

УДК 504:669.181.28:543.544.942.2

## ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ В СОРБЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИСТКИ ВОД ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ

Василенко І.В., магістр, Грайворонська І.В., доцент

*(Харківський національний автомобільно-дорожній університет)*

Сучасна екологічна ситуація характеризується високим антропогенним навантаженням на природні ресурси. Актуальним є комплексне використання та підвищення ступеня утилізації промислових відходів, які можуть служити заміниками технічних матеріалів та продуктів [1]. До перспективних, ресурсно-цінних відходів відносяться металургійні шлаки.

**Актуальність роботи** полягає в поліпшенні екологічної ситуації промислових регіонів за рахунок вторинного використання промислових відходів. Екологічна безпека забезпечується запобіганням скидання стічних вод, впровадженням систем оборотного водоспоживання, частковою ліквідацією відвалів металургійних шлаків при їх використанні в якості сорбційного матеріалу і подальшою утилізацією відпрацьованих шлакових сорбентів в дорожній галузі.

**Об'єкт дослідження** - адсорбція шлаками Побузького феронікелевого комбінату (ПФНК), Нікопольського заводу феросплавів (НЗФ) і «АрселорМіттал Кривий Ріг» органічних забруднювачів питних і стічних вод для забезпечення екологічної безпеки.

**Метою роботи** була мінімізація накопичення промислових відходів і стічних вод шляхом екологічно безпечного використання металургійних шлаків як техногенної сировини в технологіях сорбційної очистки питних і стічних вод.

**Завдання дослідження:** визначення елементного хімічного, мінералогічного та радіонуклідного складів шлаків і зміни морфології поверхні частинок в різних умовах; виявлення кореляції між умовами активації шлаків і зміною природи поверхневих функціональних груп; вивчення кінетичних характеристик процесу адсорбції органічних забруднювачів і кількісний опис процесу, дослідження процесів десорбції сорбатів зі шлаків; розробка схем замкнутого водоспоживання при використанні сорбційної очистки шлаковими адсорбентами.

Дослідження проведені з використанням експериментальних методів: рентгенофазового, петрографічного, гамма-спектрометричного, електронно-зондового мікроаналізу, спектрофотометричного, капілярного електрофорезу, ІЧ-спектрофотометрії, хроматографічного, флуориметричного, загального вуглецю і розрахункових методів.

Рентгенофазовим аналізом в складі шлаку ПФНК виявлений мінерал діопсид [2]. Шарувата структура діопсиду може призводити до прояву ним сорбційних властивостей. Зразок, оброблений водою протягом місяця, крім діопсиду містить кварц, маргарит, альбіт, ілліт. У складі шлаку НЗФ крім

мінералу діопсиду був виявлений мінерал - титаніт. Основними мінералами шлаку «АрселорМіттал» є ранкініт, окерманіт і геленіт.

Для підтвердження механізму сорбції за рахунок поверхневого поглинання сорбатів аморфною фазою розраховано її вміст у шлаку. Показано, що шлак наполовину складається з діопсиду в аморфному стані, що підвищує сорбційну активність його поверхні.

За допомогою растрової електронної мікроскопії доведено присутність склофази і рідкісних пір на поверхні шлаків ПФНК і НЗФ [2]. Поверхня шлаку «АрселорМіттал» більш розпушена. Згідно стану поверхневого шару всі шлаки є хорошими адсорбентами, що мають численні мікроскопічні виступи і поглиблення.

Одним з факторів небезпеки є радіоактивність матеріалу, так як шлаки концентрують в собі природні радіонукліди. Гамма-спектрометричним методом визначено 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 [3]. Таким чином, шлаки можуть використовуватися в якості технічних матеріалів: будівельних матеріалів і сорбентів.

В якості сорбатів досліджені органічні сполуки: метиленовий синій (МС), метилвіолет (МВ), Конго Червоний (КЧ), фенол, *n*-нітрофенол, анілін, *n*-нітроанілін та поверхнево-активні речовини (ПАР).

Вивчено різні види хімічної активації шлаку, з яких найбільш ефективна кислотна. Найвища величина адсорбції і ефективність вилучення сорбату з розчину досягаються при попередній обробці шлаку в 0,5 М розчині сірчаної кислоти при температурі 20 °С [4]. При кислотній активації шлаку досягається максимальне травлення і розпушення його поверхні. Методом ІЧ-спектрофотометрії показано, що хімічна активація змінює природу і кількість функціональних груп шлаку. Вихідний шлак характеризується смугами поглинання силосанової ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), силанольної ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) груп та молекул води. При спіканні шлаку протікає термічне дегідроксилювання. Кислотна активація викликає регідроксилювання з підвищенням інтенсивності піку поглинання силанольних груп. Дисоціація силанольних груп визначає негативний заряд поверхні шлакових частинок [4]. Методом макроелектрофорезу суспензій шлаків визначені електрокінетичні потенціали їх частинок: 11,7-22,2 мВ.

