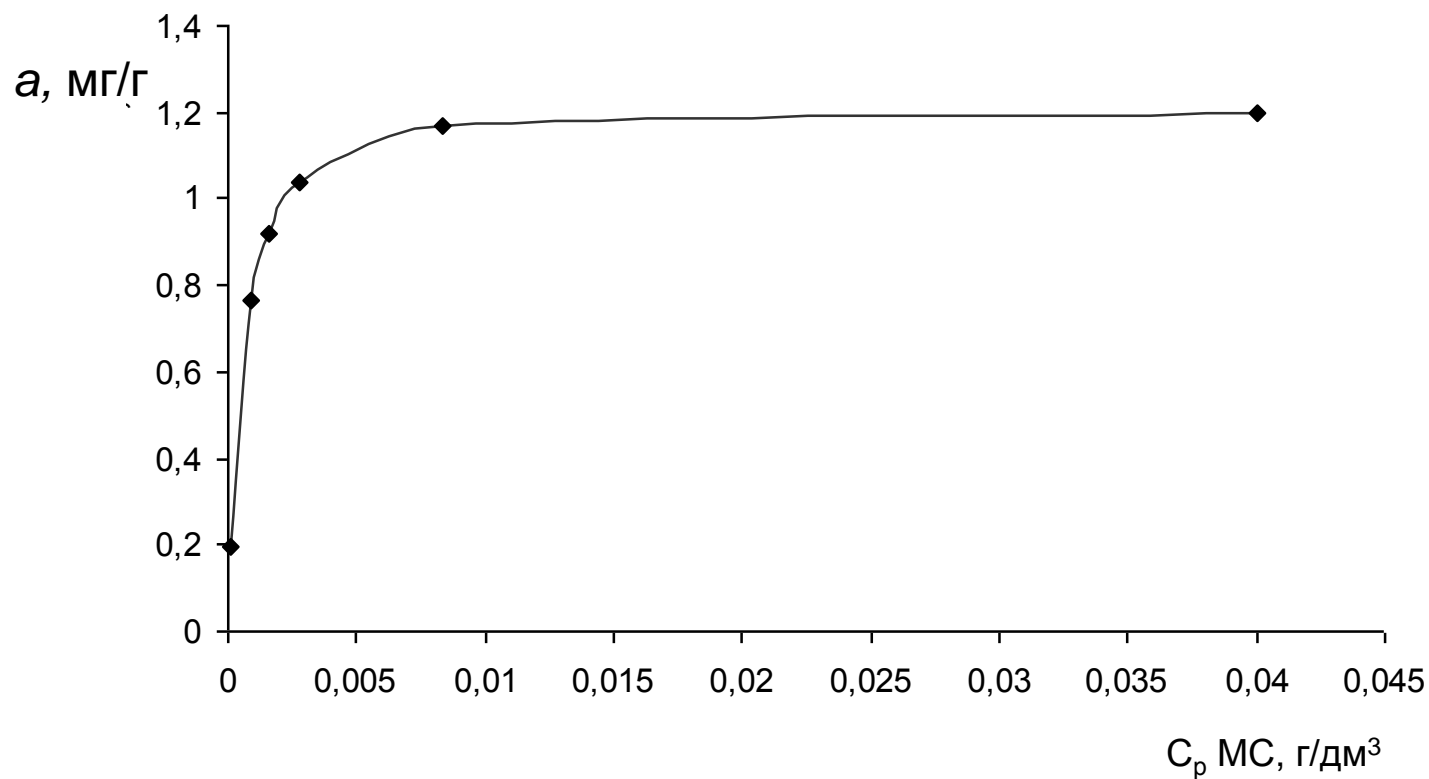
Дегидроксилирование



Регидроксилирование



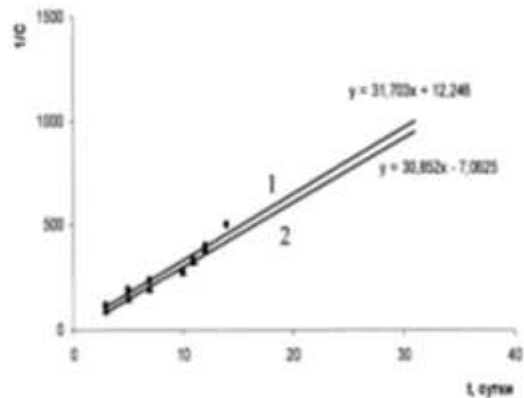
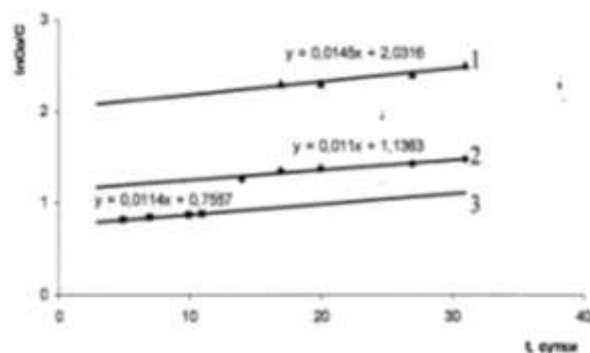
Изотерма сорбции МС шлаковым сорбентом на основе диопсида



a – величина адсорбции

Кинетические характеристики сорбции МС диопсидовым шлаком

Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения: первого и второго порядка процесса в период насыщения сорбента при соотношениях «МС : шлак»: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33



Уравнение Ленгмюра

$$A = A_{\text{пред}} \frac{KC}{KC + 1}$$

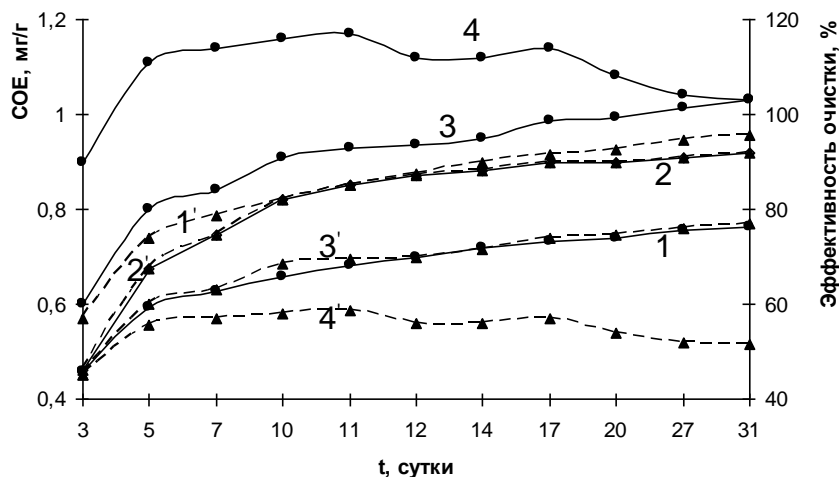
$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Изобарно-изотермический потенциал процесса

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R298},$$

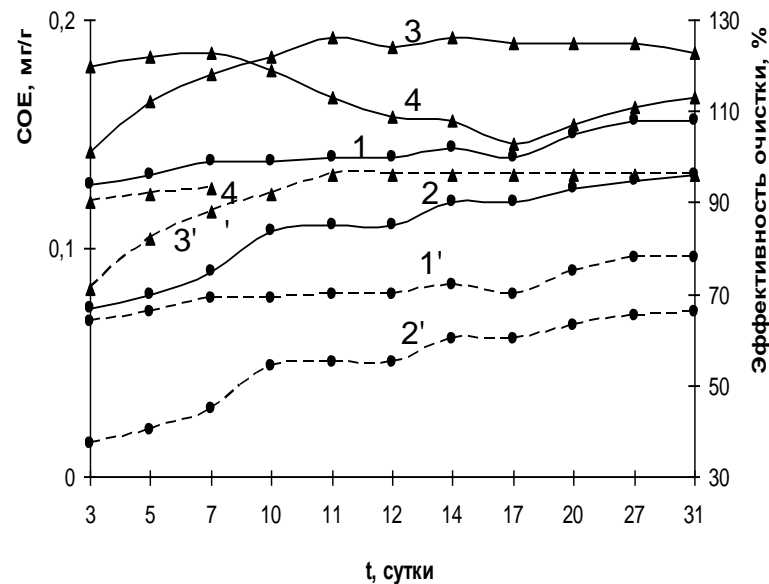
$$\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,31 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