Практичне використання шлакових сорбентів дозволяється за відсутності вимивання з них власних компонентів і поглинених сорбатів. Підлогування води після витримки шлаку протягом 1 місяця пояснюється гідролізом силікат-іонів. Перевищення норм за катіонами і аніонами не спостерігається, крім катіона  $\text{Ba}^{2+}$ , після витримки шлаку НЗФ. Отже, даний шлак неможливо рекомендувати в якості сорбенту для очистки питних вод, але можливо його використання для обробки стічних вод. Доведено відсутність десорбції поглинених сорбатів з поверхні шлаків [4].

Розрахунково-графічним методом визначено зміну порядку процесу сорбції з другого (початковий період) на перший. Чим більше відношення «сорбат: шлак», тим раніше в часі відбувається зміна порядку реакції.

Відсутність ступеневого характеру ізотерм адсорбції говорить про наявність сорбційних центрів з однаковою активністю. Випукла форма ізотерм свідчить про протікання сорбції по одному механізму з утворенням мономолекулярного шару сорбату. В інтервалі низьких концентрацій сорбату адсорбція шлаковими частинками описується рівняннями Фрейндліха. Адсорбцію за всією концентраційною областю МС можна описати рівняннями Ленгмюра. Константи рівноваги адсорбції  $K$  прямо корелюють зі спорідненістю сорбату до адсорбентів. Згідно їх величинам розраховані ізобарно-ізотермічні потенціали адсорбції [4].

Ефективність адсорбції шлаком вивчена в залежності від параметрів процесу. Доцільно співвідношення «МС : шлак» = 1 мг/г, при якому в початковий інтервал ємність і ефективність очистки наростають з великою швидкістю. Для КЧ сорбційні характеристики активованого кислотою діопсиду вище, ніж активованого лугом. Для сорбції МВ характерні високі показники сорбції на шлаку, активованому лугом, в початковий період, проте, через 7 діб сорбат десорбується. Таким чином, природа сорбату визначає вибір оптимального виду хімічної активації шлаків [4].

Кислотність розчинів впливає на ефективність адсорбції МС: з дуже кислих і лужних розчинів адсорбція менш інтенсивна, ніж з нейтральних середовищ. В інтервалі рН 4,8-10,4 досягається практично повне вилучення МС з розчинів. У кислому середовищі на поверхні шлаку утворюється гелеподібний шар кремніевої кислоти з високими сорбційними властивостями. У дуже кислих розчинах зменшується дисоціація силанольних груп і негативний заряд поверхні шлаку, тому менш поглинаються органічні катіони. При рН > 10 пригнічується гідроліз силікатів, і руйнується гелеподібний силікатний шар [4].

Вивчено адсорбцію низькомолекулярних ароматичних сполук - поширених забруднювачів стічних вод. Однією з причин адсорбції плоских ароматичних молекул на гідроксильованій поверхні кремнеземів є водневі зв'язки  $\pi$ -електронів бензольного кільця з поверхневими силанольними групами.

Розроблено спосіб перехресно-ступінчастої адсорбційної очистки стічних вод із забезпеченням замкнутості циклу оборотного водоспоживання. Шлак надходить в блок підготовки і активації адсорбенту, потім - в адсорбер блоку адсорбційної очистки стічних вод. Суспензія шлаку, що залишилася надходить у відстійники. Очищені води зливаються разом і надходять в вихідний технологічний процес. Цикл оборотного водоспоживання замкнувся. Для очищення стічних вод від ПАР на рівні високих концентрацій розроблена раціональна протиточно-ступінчаста адсорбційна схема очистки стічних вод від органічних забруднень із забезпеченням замкнутості циклу оборотного водоспоживання. При зустрічному пересуванні води, що очищається і шлакового сорбенту в каскаді з трьох адсорберів з відстійниками доза адсорбенту повністю насичується ПАР. Свіжа порція шлаку надходить тільки в кінцевий адсорбер. Перевагами даного способу є висока економіко-екологічна ефективність, можливість очистки стічних вод від ПАР на рівні високих початкових концентрацій, зменшення витрат сорбенту у порівнянні з перехресно-ступінчастою схемою очистки при однаковій кількості ступенів.

**Висновки:** визначені умови сорбції мінералами в складі металургійних шлаків органічних сполук, оптимізовано режим кислотної активації шлаків; доведена фізична природа мономолекулярної сорбції вивчених органічних сполук; розроблені способи перехресно- і протиточно-ступінчастої адсорбційної очистки стічних вод від органічних забруднень із забезпеченням замкнутості циклів водоспоживання.

**Список літератури:**

1. Болдырев А. С. Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А. С. Болдырев, В. И. Добужинский, Я. А. // Рекитар. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
2. 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.
3. 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.
4. Хоботова Э. Б. Обеспечение экологической безопасности при использовании металлургических шлаков в качестве сорбентов в технологиях очистки вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Монография. – Х.: ХНАДУ, 2013. – 204 с.