Временные зависимости СОЕ (1-4) и эффективности очистки вод (1'-4')



а

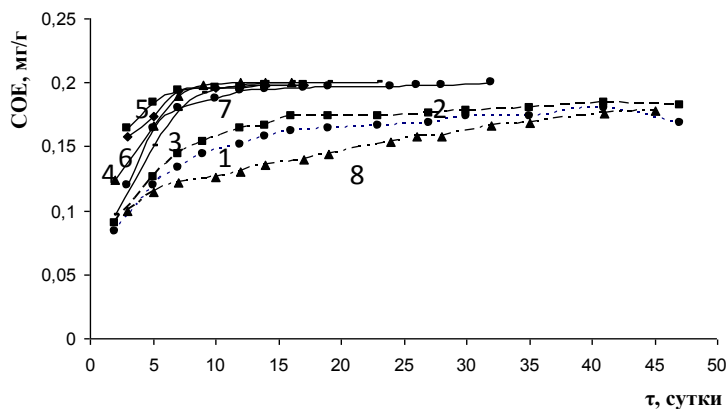
от МС при соотношениях
«МС : шлак», мг/г: 1 – 0,8;
2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0



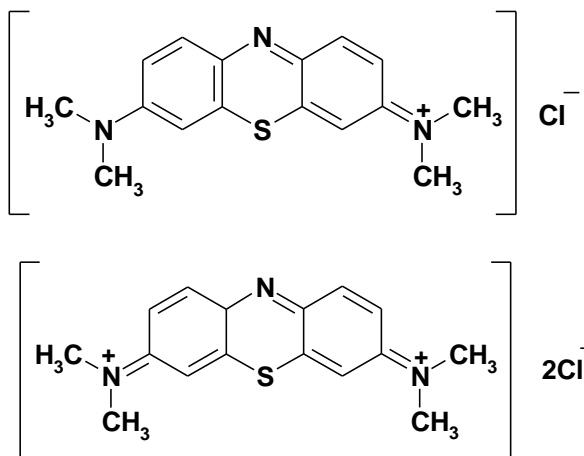
б

от 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 1Н H₂SO₄ (1, 3) и 1Н NaOH
(2, 4)

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС СОРБЦИИ



**Изменение во времени СОЕ при сорбции
МС шлаковым сорбентом из растворов с
рН:**
1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4;
5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4



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



(11) 65734

(19) UA

(51) МПК

B01J 20/10 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2011 07071**

(22) Дата подання заявки: **06.06.2011**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **12.12.2011**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **12.12.2011, Бюл. № 23**

(72) Винахідники:
**Хоботова Єліна Борисівна, UA,
 Грайворонська Інна Валерівна, UA,
 Даценко Віта Василівна, UA,
 Марченко Ірина Сергіївна, UA**

(73) Власники:
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
 вул. Петровського, 25, м. Харків, 61002, UA,
 Хоботова Єліна Борисівна, вул. Академіка Паєлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61148, UA,
 Грайворонська Інна Валерівна, вул. Садовий проїзд, 20, кв. 64, м. Харків, 61100, UA,
 Даценко Віта Василівна, вул. Скорохода, 24, кв. 11, м. Харків, 61093, UA,
 Марченко Ірина Сергіївна, вул. Корчагінців, 23, кв. 398, м. Харків, 61176, UA**

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ МЕТАЛУРГІЙНОГО ШЛАКУ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку та підвищення його сорбційної ємності, який включає подрібнення шлаку, його хімічну активацію з наступною промивкою водою та висушуванням, який відрізняється тим, що визначають процент домішки шлаку, подрібнюють його до розміру 1,2-2 мм, а хімічну активацію шлаку проводять при 20 С 0,5 М розчином сульфатної кислоти протягом 20-24 годин з послідовною дворазовою промивкою дистильованою водою, причому висушування ведуть природним шляхом протягом 8-12 годин.



Затверджую
Директор ТОВ НВП «Ноосфера»
О.М. Сотников
15 вересня 2011 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

«15» вересня 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 «8» жовтня 2011 р. по «15» вересня 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 отримувався за допомогою хімічної активації поверхні шлакових часток. Основний мінерал шлаку діоксид 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 враховувалося 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 діоксидового шлаку:

кристалічний 42,9-50,6 % (середнє 47 %);
аморфний 49,4-57 % (середнє 53 %).

Статичну обмінну ємність (СОЕ) 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 складає близько 3 %. Шлак не впливає на якість, властивості та хімічний склад води (таблиця 2).

Сорбент на основі діоксидного шлаку задовольняв вимогам ГОСТ 2874-82 «Вода питъевая. 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».

Таблиця 2 – Вплив шлаку на іонний склад води

Іони	Масова концентрація, мг/дм ³			
	Контрольний зразок	Вода після витримки шлаку	ГОСТ	СанПіН (ГДК)
Cl ⁻	23,6	18,7	350	250(350)
SO ₄ ²⁻	58,2	45,3	500	250-500
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.	10-80
Sr ²⁺	< 0,5	< 0,5	7,0	не норм.
Ca ²⁺	3,5	13,8	не норм.	не норм.
SiO ₃ ²⁻	0,135	2,93	не норм.	не норм.
pH	6,65	8,15	-	-

Результат впровадження. Розширення сировинної бази сорбентів для технологій очистки стічних вод, а також покращення екологічної ситуації регіонів розміщення багатотоннажних шлакових відходів внаслідок їх використання та подальшої утилізації.

Характеристика масштабів впровадження. Серійне.

Об'єм впровадження 40 т.

Від Харківського національного
автомобільно-дорожнього університету

Зав. кафедрою хімії
д-р хім. н., проф. Хоботова Е.Б.
Аспірант Грайворонська І.В.

Від ТОВ «Ноосфера»

С.ф.с.
С.Г. Єлаков

Виконавець

Марченко І.С.

ВЫВОДЫ

- **Определен химический элементный, оксидный, минералогический и радионуклидный состав шлака ПФНК. Доказана принадлежность шлака к I классу радиационной опасности.**
- **Механизм сорбции органических красителей за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака подтвержден высоким содержанием диоксида в аморфном состоянии.**
- **Диоксидовый шлак возможно использовать как сорбент для органических соединений на уровне низких концентраций.**
- **Подобраны режимы химической активации шлака в зависимости от природы сорбата.**
- **Определена величина адсорбции (a) шлака по отношению к МС в статических условиях. Высокие значения статической обменной емкости и эффективности сорбции МС и наибольшая скорость их увеличения во времени отмечена при соотношении «МС : шлак» = 1 мг/г. Доказано практическое отсутствие десорбции из шлака МС.**
- **Определен оптимальный интервал рН сорбции МС шлаковым сорбентом.**
- **Применение адсорбции для очистки сточных вод от органических красителей является экономически целесообразным, чему отвечают высокие показатели адсорбционного метода: соотношение объемов очищенной воды и отработанного адсорбента и доза адсорбента на объем очищаемой воды.**